

# Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 2

Ergänzungsband

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. J. Crane, *Chemische Nomenklatur*. Allg. kurze Diskussion über Entw. u. Bedeutung der chem. Nomenklatur. (Chem. Engng. News 26. 158—59. 19/1. 1948. Columbus, O., Univ.) SCHICKE. 10

H. S. Nutting, *Bericht des Nomenklaturkomitees der organischen Abteilung*. Zusammensetzung u. Arbeitsweise des 1946 gegründeten Komitees. (Chem. Engng. News 26. 159—60. 19/1. 1948. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) SCHICKE. 10

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

W. H. Ramsey, *Über die Schwingersche Kernkräfteletheorie*. Vf. weist nach, daß die SCHWINGERSCHE Theorie das Quadrupolmoment des Deuterons u. die Proton-Proton-Streuung nicht einwandfrei zu deuten vermag. (Proc. phys. Soc. 61. 297—99. 1/10. 1948. Manchester, Univ.) KIRSCHSTEIN. 80

G. Breit und G. E. Brown, *Wirkung der Kernbewegung auf die Feinstruktur von Wasserstoff*. (Vgl: C. 1950. II. 853.) Das Problem wird unter dem Gesichtspunkt einer HAMILTON-Funktion für zwei geladene Teilchen betrachtet. Die Arbeit unterscheidet sich von der von BECHERT u. MEIXNER (Ann. Physique 22. [1935.] 525) dadurch, daß die Energie des DIRACSchen Elektrons auf ein Zentralfeld bezogen wird. Die Lsg. wird in einer achtkomponentigen Näherung der sechzehnkomponentigen Wellenfunktion gegeben. Das Ergebnis ist für prakt. Zwecke das gleiche wie dasjenige von DARWIN für das vorquantenmechan. Problem u. dasjenige von BECHERT u. MEIXNER für die vierkomponentige Näherung. Die Energieformel wird durch die ursprüngliche durch die reduzierte M. bewirkte BOHRsche Korrektur für den Kernwert u. somit durch einen Ausdruck beeinflusst, der unabhängig von der speziellen Feinstrukturkomponente ist u. nur von der Hauptquantenzahl abhängt. (Physic. Rev. [2.] 74. 1278—84. 15/11. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) WEISS. 80

L. E. Smith jr., *Positiver Temperaturkoeffizient der weichen Komponente der kosmischen Strahlung*. Die Auswertung von Höhenstrahlenunters. liefert für die weiche Komponente ( $1/2$ — $10^{1/2}$  cm Pb) einen positiven Temperaturkoeff. von 0,14%/°C. Da die weiche Komponente zu 58% aus Elektronen des Mesonenzerfalls, zu 25% aus Elektronen durch Zusammenstöße und zu 17% aus langsamen Mesonen besteht, so wäre eine gewisse Übereinstimmung der Koeff. (Druck- u. Temperaturabhängigkeit) der weichen Komponente mit der Theorie für die Koeff. der durch Mesonenzerfall erzeugten Elektronenschauer zu erwarten. Vf. stellt den Zusammenhang her. (Physic. Rev. [2.] 73. 540. 1/3. 1948. Univ. of Washington.) O. ECKERT. 85

L. Eyges, *Streuung von Teilchen in Luftschauern*. Ausgedehnte Höhenstrahlenschauer werden in großen Höhen von Teilchen bis zu  $10^{17}$  eV erzeugt. Die Elektronen u. Positronen werden beim Durchgang durch die Atmosphäre an den Kernen der Luftmoll. gestreut, wobei Ablenkungen bis zu mehreren 100 m von der Schauerachse vorkommen können. Die Teilchen mit den größten Abständen haben im allg. nur Einfachstreuung erlitten. Die radiale Verteilung der Teilchen bei Einfachstreuung, die unter gewissen Näherungsannahmen schon von MOLIÈRE, Cosmic Radiation ed. Heisenberg (Dover Publications, New York 1946) berechnet wurde, wurde neu abgeleitet, wobei keine großen Differenzen auftraten, obschon der wichtigste Prozeß in großer Entfernung von der Schauerachse, die Strahlung u. Rematerialisation der Elektronen unterhalb der krit. Energie, von MOLIÈRE nicht berücksichtigt wurde. (Physic. Rev. [2.] 74. 1801 bis 1806. 15/12. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) E. REUBER. 85

G. T. Satzepin, Ss. A. Kutschai und I. L. Rosental, *Durchdringende Partikel in breiten atmosphärischen Schauern*. Bericht über Absorptionsmessungen mit Pb- u. Al-Filtern am Pamir (3860 m). In der harten Komponente müssen auch Elektronen u. Protonen enthalten sein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 47—49. 1/7. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 85



L. F. Quercia, B. Rispoli und S. Schuti, *Über den positiven Überschuss der harten Komponente von kosmischen Strahlen*. Mit einer früher beschriebenen App. [Physic. Rev. [2] 73. [1948.] 516] haben Vff. Messungen des positiven Überschusses der durchdringenden Komponente durchgeführt. 5 Flüge in 5000 m u. 8 Flüge in 7300 m Höhe mit einer Dauer von je  $7\frac{1}{2}$  Std. wurden ausgeführt. Die Resultate der Koinzidenzmessungen in 5000 m stimmen sehr gut mit denen früherer Messungen überein. Die Meßergebnisse werden mit denen von MOORE u. BRODE (C. 1949. II. 11) verglichen u. auf Grund der verschiedenen Auffassungen über die Erzeugung von Mesonen gedeutet. (Physic. Rev. [2.] 74. 1728—29. 1/12. 1948. Rom, Univ., Ist. d. Fisica, Centro di Fisica Nucleare del C. N. R.) LIERMANN. 85

A. Alichanjan, A. Waissenberg, W. Charitonow und M. Daion, *Massenspektrum der Varitronen in 3250 m Höhe über dem Meeresspiegel*. Vff. berichten von Beobachtungen im Sommer 1947, in deren Verlauf mit einer verbesserten Meßapp. Teilchen mit der 100- u. 150fachen Elektronenmasse sicher festgestellt wurden. Andre Teilchen hatten MM. zwischen 210 u. 20000 Elektronenmassen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1515—18. 21/6. 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmSSR.) KIRSCHSTEIN. 85

A. I. Alichanjan, A. I. Alichanow, W. M. Morosow und A. W. Chrimjan, *Das Massenspektrum der Varitronen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 564.) Neue Unters., bes. an der harten Komponente, ergaben Mesonenmassen von 430, 840 u. 1300  $m_e$ . Aus Impulsbetrachtungen schließen Vff., daß jedes Meson in zwei Teile zerfallen kann, von denen einer ein geladenes Meson kleinerer M. u. der andre ein neutrales Meson oder ein Photon ist. Für eine Entscheidung hierüber waren die Versuchsergebnisse nicht genau genug. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 35—38. 1/7. 1948. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmSSR u. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 85

A. Alichanjan, A. Waissenberg, M. Daion, W. Charitonow und A. Konstantinow, *Varitronen in der harten Komponente der kosmischen Strahlung*. Während Vff. früher (vgl. vorverst. Ref.) die Ablenkungsspektren untersucht hatten, gehen sie jetzt von Impulsmessungen aus u. finden bei Benutzung von Pb-Filtern (3 bzw. 10 cm), daß die Mesonen in der harten Komponente denselben Massenzahlen zuzuordnen sind wie in der weichen. Das schmale Energiespektrum der Mesonen jeder einzelnen M. wird mit ihrer Entstehung aus dem Zerfall schwererer Mesonen erklärt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 39—42. 1/7. 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmSSR.) KIRSCHSTEIN. 85

J. Barnothy, *Mesonen verschiedener Massen*. LEPRINCE-RINGUET, POWELL, ROCHESTER u. BUTLER u. a. haben experimentell überzeugende Beweise für die Existenz von Mesonen mit verschied. MM. getunden. Vff. schlägt eine erweiterte Theorie vor, nach der Elektronen u. Protonen außer in ihrem Normalzustand auch in unstabilen „Mesozuständen“ existieren können. Das Meso-Elektron hat den Spin. 1 u. das magnet. Moment  $1/137 \mu_B$ ; seine M. kann zu  $(250 \pm 10) m_e$  angegeben werden. Der Spin der Meso-Protonen ist  $\frac{1}{2}$ . Sie zerfallen in zwei Klassen je nachdem, ob die Quantenzahl n gerade oder ungerade ist. Vff. gibt in einer Tabelle die MM. u. magnet. Momente für  $n = 2, 4, \dots, 22$  an. Die Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen wird diskutiert. (Nature [London] 161. 681. 1/5. 1948. Budapest, Univ., Inst. f. Exp. Phys.) LIERMANN. 90

Aage Bohr, *Atomare Wechselwirkung bei Durchgangerscheinungen*. Zunächst werden die Stöße schneller, geladener Teilchen für den Fall großer Abstände von den Atomen betrachtet, der nach klass. mechan. Methoden behandelt werden kann; für den Fall kleiner Abstände kann die Wechselwrg. zwischen den Atomen vernachlässigt werden. Weiter werden die Wechselwirkungseffekte für nichtrelativist. u. relativist. Teilchengeschwindigkeiten u. das Bremsvermögen von Stoffen, die freie Elektronen enthalten danach der CERENKOV-Effekt besprochen. Während anfangs die Atome als einfache dispergierende Oscillatoren einer Frequenz betrachtet werden, werden nachher allgemeinere Atommodelle berücksichtigt u. schließlich der Einfl. der atomaren Wechselwrg. auf das Bremsvermögen schwerer Substanzen abgeschätzt. Den Abschluß bildet ein Vgl. zwischen Theorie u. Experiment. In Anhängen wird u. a. gezeigt, wie der von der Quantenelektrodynamik her geläufige Formalismus der Strahlungstheorie auf Ab-



bremsung u. Durchdringung angewandt werden kann. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math. fysiske Medd. 24. 1—52. 1948. Kopenhagen, Inst. für theoret. Physik.)

SCHOENECK. 90

I. C. Cornog, W. Franzen und W. E. Stephens, *Reichweite der Protonen* aus  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ . Die mittlere Reichweite der durch langsame Neutronen in  $^{14}\text{N}$  ausgelösten Protonen wird in der Nobelkammer zu 1,00 cm in Luft, in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen, befunden. Man kann annehmen, daß diese Reichweite u. die Energie (561 keV), wie sie aus der Massendifferenz n-H u. der extrapolierten Endpunktenergie des  $\beta$ -Spektrums von  $^{14}\text{C}$  folgt, einen verlässlichen Punkt in der Energie-Reichweite-Kurve für Protonen darstellt. (Physic. Rev. [2] 74. 1—4. 1/7. 1948. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Randal Morgan Labor.)

O. ECKERT. 90

S. Rubin, C. W. Snyder, C. C. Lauritsen und W. A. Fowler, *Unelastische Streuung von Protonen aus  $^7\text{Li}$* . Die Energie des niedrigsten angeregten Zustandes von  $^7\text{Li}$  wurde mit Hilfe eines magnet. Spektrographen (Doppelfokus) bestimmt, indem die Energie der Gruppe unelast. gestreuter Protonen einer dünnen Li-Scheibe, die mit 1222 keV Protonen bombardiert wurde, gemessen wurde. Die Energie der bombardierenden Protonen wurde durch einen elektrostat. Analysator bis auf 1 keV bestimmt. In guter Übereinstimmung mit den Messungen von HORNYAK u. LAURITSEN wurden  $480 \pm 2$  keV erhalten.) Physic. Rev. [2] 74. 1564. 15/11. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technology.)

LIERMANN. 90

F. C. Barker, *Streuung von 100 MeV-Neutronen an Protonen*. Mit dem Potentialansatz  $V_0 e^{-r/a}$  werden für zwei Werte von  $a$  die Querschnitte für die Streuung sehr schneller Neutronen an Protonen in Abhängigkeit vom Streuwinkel berechnet. Es werden einmal Austauschkräfte, zum anderen symmetr. Kräfte zugrunde gelegt. Die Resultate zeigen, daß sogar im betrachteten Energiebereich von 100 MeV der Krafttypus nur geringen Einfl. auf den Querschnitt hat. (Nature [London] 161. 726 bis 727. 8/5. 1948. Birmingham, Univ., Dep. of Mathematical Physics.)

SCHOENECK. 90

R. Allen, G. R. Bishop, P. Demers und H. Halban, *Vergleich von Querschnitten für den Einfang von 220 keV- und 900 keV-Neutronen*. Die von der  $\gamma$ -Strahlung des Radiothors in Be bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  ausgelösten Photoneutronen wurden dazu benutzt, die Einfangquerschnitte einer Anzahl Kerne für Neutronen von 220 u. 900 keV miteinander zu vergleichen. (Die von LATYSHEV (vgl. Rev. mod. Physics 19. [1947.] 132) beschriebene schwache Linie des Thoriums bei 2,2 MeV — außer der Hauptlinie bei 2,62 MeV — liefert im Falle schweren Wasserstoffs langsame Neutronen von 10 oder 20 keV, deren Gesamtzahl auf nicht mehr als 1,5% derjenigen von 220 keV Energie geschätzt wird.) Die Versuchsbedingungen werden genau geschildert. Große Sorgfalt wurde darauf verwendet, eine Abbremsung der Neutronen außerhalb der Proben zu verhindern oder wenigstens, wenn sie unvermeidlich war, möglichst genau zu berücksichtigen. Die Querschnittsverhältnisse wurden, indem man die gleiche Probe jedes Elements abwechselnd mit den beiden Neutronenquellen bestrahlte, unter Anbringung einer kleinen Korrektur aus den Intensitätsverhältnissen der künstlichen Radioaktivität erhalten. Diese Quotienten der Einfangquerschnitte werden für 23 akt. Isotope angegeben; sie schwanken nur zwischen 1 u. 4. Nach der Theorie von FISHBACH, PEASLEE u. WEISSKOPF sollten die Schwankungen jedoch noch geringer sein u. bes. keine Verhältnisse von etwa 1 auftreten. (Nature [London] 161. 727. 8/5. 1948. Oxford, Univ., Clarendon Labor., u. Montreal, Univ., Inst. de Physique.)

SCHOENECK. 90

M. L. Goldberger, *Die Wechselwirkung energiereicher Neutronen mit schweren Kernen*. Die Wechselwrg. zwischen Neutronen mit hoher Energie u. schweren Kernen wird unter der Annahme, daß der Kern durch das statist. Modell beschrieben werden kann, untersucht. Bes. eingehend werden die Energieübertragung auf den Kern, die Streuung der Neutronen durch schwere Kerne u. der effektive Wirkungsquerschnitt für Neutronen, die durch die Kerne hindurchgehen, erforscht. (Physic. Rev. [2] 74. 1269—77. 15/11. 1948. Chicago, Ill., Univ., Physics Dep.)

LIERMANN. 90

John R. Zimmerman und Dudley Williams, *Messungen von magnetischen Kernmomenten mit Hilfe des Super-Regenerativ-Oscillatorkreises*. Der früher beschriebene Super-Regenerativ-Oscillatorkreis wurde empfindlicher gestaltet, so daß Kernresonanzen an  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  u.  $^{127}\text{J}$  beobachtet werden konnten. Nach weiterer Steigerung der Genauigkeit soll diese Meth. mit den bereits bekannten Methoden konkurrieren können. (Physic. Rev. [2] 74. 1889 15/12. 1948. Ohio State Univ.)

O. ECKERT. 95



Clyde L. Cowan, *Absorption von  $\gamma$ -Strahlen*. Es wird über Absorptionsmessungen mit monochromat.  $\gamma$ -Strahlen zwischen 0,32 u. 2,8 MeV (von verschied. künstl. radioaktiven Isotopen) u. Absorbermaterialien mit Ordnungszahlen zwischen 6 (C) u. 82 (Pb) berichtet. Für die Absorption wurden Compton-Streuung, Photoeffekt u. Paarerzeugung berücksichtigt; es wurden keine sek. Effekte wie z. B. mehrfache Compton-Streuung beobachtet. Der geomet. Aufbau u. die Aufstellung der App. wurden so gewählt, daß die Genauigkeit nur durch statist. u. Nullpunktfehler begrenzt war. Die wetterfeste App., die im Freien in ca. 8 m Höhe aufgehängt war, wird beschrieben. Verss. ohne  $\gamma$ -Quelle zur Feststellung des Nulleffektes wurden ausgeführt. In einem Diagramm sind die linearen Absorptionskoeffizienten gegen die  $\gamma$ -Strahlenenergien aufgetragen. Die Meßpunkte sind mit den eingezeichneten theoret. Kurven in sehr guter Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 74. 1841—45. 15/12. 1948. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Physics.) E. REUBER. 103

R. V. Langmuir, *Radioaktives Kalium*. Bei Unterss. kurzlebiger Kernisomere mit dem 70 MeV-Synchrotron wurde bei der Bestrahlung verschied. K-Salze eine neue Aktivität mit der Halbwertszeit  $1,3 \pm 0,1$  Sek. gefunden. Es wird angenommen, daß die dazugehörige Rk.  $^{89}\text{K}(\gamma, 2n)^{87}\text{K}$  ist. Bei 55 nicht näher genannten bestrahlten Elementen wurden keine Isomere mit Halbwertszeiten zwischen  $100 \mu$  Sek. u. 1 Sek. gefunden. (Physic. Rev. [2] 74. 1559. 15/11. 1948. General Electric Comp.)

STEIL. 103

M. Goldhaber und C. O. Muehlhause, *Metastabile Zustände von Scandium 46*. Nach der Bombardierung von Sc-Oxyd mit langsamen Neutronen wurde eine intensive Aktivität mit einer Halbwertszeit von 20 Sek. beobachtet. Die entsprechende Zerfallskurve erhielt man, indem man die Probestücke in eine Ionisationskammer brachte. Eine Al-Absorptionskurve zeigt innere Konversionselektronen mit einer Energie von 165 keV. Eine Pb-Absorptionskurve ergab die  $\gamma$ -Strahlenergie 180 keV. Aus den Cd-Verhältnissen ergibt sich für die Sc-Aktivitäten (20 Sek. u. 85 Tage), daß ein negatives Energieniveau für die starke Absorption therm. Neutronen in Sc verantwortlich ist. (Physic. Rev. [2] 74. 1877—78 15/12. 1948. Chicago, Ill., Argonne National Labor.)

LIERMANN. 103.

Dorothy Bockhop, A. C. Helmholtz und J. M. Peterson, *Radioaktive Produkte bei der Bestrahlung von Kupfer mit Deutronen großer Energie*. Es wurden die Anregungsfunktionen einer Reihe von bei der Bestrahlung von Cu mit 190 MeV-Deutronen erhaltenen radioakt. Prodd. gemessen. Chem. Trennungen einer Zahl von Fraktionen wurden einschließlich Zn, Cu, Co u. Ni durchgeführt. Die dabei gebildeten  $^{67}\text{Zn}$ - u.  $^{62}\text{Zn}$ -Aktivitäten haben bei 50 MeV ein Maximum u. nehmen bis zu den höchsten gemessenen Energien (140 MeV) stetig auf  $\frac{1}{6}$  des Maximums ab. Dieses Verh. ist mit Hilfe der Kernvereinigungstheorie zu verstehen. Ni- u. Co-Aktivitäten zeigen jedoch bei kleinen Energien Maxima, bei größeren Energien Minima u. anschließend Anstieg, was mit der SERBERSCHEN Theorie erklärt werden kann. (Physic. Rev. [2] 74. 1559. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California.)

STEIL. 103

O. Haxel, F. G. Houtermans und M. Kemmerich, *Über die Halbwertszeit von Rubidium 87*. Wegen der großen Diskrepanz zwischen den bisherigen Bestimmungen der Halbwertszeit von  $^{87}\text{Rb}$  u. der Bedeutung gerade dieses Wertes für die Rb-Sr-Meth. der geolog. Alterbest. wird eine Neubest. der Halbwertszeit von  $^{87}\text{Rb}$  durchgeführt u. der Wert von  $6,0 \pm 0,6 \cdot 10^{10}$  Jahren gefunden. (Physic. Rev. [2] 74. 1836. 15/12. 1948. Göttingen, Univ., Max-Planck-Inst. u. II. Physikal. Inst.) O. ECKERT. 103

Hans von Ubisch, *Messungen von Neutronenintensitäten mit Hilfe einer mit Bor ausgekleideten Ionisationskammer*. Eine mit B ausgekleidete Ionisationskammer wird beschrieben. Der Vgl. mit einer gewöhnlichen, nicht ausgekleideten Ionisationskammer zeigt, daß das Ansprechvermögen auf die Strahlung aus dem Cyclotron um den Faktor 50 gesteigert ist. Mit Hilfe dieser Kammer wird die Strahlungsintensität an verschiedenen Punkten der Cyclotronanlage und den umgebenden Räumlichkeiten gemessen und die Abschirmerfordernisse gegen schädliche Strahlung werden überprüft. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A. 35. Nr. 11. 1—9. April 1948.) O. ECKERT. 112

Maurice M. Shapiro und John R. Barnes, *Die Anwendung der Reaktionen  $^9\text{Li}(n, \alpha)$  und  $^{10}\text{B}(n, \alpha)$  zur Warnung bei Anwesenheit von langsamen Neutronen*. In photograph. Emulsionen sind die Bahnen der  $\alpha$ -Teilchen u. Rückstoßkerne beim  $^9\text{Li}$  um den Faktor 150 häufiger u. um den Faktor 10 länger als für  $^{14}\text{N}(n, p)$ , welche Rk. bisher für die Warnung vor Gesundheitsschäden bei Anwesenheit langsamer Neutronen verwendet wurde. Auch bei  $^{10}\text{B}(n, \alpha)$  ergeben sich wesentlich günstigere Nachweisbedingungen. Der Vorteil der Verwendung von Li- oder B-haltigen Emulsionen liegt



in der schnelleren und sichereren Anzeige gegenüber den N-haltigen Emulsionen. (Physic. Rev. [2] 73. 1243. 15/5. 1948. Clinton Nat. Labor.) STAGE. 112

H. Frauenfelder, O. Huber, P. Preiswerk und R. Steffen, *Kondensation von radioaktivem Cadmium und Silber an Metalloberflächen*. Das Prinzip des angegebenen Verf. zur Trennung einer Mutter- u. Tochtersubstanz besteht darin, daß beide Elemente im Vakuum gegen eine Oberfläche verdampft werden, an der nur die Tochtersubstanz haftet, die Muttersubstanz dagegen wieder verdampft. Zur Erprobung des Verf. wird das aus Ag durch (p, n)-Prozeß gewonnene <sup>107</sup>Cd verwendet; dieses zerfällt durch K-Einfang mit einer Halbwertszeit von 6,7 Stdn. in <sup>107</sup>Ag, das unter Emission von Konversionselektronen mit einer Halbwertszeit von 4,4 Sek. in den stabilen Grundzustand übergeht. Das Verf. gestattet es, Tochtersubstanzen mit Halbwertszeiten bis 1 Sek. abzutrennen u. zu messen, sowie die Adsorption von Atomen durch Verwendung radioakt. Elemente an verschied. Oberflächen quantitativ zu untersuchen. (Helv. physica Acta 21. 197—98. 10/8. 1948.) WESLY. 112

B. Bourbon, *L'éther, essai de synthèse des théories de la physique moderne*. Paris: Dunod. 1948. (94 S. m. Abb.) 8°.

Juan Sancho Gomez, *Introducción al Estudio de la Química nuclear*. Murcia: Publicaciones de la Universidad. 1948. (X+292 S. m. 67 Abb.)

R. Gr. golre, *Constantes sélectionnées de physique nucléaire. Tables de constantes et données numériques*. Sous la direction de F. Joliot et I. Curie. Paris: Herman et Cie. 1948. (140 S.)

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

T. G. Cowling und R. Borger, *Elektrische Leitfähigkeit der ionosphärischen D-Schicht*. Es wird die Annahme MARTYNS (C. 1948. I. 1278) einer leitenden D-Schicht hinsichtlich der Schwächung der 200-, 150- u. 35-m-Wellen diskutiert. Es scheint, daß eine Schicht der erforderlichen Leitfähigkeit unterhalb der E-Schicht nicht existiert. (Nature [London] 161. 515. 3/4. 1948. Bangor, Univ. Coll.) STEIL. 113

Andrew McKellar, *Das kurzwellige Violett in den Spektren der kalten Kohlenstoffsterne*. Vf. hat das Gebiet des kurzwelligen Violett der Spektren der hellen Sterne vom N-Typ untersucht u. im Spektr. von Y Canum Venaticorum eine Anzahl starker Absorptionen in dem Gebiet  $\lambda$  4100—3950 gefunden. Er hält es für möglich, daß diese mit der  $\lambda$  4050-Gruppe der CH<sub>2</sub>-Bande identisch sind. Ist diese Vermutung richtig, so wäre damit das Vork. von violatomigen Moll. in einer Sternatmosphäre bewiesen. (Astrophysic. J. 108. 453—57. Nov. 1948. Victoria, B. C. Dominion Astrophysical Observatory.) W. FABER. 113

G. R. Fowles, *Die S-Niveaushiftung in ionisiertem Helium*. Die Feinstruktur der Linie He II  $\lambda$  1640, über deren Dublettauflösung schon berichtet worden ist (vgl. C. 1949. I. 763), wurde mit noch höherer Dispersion gemessen. Die aus den Messungen ermittelte Abweichung von der DIRACschen Theorie infolge der S-Niveaushiftung paßt gut zu dem theoret. Wert, der sich aus den Berechnungen von SCHWINGER u. BETHÉ ergibt. (Physic. Rev. [2] 74. 219—20. 15/7. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics.) SCHOENECK. 118

J. E. Mack und N. Austern, *Feinstruktur von He II  $\lambda$  4686*. Die Komponenten  $3s^2S_{1/2}$ — $4p^2P_{1/2}$  u.  $3p^2P_{1/2}$ — $4s^2S_{1/2}$  des He-Spektr. wurden getrennt. (Physic. Rev. [2] 73. 1233. 15/5. 1948. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) SCHOENECK. 118

Lennart Minnhagen, *Über den Einfluß elektrischer Felder auf die Energieniveaus von Argon II*. Mit einem großen Prismenspektrographen wurde der STARK-Effekt an etwa 80 Linien im sichtbaren Spektr. von Ar II untersucht. An 20 Linien wurden Aufspaltungen festgestellt; ihre genauen Werte werden mitgeteilt. Es konnte nachgewiesen werden, daß, im Widerspruch zu einer früheren Veröffentlichung von TAKAMINE u. KOKUBU,  $\lambda$  4933 keine Verschiebung zeigt. Ziemlich tiefe Niveaus zeigten die größten Zerlegungen. Es war möglich, eine Spektrallinie auf Grund ihrer charakterist. Aufspaltung zu identifizieren u. im Zusammenhang damit ein neues Ar II-Niveau zu finden. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A. 35. Nr. 16. 1—11. Juni 1948. Lund, Univ., Physikal. Inst.) SCHOENECK. 114

J. Rand McNally jr., *Verhältnis der g-Werte der  $^2P_{1/2}$  und der  $^2S_{1/2}$  Zustände im ionisierten Calcium*. Durch eine sorgfältige Auswahl der Spektrallinien eines einzelnen ionisierten Ca-Atomes ergab sich das Verhältnis der g-Werte des  $^2S_{1/2}$ -Zustandes u. des  $^2P_{1/2}$ -Zustandes zu  $g_2/g_1 = 1,5013 \pm 0,0003$ . Dieser Verhältniswert, der feldunabhängig ist u. auch unabhängig von  $e/m$  ist, paßt gut zu dem theoret. Wert 1,5000 von LANDÉ. (Physic. Rev. [2] 73. 1130. 1/5. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) LIERMANN. 118



F. S. Tomkins, *Hyperfeinstruktur im Spektrum von Neptunium 237*. Es wird über laufend durchgeführte Unterss. des Np-Spektr. berichtet. Annähernd 50 der Linien, die Hyperfeinstruktur aufweisen, konnten bei hoher Auflösung völlig getrennt werden; sie bestehen alle analog zu Pr aus 6 Komponenten (vgl. WHITE, *Physic. Rev.* [2] 34. [1929.] 1391). Man kommt so für Np zur gleichen Deutung wie im Fall des Pr, daß für jeden der weit aufgespaltenen Spektralterme J größer als I u. folglich die Zahl der Hyperfeinniveaus, in welche der Term aufgespalten ist, gleich  $2I+1$  ist. Das liefert  $I = 5/2$  für  $^{237}\text{Np}$ . (*Physic. Rev.* [2] 73. 1214—15. 15/5. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.)  
SCHOENECK. 118

René Maeder, *Das Absorptionsspektrum von zweiatomigem Schwefel im Schumanngebiet*. Das S<sub>2</sub>-Spektr. zwischen 1900 u. 1600 Å wird in überhitztem S-Dampf mit einem 1 m-Vakuunggitterspektrographen aufgenommen. Das Kontinuum wird durch eine LYMAN-Entladung erzeugt. Die Bandenspektren können in Abänderung einer früheren Analyse lückenlos in 2 Elektronensysteme eingeordnet werden, die beide vom Grundzustand des S<sub>2</sub>-Mol. ausgehen. Bei den angeregten Zuständen handelt es sich vermutlich um  $^3\Pi_u$ -Terme, die bei der Dissoziation zu 2 S-Atomen in den Zuständen  $^3P$  u.  $^3P'$  führen. Erstmals an S wird ein durch das Mol.  $^{32}\text{S}$   $^{34}\text{S}$  verursachter Isotopieeffekt festgestellt. (*Helv. physica Acta* 21. 411—28. 30/9. 1948. Basel, Univ., Physikal. Anstalt.)  
WESLY. 118

Jean Bacher, *Komplexspektren zweiatomiger Manganhalogenide*. Die komplexen Mol.-Spektren 2atomiger Mn-Halogenide (MnX) worden systemat. untersucht u. als Septettssysteme gedeutet. MnF-Banden bei 3500 Å werden in Emission, MnCl-, MnBr- u. MnJ-Banden im nahen UV in Absorption im überhitzten MnX<sub>2</sub>-Dampf mit großer Dispersion (2,8 Å/mm) aufgenommen. Die Analyse der Multiplettstruktur auf Grund der Kantenmessungen ergibt teilweise in Abänderung früherer Ergebnisse,  $^7\Pi-^7\Sigma$ -Übergänge. Die Vibrations- u. Kopplungskonstanten der Mol.-Terme werden berechnet; es besteht eine enge Verwandtschaft mit dem Termschema des Mn-Atomes. (*Helv. physica Acta* 21. 379—402. 30/9. 1948. Basel, Univ., Physikal. Anst.)  
WESLY. 118

Paul I. Richards und Hartland S. Snyder, *Sättigung und Leistungsverbreiterung von Mikrowellen-Resonanzlinien*. Vff. teilen einen in Erweiterung der Theorie von VAN VLECK u. WEISSKOPF (*Rev. mod. Physics* 17. [1945.] 227) abgeleiteten Ausdruck für die von einem Gas in der Nähe einer Mikrowellen-Resonanzlinie absorbierte Leistung mit, der die Effekte der Sättigung u. der Linienverbreiterung enthält. (*Physic. Rev.* [2] 73. 269. 1/2. 1948. Upton, Long Island, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.)  
W. MAIER. 121

Robert Karplus und Julian Schwinger, *Eine Bemerkung über Sättigung in der Mikrowellen-Spektroskopie*. Die Theorie von VAN VLECK u. WEISSKOPF (*Rev. mod. Physics* 17. [1945.] 227) über die Form stoßverbreiterter Absorptionslinien bei schwacher monochromatischer einfallender Strahlung wird auf den Fall großer einfallender Strahlungsleistung erweitert. Entscheidend ist dabei die große sekundliche Zahl von Anregungen, die ein Mol. in diesem Fall erfährt. Da sie nicht mehr vernachlässigbar klein gegenüber der Stoßzahl ist, sind die Voraussetzungen eines thorm. Gleichgewichts nicht mehr gegeben, die Verteilung der Moll. auf Grund- u. Anregungszustände ist keine Gleichgewichtsverteilung mehr. Ergebnisse der Theorie für 2 Extremfälle: 1. Sind die verschied. Resonanzlinien des Mol. weit voneinander getrennt, so tritt von einem bestimmten Mindestwert der einfallenden Strahlungsleistung an eine Verbreiterung der Absorptionslinien ein, die von einer Abnahme des Maximalwerts des Absorptionskoeff. begleitet ist. Die im Linienzentrum absorbierte Strahlungsleistung nähert sich dabei einem Sättigungswert. 2. Bei einem Mol., dessen sämtliche Niveau-Übergänge zu exakt derselben Frequenz führen, tritt dagegen keinerlei Sättigungseffekt auf. (*Physic. Rev.* [2] 73. 1020—26. 1/5. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)  
W. MATER. 121

Robert Karplus, *Frequenzmodulation in der Mikrowellen-Spektroskopie*. Die Theorie von VAN VLECK u. WEISSKOPF (*Rev. mod. Phys.* 17. [1945.] 227) über die Form stoßverbreiterter Absorptionslinien bei schwacher monochromat. einfallender Strahlung wird auf den Fall einer zeitlichen Veränderung der Frequenz der einfallenden Strahlung bzw. der Resonanzfrequenz des absorbierenden Mol. erweitert. Vf. leitet einen allg. Ausdruck für die Linienform ab, welcher zeigt, daß Frequenzmodulation der einfallenden Strahlung u. solche der Mol.-Resonanzen (z. B. durch period. Starkeffekt) einander völlig äquivalent sind. Die Form der Absorptionslinie wird für folgende Fälle eingehend diskutiert: 1. Modulation sehr niedriger Frequenz, 2. Schwache Modulation, 3. Sinusförmige Modulation hoher Frequenz, 4. Rechteck-Modulation. (*Physic. Rev.*



[2] 73. 1027—34. 1/5. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) W. MAIER. 121

Hartland S. Snyder und Paul I. Richards, *Stoß- und Sättigungsverbreiterung in Mikrowellenspektren*. Theorie der Form einer Mikrowellen-Absorptionslinie mit folgenden Voraussetzungen: 1. Der Gasdruck ist so niedrig, daß die Zeit zwischen 2 Zusammenstößen groß ist gegen die Schwingungsdauer der einfallenden Strahlung. 2. Die Absorption beschränkt sich auf Übergänge zwischen jeweils 2 Energieniveaus, die sonst mit keinem andern Niveau kombinieren. 3. Die zur BOLTZMANN-Verteilung der Energie führende Wrkg. mol. Stöße wird durch die Ggw. elektromagnet. Felder nicht beeinflusst. Die Theorie zeigt, daß die Störung der n. Besetzungsverhältnisse der verschied. Energiestufen (durch die hohe Zahl von Anregungen bei großer einfallender Strahlungsintensität) eine zusätzliche Linienverbreiterung zur Folge haben muß. Dabei sollte das Prod. aus dem maximalen Absorptionskoeff. u. dem Quadrat der Halbwertsbreite der Linie unabhängig von der einfallenden Strahlungsleistung sein. (Physic. Rev. [2] 73. 1178—80. 15/5. 1948. Upton (Long Island, N. Y.), Brookhaven Nation. Labor.) W. MAIER. 121

S. Tolansky und N. Barakat, *Eine neue Elektrode zur Erzeugung von optischen Interferenzringen*. Vff. beschreiben kurz ein Verf. zur Erzeugung von „Beugungsringen gleicher tangentialer Neigung“ mit monochromat. parallelen Lichtstrahlen an zylindr. gekrümmten, halbdurchlässigen dünnen Schichten. Die Linien entstehen durch Interferenz der mehrfach im Inneren der Folien reflektierten Teilstrahlen miteinander u. Durchtritt der entstehenden Strahlen durch die halbdurchlässigen Oberflächen der Folien. Ihre Krümmung bewirkt außerdem eine Bündelung, so daß scharfe Linien auf einer Ebene durch die Zylinderachse entstehen. Verwendet man als Interferenzfolie Glimmer, dann entstehen infolge der Doppelbrechung des Glimmers zweifache Interferenzlinien. (Nature [London] 162. 816—17. 20/11. 1948. Egham, Surrey, Royal Holloway Coll.) REUSSE. 122

K. Hammer, *Steigerung der Glasreflexion durch Metalloxydschichten*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit, in der die opt. Eigg. reflexionserhöhender Schichten aus Metalloxyden auf Gläsern sowohl ohne Absorption als auch mit kleiner Absorption im Gegensatz zu den Eigg. metallischer Schichten besprochen worden waren, werden jetzt Angaben über die einzelnen Stoffe u. die Herst. der Schichten mitgeteilt. Es handelt sich dabei um die Oxyde von Sb, Be, Pb, Ce, Fe, Cu, Mn, Ni, Pt, Si, Te, Ti, Bi und W, deren Schichten meist durch Aufbringen des Metalls als Spiegel u. nachträgliche Oxydation hergestellt wurden. Aufdampfen des Oxyds im Vakuum (wegen Reduzierung des Oxyds) u. Kathodenzerstäubung in O<sub>2</sub> lassen sich nur bedingt anwenden. — Oxydiertes Si (Mischung aus Si, SiO und SiO<sub>2</sub>) hat die höchste Reflexion; Schicht ist aber schwer herstellbar. Für Lichthalbierungen ist Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausreichend, aus dem glasharte Schichten hergestellt werden können. Die Schichten aus Titanoxid lassen keinen Wunsch offen. Bi-Oxyd-Schichten lassen sich auch durch Kathodenzerstäubung herstellen, wobei die Glasteile kaum 100° C warm werden. Die ersten u. letzten 4 der oben genannten Oxyde lassen sich auch als Polarisatoren, Glieder von Mehrfachsichten zur Reflexionsminderung oder -Steigerung sowie als Interferenzfilter benutzen. (Optik [Stuttgart] 3. 495—98. 1948.) EBERT. 122

J. E. Stanworth, *Durchlässigkeit von Glas für Ultraviolettstrahlung*. Der Fe-Geh. von Glas bedingt einen bedeutenden Einfl. auf die Durchlässigkeit von UV-Strahlung. Gläser mit einem Fe-Geh. von weniger als 0,01% sind schwer zu erschmelzen. Auf Grund einer Extrapolation fanden STORKIE u. TURNER (1931), daß die Absorption von Fe-freiem Glas bei etwa 2230 Å einsetzt. Aus den bisher vorliegenden eigenen Verss. schließt Vf., daß weiche Gläser mit 0,01% Fe u. einem Ausdehnungskoeff. von 9,5 · 10<sup>-6</sup> je Grad eine gute Durchlässigkeit bis 2537 Å haben. Weitere Unterss. sind aber noch notwendig. (Nature [London] 161. 856. 25/5. 1948.) EBERT. 122

Leonhard Glatt und Joseph W. Ellis, *Absorption im nahen Ultrarot durch Nylonfilme; Dichroismus und Trennung der NH...O-Bindungen beim Schmelzen*. Mit polarisiertem Licht werden die Banden 6523, 4883 u. 4975 cm<sup>-1</sup> von Nylonfilmen untersucht. Die Bande 6523 cm<sup>-1</sup>, die der gestörten NH-Valenzschwingung in der NH...O-Brücke angehört, verschwindet nicht vollständig in der parallelen Schwingungskomponente. Das wird dadurch gedeutet, daß das H-Atom sich nicht genau auf der Verbindungslinie von O u. N befindet, die senkrecht zur Kettenmolekülachse liegt. Auch die Ebene der NH-Deformationsschwingung wird festgelegt. Beim Schmelzen erscheint neben einem Rest der 6523 cm<sup>-1</sup>-Bande die scharfe 6757 cm<sup>-1</sup>-Bande der freien NH-Schwingung. Schon bei 200° C (F. 260° C) erscheint neben der NH...O-Schwingung die freie NH-Schwingung. (J. chem. Physics 16. 551. Mai 1948. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Physics.) A. REUTER. 122



S. K. Mitra, *Das Stickstoffnacheuchten*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von HERMAN u. HERMAN (C. 1949. II. 1049), die angaben, daß ihre Ergebnisse über das Nacheuchten des N in Glimmentladungen nicht durch die Theorie des Vf. erklärt werden können. (Nature [London] 162. 774. 13/11. 1948. Calcutta, Wireless Labor.)

ROEDER. 125

M. D. Galanin, *Über die Dauer des Anklingsprozesses der Phosphorlumineszenz*. Fluorometer-Beobachtungen (vgl. C. 1949. I. 8) an  $ZnS \cdot Mn$ ;  $ZnS \cdot Zn$  u.  $SrS \cdot Ce$  ergeben  $3 \cdot 10^{-5} > \tau > 0,7 \cdot 10^{-7}$  sec, also eine Größenordnung mehr, als die n. Dauer des Erregungszustandes bei Fluoreszenz. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 783—84. 11/5. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 125

B. Ja. Sweschnikow, *Die Phosphoreszenztilgung von Farbstofflösungen durch Zusätze*. Vf. findet für die Phosphoreszenz- u. Fluoreszenztilgung von *Rodulinorange* in A. (+ Glycerin) durch Hydrochinon (I) (u. Anilin) eine stärkere Zunahme von  $\tau/\tau_0$  bei großen I-Konz. als nach der Formel  $\tau/\tau_0 = L/L_0 = 1 + \frac{k \cdot p \cdot \tau_0 \cdot c}{\eta}$  zu erwarten wäre

( $L_0$ ,  $\tau_0$ ,  $L$ ,  $\tau$  die entsprechenden Lumineszenzausbeuten u. Lebensdauern der Erregungszustände der ungetilgten u. getilgten Lsgg.,  $c$  Konz. des Tilgungsmittels,  $p$  Tilgungswahrscheinlichkeit,  $\eta$  Zähigkeit,  $k$  Proportionalitätsfaktor). Obigo Formel gilt auch für die Abhängigkeit von der Zähigkeit für die Fluoreszenz- u. fast wider Erwarten auch für die Phosphoreszenztilgung (vgl. Acta physicochim. USSR 4. [1936.] 354). Vf. findet die Theorien von WAWILOW u. TERENIN bestätigt u. schließt, daß die Geschwindigkeit langsam verlaufender Rkk. in Lsgg. durch die Diffusion bestimmt wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 791—94. 11/5. 1948. Staatl. Opt. Inst.)

AMBERGER. 125

M. Alenzew, *Die Abhängigkeit der Ausbeute bei der Fluoreszenz von Joddämpfen von der Wellenlänge des erregenden Lichtes*. Die von WAWILOW (Z. Physik 42. [1927.] 311) aufgestellte Regel, daß die Quantenausbeute bei der Fluoreszenz in weiten Gebieten der erregenden Wellenlängen konstant bleibt, wurde bei  $J_2$ -Dampf im wesentlichen bestätigt, wenn auch mit zunehmender Wellenlänge eine ganz geringe Abnahme der Ausbeute beobachtet wurde; das kann aber durch ungenaue Schätzung des infraroten Anteils bedingt sein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 607—09. 11/10. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

KIRSCHSTEIN. 125

Michael Schön, *Bemerkung zur Breite der Emissionsbanden von Sulfidphosphoren*. Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß für die Restbreite der Emissionsbanden von Sulfidphosphoren mit Ausnahme der mit Mn u. seltenen Erden aktivierten, bei tiefer Temp. die auf den Nullpunktschwingungen (I) beruhenden Dichteschwankungen des Gitters in der Nähe des Aktivators verantwortlich zu machen sind. Da die Grenzfrequenz des Gitters bei Zimmertemp. noch nicht angeregt ist, kann keine Temp.-Abhängigkeit erwartet werden, die bei Zimmertemp. die Wrkg. der I übertrifft. Die vorhandene Temp.-Abhängigkeit der Breite des Aktivatorterms kann nur mit therm. angeregten Gitterschwingungen in Beziehung gebracht werden. (Ann. Physik [6] 3-343—44. 1948. Mosbach, Baden, Forschungsstelle Osram G. m. b. H.-K.G.)

W. KAUFMANN. 125

N. Je. Wedenejewa, *Leuchtzentren und Farbenzentren beim Rauchquarz*. Unter Heranziehung von 22 Literaturzitataten diskutiert Vf. die beiden Möglichkeiten beim Rauchquarz: 1. Lumineszenz u. Verfärbung sind voneinander unabhängig u. durch zwei verschied. Arten von Elektronenprozessen bedingt; 2. die F-Zentren sind eine Modifikation der erregten Phosphoreszenzzentren; die zweite wird als die wahrscheinlichere angesehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 865—68. 11/5. 1948. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 125

S. Bhagavantam, *Scattering of light and the raman effect*. Waltair: Andhra University. (X+333 S.) Rs. 15. Albin Lagerqvist, *Investigations of the Band Spectrum of Beryllium Oxide*. Upsala: Almqvist & Wiksell. 1948. (98 S.)

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

K. D. Froome, *Das Anwachsen des Stromes und das Verhalten des Kathodenflecks in kurzdauernden Bogenentladungen*. Es werden die Faktoren besprochen, welche den anfänglichen Stromanstieg in einer Entladung beherrschen, die man erhält, wenn ein Kondensator von einigen  $\mu F$  durch ein mit verd. Gas gefülltes enges Rohr entladen wird. Die Ionisation geht bei höheren Drücken wahrscheinlich „therm.“ vonstatten, bei tieferen Drücken durch direkten Elektronenstoß. Die Emissionsstromdichte des



Kathodenflecks wird 1—2 Größenordnungen höher gefunden als der für den n. Bogen angenommene Wert von ca.  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> (DRUYVESTEYN u. PENNING). Die Beobachtungen sprechen zugunsten von Feldemission. (Proc. phys. Soc. 60. 424—35. 1/5. 1948. London, Imperial Coll., Dep. of Physics.)  
SCHOENECK. 131

J. A. Pim, *Elektrische Durchschlagsspannungen in Luft bei ultrahohen Frequenzen*. Vf. gibt in Form von Kurven seine Meßergebnisse an Durchschlagsspannungen in Luft wieder. Variiert worden sind Elektrodenabstand, Luftdruck u. Frequenz. Die von der Theorie aufgestellte Forderung, daß die Durchschlagsspannung proportional dem Gasdruck steigt, wurde beim Arbeiten mit 200 MHz bestätigt. Bei den Messungen wurde in die Nähe der Elektroden eine geringe Menge Mesothorium angebracht, da dadurch die Best. der Durchschlagsspannung genauer wurde. UV-Licht eines Funkens hätte die gleiche Wrkg. gehabt. Im Frequenzbereich 100—300 MHz u. höher wurde in der Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Elektrodenabstand eine Unstetigkeit beobachtet. Bei einem krit. Abstand, der von der Frequenz abhängt, tritt eine plötzliche Erniedrigung der Durchschlagsspannung ein mit dem konstanten Wert von ca. 28 kV/cm bei Atmosphärendruck. Eine Erniedrigung wird bei allen Gasdrucken beobachtet. Vf. erklärt die Erscheinung dadurch, daß im Wechselfeld bei einer bestimmten Frequenz einige geladene Teilchen (Elektronen) nicht die Elektrodenstrecke verlassen konnten, bevor das Feld sich umkehrte. (Nature [London] 161. 683—84. 1/5. 1948. London, Univ. Coll., Electr. Eng. Res. Labors.)  
ROEDER. 131

Wolfgang Finkelnburg, *Elektrodendampfstrahlen in Bogen- und Funkenentladungen*. HAYNES (vgl. C. 1949. II. 285) wies vor kurzem auf Quecksilberdampfstrahlen hin, die durch Funkenentladungen mit hoher Geschwindigkeit aus Quecksilberelektroden herausgeschleudert werden. Vf. beleuchtet die Zusammenhänge mit ähnlichen Strahlphänomenen beim Hochstromkohlebogen. Der Vgl. der Messungen beider Autoren führt zum Verständnis des Mechanismus der Dampfstrahlerzeugung. Einer eigenen therm. Theorie steht eine im wesentlichen elektr. Theorie von HAYNES gegenüber. (Physic. Rev. [2] 74. 222—23. 15/7. 1948. Fort Belvoir, Va., Engineer Res. and Developm. Labors.)  
SCHOENECK. 131

W. N. English, *Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Zündung von Korona-Entladungen*. Bei Entladungen, bei denen eine Spitze einer Fläche gegenübersteht, ist die Durchschlagsspannung in Luft unabhängig von der Polung; in reinem Wasserstoff oder Stickstoff treten dagegen merkwürdige Unterschiede auf. Man nimmt an, daß der erste Fall zufällig durch Kompensation verschied. Einflüsse zustande kommt. Genaue Unters. erschienen notwendig, wobei außerdem Elektrodenmaterial u. Spitzenform variiert wurden. (Physic. Rev. [2] 74. 1556—57. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California.)  
E. REUBER. 131

K. W. Plessner, *Die elektrische Festigkeit dielektrischer Filme*. Es wird versucht, das nach der FRÖHLICHschen Theorie erfolgende Ansteigen der elektr. Festigkeit bei Annäherung der Dicke des Dielektrikums an die freie Weglänge der Elektronen zu verifizieren. Die an einer Anzahl von kristallinen u. amorphen Dielektrika erhaltenen Werte werden angegeben u. diskutiert. Es kann qualitative Übereinstimmung mit der Theorie erzielt werden. (Proc. phys. Soc. 60. 243—56. 1/3. 1948. Imperial Coll. of Science and Technology, Electrical Eng. Dep.)  
O. ECKERT. 132

H. Y. Fan, *Theorie der Gleichrichterwirkung einer isolierenden Schicht*. Es wird das Problem der Gleichrichtung durch eine Sperrschicht mit niedriger Leitfähigkeit behandelt. Der wesentliche Punkt der Theorie ist, daß die Potentialverteilung durch eine überschüssige freie Raumladung bestimmt wird. Der Unterschied zwischen diesem Fall u. dem in den früheren Theorien behandelten, wo der Einfl. der freien stromführenden Ladung gegenüber der von der gebundenen Ladung verursachten Raumladung vernachlässigt wurde, wird ausgeführt. Die Theorie wird auf Kupferoxydgleichrichter angewendet. Man findet das Resultat in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen als nach der bisherigen Theorie. Die Anwendbarkeit der neuen Theorie auf andere Fälle wird ebenfalls besprochen. (Physic. Rev. [2] 74. 1505—13. 15/11. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.)  
SCHOENECK. 135

A. A. Agrosskin und I. G. Petrenko, *Elektrischer Widerstand der Kohle*. Kurze Literaturübersicht über die Unters. des elektr. Widerstandes von Koks, Graphit, Kohlen u. Schiefer mit nachfolgender Beschreibung eigener Verss. zur Best. des elektr. Widerstandes von Steinkohlen, Braunkohlen u. Schiefer bei verschied. Temperaturen. Nur im Temp.-Gebiet zwischen 250—800° C kann der elektr. Widerstand  $\rho$  ( $\Omega$ /cm) durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:  $\lg \rho = a - bt$ , wo t die Temp. in °C, a u. b Kon-



stanten bedeuten, die für verschied. Kohle- u. Schieferarten experimentell ermittelt werden müssen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1115—26. Juni. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER. 136

Eduard Justi, *Elektrischer Widerstand, magnetische Widerstandsänderung und Hall-Effekt der Alkalimetalle*. Detaillierter Bericht über während des Krieges unterbrochene Unterss. an Alkalimetallen, die durch besondere Behandlung eine bisher nicht erreichte Reinheit aufwiesen. Eingehende Beschreibung der Vorbehandlung u. des Verf., um bei sehr geringem Aufwand durch Erniedrigung des He-Siededruckes mit einer Hg-Dampfstrahlpumpe Temp. bis zu 0,73° K zu erreichen. Widerstandsmessungen ohne Magnetfeld ergeben bei reinstem Na einen Abfall von mehr als 30% zwischen 3° K u. 0,73° K, bei reinstem K von fast 90% zwischen 4,2° K u. 0,77° K. Dies scheint auf eine beginnende Supraleitfähigkeit hinzudeuten. Auch Rb u. Cs zeigen im He-Siedebereich einen, wenn auch geringen Widerstandsabfall. Die Messungen der Widerstandsänderung bei Vorhandensein eines magnet. Längs- oder Querfeldes ergeben im red. KOHLER-Diagramm einen bandförmigen Bereich der Alkalimetalle, an dessen oberer Grenze sich das Band der reinen Metalle der ungeradzahligen Gruppen anschließt. Über den HALLEffekt der Alkalien, bes. die große Temp.- u. Feldstärkeunabhängigkeit der HALLkonstante wird nur kurz berichtet, da die Unterss. weitergeführt werden. (Ann. Physik [6] 3. 183—98. 1948. Braunschweig, TH, Inst. für techn. Phys.) ПРЯПLOW. 136

Mata Prasad, S. S. Dharmatti und N. S. Biradar, *Additionsgesetz der magnetischen Suszeptibilitäten in Hydraten*. Abweichungen vom PASCAL'schen Additionsgesetz der diamagnet. Suszeptibilitäten lassen auf eine Deformation der Elektronenhüllen der Atome schließen. Ein solcher Fall liegt bei den Hydraten vor. Um zu klären, ob hierbei das Kristallwasser auf die Salze einwirkt, werden die Suszeptibilitäten von MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, BaBr<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, CdBr<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, u. zwar einmal ohne u. ferner mit verschied. Moll. Kristallwasser gemessen. Dabei zeigt sich beim Abzug der mol. Suszeptibilitätswerte der Anhydride von denen der entsprechenden Hydrate, daß 1. die verbleibenden Werte für ein Mol. Kristallwasser stark von dem n. Suszeptibilitätswort des W. abweichen, daß 2. diese Abweichungen bei den verschied. Salzen nach verschied. Richtungen erfolgen u. daß 3. diese Abweichungen um so kleiner werden, je mehr Moll. Kristallwasser das Salz gebunden hat. Das Ergebnis zeigt demnach, daß die Abweichungen vom PASCAL'schen Additionsgesetz bei den Hydraten in der Hauptsache durch einen Einfl. auf die Elektronenhüllen der W.-Moll. zustande kommen. Die als Ursache anzusehenden Bindungskräfte nehmen mit zunehmender Anzahl der Kristallwassermoll. ab, wofür auch die abnehmende Hydrationswärme spricht. (Current Sci. 17. 324—25. Nov. 1948. Fort Bombay, Royal Inst. of Science, Chemical Labor.) FAHLENBRACH. 137

K. S. Singwi, *Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität eines relativistischen Elektronengases*. Im Anschluß an eine frühere Berechnung (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. [1948.] 125) der paramagnet. Suszeptibilität des entarteten Elektronengases mit der Störungstheorie wird jetzt die Temp.-Abhängigkeit für den relativist. Fall sowohl für entartetes wie nichtentartetes Elektronengas berechnet. Dabei werden die Fälle: tiefe u. hohe Temp. unterschieden, wobei der Fall der hohen Temp. nur astrophysikal. Bedeutung hat, da er auf der Erde nicht realisiert ist. (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. 343—48. Sept./Okt. 1948. Delhi, Univ.) FAHLENBRACH. 137

K. S. Singwi, *Der Diamagnetismus eines relativistischen Elektronengases*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat in einer früheren Arbeit eine relativist. Verallgemeinerung der KLEINschen quantenmechan. Theorie des magnet. Verh. eines freien Elektronengases mit der Störungstheorie gegeben u. kommt hinsichtlich des diamagnet. Anteils jetzt zu dem gleichen Ergebnis durch Berechnung mit reinen Energiebeziehungen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. 349—57. Sept./Okt. 1948. Delhi, Univ.) FAHLENBRACH. 137

D. A. Posspechow, *Zur Frage des Zusammenhangs zwischen Viscosität und elektrischer Leitfähigkeit von Salzlösungen*. Lsgg. von SbBr<sub>3</sub>·AlBr<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, von AlBr<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, von CuBrAl<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> u. wss. Lsgg. von AgNO<sub>3</sub> sowie von AgTl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden untersucht, wobei die Gültigkeit der JOHNSTON'schen Gleichung  $A \cdot \eta = \text{const.}$  oberhalb einer gewissen Konz. bestätigt wurde; eine Ausnahme bildete SbBr<sub>3</sub>·AlBr<sub>3</sub> in Äthylbromid. Eine umgekehrte Proportionalität zwischen mol. Leitfähigkeit u. Viscosität wurde nur bei der AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bei Konz. von 3,8—15,5% (100° C) u. bei der Lsg. von SbBr<sub>3</sub>·AlBr<sub>3</sub> in Nitrobenzol gefunden. Die von GORENBEIN vorgeschlagene Korrektur (Записки Институту Хімії. Академія Наук УРСР Instytut Хімії [Ber. Inst. Chem., Acad. Wiss. Ukr. SSR, Inst. Chem.]



7. [1940.] 213) an der Größe  $\Delta$  ist durch die Versuchsergebnisse nicht zu rechtfertigen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22: 59—68. Jan. 1948. Kiew, Technolog. Inst. der Leichtind.) KIRSCHSTEIN. 138

N. D. Ssokolow, *Wasserstoffbindung und Protonenaustauschprozesse*. Vfr. erweitert seine früheren Berechnungen (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. [1947.] 611) auf das Syst.  $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + (\text{HB})^+$  (AH polares Mol.; B Atom des Nachbarmol.) u. findet in Übereinstimmung mit dem Experiment (ГОРДЫ, С. 1940. I. 3640; 1942. I. 1613) lineare Abhängigkeit zwischen  $\lg k'$  u.  $\Delta \nu/\nu_0$ . Für die Spaltung von Nitramid in W. in Ggw. von Aminen berechnet Vfr.  $\beta = 0,60$ ;  $\lg G = 5,3$  (BRUNSTED u. DUNN, Z. physik. Chem., Abt. A 117. [1925.] 299) fanden  $\beta = 0,75$ ;  $\lg G = 6,7$ ). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 825—28. 11/5. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 139

D. I. Stock und C. W. Davies, *Die zweite Dissoziationskonstante des Magnesiumhydroxyds*. Lsgg. von  $\text{MgCl}_2$  werden bei 25° elektrometr. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsgg. titriert, wobei das im Leitfähigkeitswasser enthaltene  $\text{CO}_2$  berücksichtigt wird. Der Analysengang wird eingehend beschrieben. Die Titration ermöglicht die Berechnung der Dissoziationskonstanten des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nach dem jeweiligen Zusatz von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , d. h. für allmählich ansteigende Konz. der Hydrolyseprodukte. Die Unveränderlichkeit der so erhaltenen Werte beweist, daß ein homogenes Gleichgewicht vorliegt. Unter Ausscheidung der in Rk. getretenen Menge  $\text{CO}_2$  ergibt sich aus den Titrationen als Mittelwert für die 2. Dissoziationskonstante des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  der Wert:  $K = 2,6 \cdot 10^{-3}$ . (Trans. Faraday Soc. 44. 856—59. Nov. 1948. London, Battersea Polytechnic, u. Aberystwyth [Wales], Edward Davies Chem. Labor.) WESLY. 139

A. L. Rotinjan, *Die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze*. Vfr. bespricht die verschied. Ansätze, die empir. bzw. halbempir. eine Abweichung von der Stromausbeute 1 berücksichtigt, bes. verschied. Unzulänglichkeiten der Gleichung von АБРАМОВ (Металлурп [Metallurg] 13. [1936.] Nr. 9) u. leitet die Gleichung  $\eta = 1 - (D_{\text{Kr}}/D)^k ab$ ;  $D_{\text{Kr}}$  ist als die Stromdichte definiert, bei der  $\eta = 0$  wird, der Exponent  $k$  liegt zwischen 0,5 u. 1. Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temp. u. vom Elektrodenabstand  $L$  ist in  $D$  implizit enthalten. Auf Grund von Literaturdaten werden für  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  u. Kryolith Diagramme konstruiert, die  $\lg \eta$  bzw.  $\lg 1/(1 - \eta)$  als Funktion von  $\lg D$  bzw.  $\lg 1/L$  darstellen u. die Richtigkeit der abgeleiteten Formel bestätigen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 755—64. Juli 1948.) AMBERGER. 141

David Edelson und Raymond M. Fuoss, *Kellenelektrolyte*. Für Polyelektrolyte ist das durch Zusatz von Methylbromid zu dem aus Methyl-diäthanolamin u. Bernstein-säureanhydrid erhaltenen Polyester gebildete  $\text{HO}[\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{Mo}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H}-n\text{Br}'$  typisch. Die Anlagerung des Methylbromids ist nach der Bromidbest. unvollständig. Endgruppentitrationen ergaben Mol.-Geww. von 3515 u. 2720. Das Salz wird in W. hydrolysiert u. ist in Methanol beständig. Bei 1,2 g/100 cm<sup>3</sup> in Methanol hat es eine red. Viskosität von 0,091. Die deutliche Krümmung der Leitfähigkeitskurve in Methanol läßt einen hohen Grad der Assoziation von entgegengesetzt geladenen Ionen an die Polykationen erkennen. Gewöhnliche Elektrolyte wie das Additionsprod. von  $\text{CH}_3\text{Br}$  an Methyl-diäthanolamin sind in Lösungsm. mit hoher DE. nur wenig assoziiert. Ein Bromidion hat eine im Vgl. mit  $kT$  im resultierenden Feld große potentielle Energie; bei begrenzten Konz. begleitet ein Teil Bromidionen die Polykationen, die wie Tröpfchen konz. Lsg. innerhalb der Fl. wirken. Bei geringer Gesamtkonz. verursacht die intramol. gegenseitige Abstoßung zwischen ungepaarten Ladungen an Kettenstickstoffatomen ein Abwickeln der Kette. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2832. Aug. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chemistry Labor.) v. DECHEND. 141

W. Ss. Scharow, *Ton als Oberflächen-(Kolloid-)Elektrolyt und seine Elektrolyse*. Ton zeigt einerseits Ionencharakter (Cu-Ton wird mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  zu tiefblauem  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ -Ton), andererseits Koll.-Charakter (Cu-Ionen vom Cu-Ton diffundieren nicht in reines W., sondern nur in eine Elektrolytlsg., wobei der Austausch in der Oberfläche erfolgt). Die Diffusionsgeschwindigkeit der Cu-Ionen beträgt etwa 0,001 cm/Stunde. Die Elektrolyse von Cu-Ton gehorcht dem FARADAYSchen Gesetz, wobei sich das abgeschiedene Cu nicht an der Cu-Kathode, sondern in der diese umgebende Tonschicht niederschlägt. Bei 1 V/cm ist bei Tonen mit 80% Feuchtigkeit die Geschwindigkeit von Ca-, Mg-, Ba- u. Cu-Ionen etwa 17mal geringer als in unendlich verd. Lösungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 829—32. 11/5. 1948.) AMBERGER. 141



A. T. Wagramjan, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Polarisationskurven*. Es wird eine neue Meth. beschrieben, um die Veränderung der Elektrodenoberfläche während der Elektrolyse zu vermeiden. Der Wert für die Konzentrationspolarisation wird dadurch stark herabgesetzt, wodurch es möglich wird, in einem großen Stromdichteintervall ohne Einführung neuer Faktoren für die Elektrolyse Polarisationskurven aufzunehmen. Vf. gibt für  $2n \text{ ZnSO}_4$ -Lsg. mit u. ohne 0,2% Dextrinzugabe die gefundenen Kurven an. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 217—20. Febr. 1948. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 142

N. A. Schumilowa und R. Ch. Burstein, *Die Passivierung des Eisens durch gasförmigen Sauerstoff*. Die Passivierung des Fe bei der anod. Oxydation mit gasförmigem  $\text{O}_2$  in  $1,2n\text{KOH}$ -Lsg. wird bei  $\text{O}_2$ -Belegung von  $4 \cdot 10^{15}$  Moll. auf  $1 \text{ cm}^2$  erreicht. Wenn weniger Moll. pro  $\text{cm}^2$  vorhanden sind, so ist die Ausbeute des elektrochem. Prozesses dieselbe wie bei reinem Fe. Die einer  $6 \text{ \AA}$  dicken  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht entsprechende  $\text{O}_2$ -Menge ist unzureichend für die anod. Fe-Passivierung. Bei  $-15^\circ$  wird volle Passivierung bei  $1,7 \cdot 10^{15}$  Moll. pro  $\text{cm}^2$  erreicht nach stetigem Abfall der elektrochem. Ausbeute bei zunehmender  $\text{O}_2$ -Belegung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 475—78. 21/7. 1948.) HELMS. 143

N. D. Ssokolow, *Über die Abhängigkeit der Entladungsgeschwindigkeit von Wasserstoffionen von der Überspannung*. Genaue modellmäßige Betrachtung des Vorgangs des Ladungsübergangs aus dem Mol.  $\text{H}_2\text{OH}^+$  an die Metalloberfläche; aus den Abständen der Atome u. Ladungen innerhalb dieses Mol. wird die Konstante  $\alpha$  der Gleichung  $\ln i = a + \alpha F/RT \cdot \eta$  zu 0,48 berechnet (experimentell  $\approx 0,5$ ); hierin ist  $i$  die Stromdichte u.  $\eta$  die Überspannung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 87—90. 1/7. 1948.) KIRSCHSTEIN. 143

Ja. I. Frenkel, *Elektrische Schwingungen in dispersen Systemen*. Die vom Vf. früher aufgestellte Theorie des Verh. disperser Systeme (Acta physicochim. URSS 19. [1944.] 527) wird auf Wechselfelder ausgedehnt, wobei der frühere Parameter  $x$  durch  $\gamma = x^2 + i \omega/D$  zu ersetzen ist. Es werden die elektr. Schwingungen in einer flachparallelen Elektrolytlösungsschicht betrachtet, sodann die Schwingungen in einem kugelförmigen Tropfen, endlich wird eine Anwendung für lebende Zellen gegeben, bei denen die dielekt. Permeabilität  $\epsilon_1$ , Leitfähigkeit  $\sigma_1$  u. DEBYE-Radius  $\delta_1$  zu unterscheiden sind. Auf dem Verschwinden dieser Zellenunterschiede beruht z. B. das Verschwinden der „Antennen“-Eigg. eines lebenden Organismus 20 Min. nach dem Tode. — Die Theorie des Vf. unterscheidet sich von früheren Theorien durch ihre Berechnung der Diffusionskräfte (d. h. der Endlichkeit des DEBYE-HÜCKEL-Radius), sie erklärt auch, warum disperse Systeme vom Typus Öl-W.-Emulsion, lebende Zellen, bei niederen Frequenzen hohe Kapazität u. sehr großen Ohm-Widerstand, bei hohen Frequenzen Kapazität u. Widerstand der dielekt. Permeabilität der dispersen Phase entsprechend aufweisen, wobei die Kontakteffekte (an den Teilchengrenzen beider Komponenten) zurücktreten. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 148—54. März/April 1948. Leningrad, Polytechn. Inst.) v. WILPERT. 144

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

A. J. Stosick und Elton B. Hunt, *Scheinbares Molvolumen von Natrium in flüssiger Ammoniak*. KRAUS, CARNEY u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 49 [1927.] 2206) hatten für das Molvol. von Na in fl.  $\text{NH}_3$  Werte zwischen  $64 \text{ u. } 67 \text{ cm}^3$  gefunden, während Ogg in einer Reihe neuerer Arbeiten (z. B. J. Amer. chem. Soc. 68 [1946.] 155) dafür  $700$  bis  $1000 \text{ cm}^3$  angibt. Vff. bestätigen durch eigene Messungen, die kurz beschrieben werden, die Ergebnisse von KRAUS. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2826—27. Aug. 1948. Ames, Iowa, Iowa State College, Dep. of Chem.) A. REUTER. 148

W. I. Lebedew, *Die Dichte einfacher Körper in festem Zustand*. In jeder Gruppe des period. Syst. nimmt die D. mit wachsender Ordnungszahl zu; innerhalb jeder Periode hat das Element der 3. Gruppe die größte D.; unter den Elementen der Nebengruppen haben diejenigen der 3. Nebengruppe die kleinste Dichte. Ausnahmen sind Be u. O. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 515—18. 11/12. 1948.) KIRSCHSTEIN. 148

Sidney W. Benson, *Kritische Dichten und verwandte Eigenschaften von Flüssigkeiten*. Zuerst wird der Begriff der reduzierten D. von Fl. allg. u. bes. beim Kp. dis-



kutiert. Für die meisten Fll. ist der Wert der reduz. D. beim Kp.  $2,68 \pm 3\%$ . Nur  $H_2$ , He, Ne u.  $PH_3$  haben niedrigere Werte. Die empir. Relation  $\Delta s = -0,422 \log \Pi_s + 1,981$  gilt innerhalb  $\pm 3\%$  für assoziierte u. reguläre Fll. ( $\Delta s =$  reduz. D. u.  $\Pi_s =$  reduz. Druck beim Kp.). Für reguläre Fll. kann das Vol.  $V_{krit.}$  bei der krit. Temp. nach der Formel  $V_{krit.} = 2,68/D_s$  berechnet werden. Weiter werden Formeln zur Berechnung der VAN DER WAALS-Konstanten  $b$ , der Konstanten  $\alpha$  (in dem Gesetz der geradlinigen Durchmesser) u. der krit. Temp. angegeben. (J. physic. Colloid Chem. 52. 1060—74. Juni 1948. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chemistry.) LIERMANN. 148

M. A. Fineman und W. E. Wallace, *Bildungswärmen und einige abgeleitete thermodynamische Eigenschaften fester NaCl-NaBr-Lösungen*. Durch Schmelzen u. Tempern von verschied. NaCl-NaBr-Mischungen wurden homogene feste Lsgg. hergestellt. Der Unterschied der Wärmeinhalte der festen Lsg. u. des entsprechenden mechan. Gemischs wurde direkt in einem Zwillingscalorimeter durch Auflösen der festen Lsg. u. des Gemisches festgestellt. Die erhaltenen Werte für  $25^\circ C$  sind durch  $\Delta H = 1433 N - 1616 N^2 + 182,8 N^3$  darstellbar, wobei  $N$  den Molenbruch des NaBr bedeutet. Gleichungen für die relativen partiellen mol. Wärmeeinheiten werden angegeben. Die bei der festen Lsg. auftretende Entropieänderung wird unter der Annahme vollständiger Unordnung berechnet; daraus ergibt sich die Änderung der Freien Energie bei Bldg. der festen Lösung. Nach einer Tangentenmeth. werden die Lösungsgrenzen zwischen 0 u.  $250^\circ C$  bestimmt, die krit. Lösungstemp. liegt bei  $341^\circ C$  u.  $N = 0,45$ . Unterhalb dieser Temp. ist das Syst. in einem weiten Bereich nur in zwei Phasen stabil, doch konnte auch nach wochenlanger Lagerung röntgenograph. keine Entmischung festgestellt werden. Infolge der Annahmen bei der Berechnung der Entropieänderung ist auch die Exaktheit des Phasendiagramms begrenzt, experimentelle Nachprüfung ist erwünscht. Die nach TOBOLSKY berechneten Mischungswärmen weichen stark von den hier gefundenen ab. Unzulänglichkeiten in der TOBOLSKYSchen Ableitung werden erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4165—69. Dez. 1948. Pittsburgh, Pa., Univ.) SCHÜTZA. 155

Je. N. Gapon, *Hydratationswärme der Alkalimetall- und Halogen-Ionen*. Krit. Übersicht über die bisherigen Methoden zur Berechnung der Hydratationswerte von Ionen. Mittels der Werte der Hydratationswärmen (I) der Alkalihalogenide berechnet man die Werte für die absol. I der übrigen Ionen. Die theoret. Vorstellungen von BERNAL u. FOWLER entsprechen diesen Anforderungen. Vf. berechnet die I der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von den Ionenradien u. stellt allgemeingültige Formeln auf für die Hydratationsentropie u. die Entropie der gelösten Ionen, wobei diese linear von

$\frac{1}{(r + r_{H_2O})^2}$  mit  $r$  als Ionenradius abhängen. Die Ergebnisse werden an den Alkali- u. Halogenionen unter Verwendung der GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien geprüft. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 233—42. Febr. 1948. Moskau, Landw. Timirjasow-Akad.) HELMS. 155

F. I. Wassenin, *Die Natur der Wärmeentwicklung bei der Synthese von Calcium-silicaten*. Der bei der therm. Synth. von Ca-Silicaten auftretende exotherme Effekt wird durch therm. Analyse untersucht. Die vom Vf. gewählte Anordnung gibt gleichzeitig die Erhitzungskurven der Probe u. des Ofens u. die Differenzkurve für ein Material ohne Wärmeeffekt. Aus dem Verhalten der 3 Proben von der Zus.  $2 CaCO_3 : SiO_2, 2 CaO : SiO_2$  u.  $CaO : SiO_2$  kann entnommen werden, daß der 1. endotherme Effekt bei  $570^\circ C$  durch Übergang von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Quarz auftritt. Bei  $1265^\circ C$  wirkt CaO auf  $SiO_2$  endotherm ein. Diesem überlagert sich ein exothermer Effekt zwischen  $1385^\circ$  u.  $1425^\circ C$ . Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurde in der erhitzten Probe der anfänglichen Zus.  $2 CaCO_3 + SiO_2$  die Menge des freien CaO bestimmt u. gefunden, daß bis  $1385^\circ C$  52% u. bis  $1425^\circ C$  weitere 28% in Rk. getreten waren. Die restlichen 20% CaO reagieren mit  $SiO_2$  endotherm. Der exotherme Effekt wird daher dem Übergang von  $\alpha$ -Quarz in  $\alpha$ -Cristoballit zugeschrieben. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 389—95. April 1948. Labor. für Unterss. der Mineralien des „Giprozements“.) HELMS. 155

G. J. Ekkers, A. Farner und R. Kläuti, *Der Thomson-Koeffizient einiger Metalle bei hohen Temperaturen*. Das Meßverf. beruht darauf, daß die THOMSONWärme nicht von der Art des Temp.-Gefälles u. nicht vom Querschnitt des Leiters abhängig ist. Für  $W, Mo$  u.  $Pt$  wurde  $\sigma/T$  zu  $-0,93 \cdot 10^{-8}$  bzw.  $-1,05 \cdot 10^{-8}$  bzw.  $-1,05 \cdot 10^{-8}$  V/Grad<sup>2</sup> gefunden in guter Übereinstimmung mit der Theorie. (Helv. physica Acta 21. 218—19. 10/8. 1948. Zürich, Albiswerk.) WESLY. 155

Leo Shartsis und Edwin S. Newman, *Energetische Verhältnisse in den Systemen  $PbO-B_2O_3$  und  $PbO-SiO_2$* . Die Lösungswärmen von  $PbO_{krist.}$ ,  $B_2O_{3glas.}$  und  $PbO-B_2O_3-$



Gläsern in 2n HNO<sub>3</sub> sowie von PbO<sub>krist.</sub>, SiO<sub>2glas.</sub> u. PbO-SiO<sub>2</sub>-Gläsern in einer Mischung von 2,5 n HNO<sub>3</sub> u. 48 %ig. HF sind calorimetr. bestimmt worden. Für PbO<sub>krist.</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3glas.</sub> u. SiO<sub>2krist.</sub> wurden die Lösungswärmen graphisch extrapoliert oder mit Hilfe der Literaturwerte für die Schmelzwärmen rechnerisch ermittelt. Aus den Lösungswärmen berechnen Vff. die Reaktionswärmen für die Glasbildung aus den kristallisierten oder gläserigen Oxydkomponenten bei Zimmertemperatur. Die benutzten Calorimeter werden beschrieben. (J. Res. nat. Bur. Standards 40. 471—78. Juni 1948. Washington.) SARRY. 155

H. Klaukens und H. G. Wolfhard, *Messungen in der Reaktionszone einer Bunsenflamme. Acetylen/Luft, Propan/Luft u. Acetylen/O<sub>2</sub>-Gemische* wurden bei Gesamtdrücken zwischen 760 mm Hg u. wenigen mm in Bunsenbrennern verbrannt. Dabei wurde der Durchmesser des Brenners proportional dem Gesamtdruck gehalten. Der Temp.-Verlauf der Flamme, bes. in der Reaktionszone, wurde bestimmt. Bei Messungen nach der Schlierenmeth. ergab sich, daß das Schlierenbild nicht dem Bild des leuchtenden Konus entsprach. Der Wärmefluß in der Reaktionszone bedingt eine breitere Zone, in der eine Vorheizung stattfindet. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 193. 512—24. 21/7. 1948.) ROEDER. 157

W. T. David, C. Rounthwaite und N. Carpenter, *Atomarer Sauerstoff und Dissoziation in Flammgasen*. In Flammgasen aus der Verbrennung von CO-Luft-Mischungen findet eine abnorme Dissoziation statt. Wenn die Dissoziationsprodd. von metastabilem CO<sub>2</sub>, CO u. O sind, muß eine beträchtliche Konz. von atomarem O auftreten, wenn nicht CO im Überschuß vorhanden ist. Experimente mit der NO<sub>2</sub>-Probe auf atomares O bestätigen das. Gemische von CO bzw. CH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> wurden verbrannt u. NO<sub>2</sub> in versch. Höhen oberhalb der Verbrennungszone in die Flammengase eingebracht. Nur im Falle von O<sub>2</sub> im Überschuß trat eine kräftige gelbgrüne Farbe, das Anzeichen von atomarem O, auf. In diesem Falle wichen Temperaturmessungen um einige Hundert Grad C voneinander ab. Im Falle eines starken O<sub>2</sub>-Unterschusses dagegen wurde immer die gleiche Temp. der Flammengase gemessen. Die Verss. wurden bei Atmosphärendruck durchgeführt. Dabei werden die Gleichgewichtszustände sehr schnell nach Einleiten der Verbrennung erreicht, d. h. die Reaktionszone ist sehr schmal. Bei niedrigeren Drücken werden die Reaktionszonen breiter. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, einzelne Zwischenprodd. zu untersuchen. (Nature [London] 161. 726. 8/5. 1948. Leeds, Univ., Engineering Dep.) LINDBERG. 157

Günther Böhm und Klaus Clusius, *Die Struktur aufsteigender H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen*. Zum Färben von H<sub>2</sub>-Flammen eignete sich CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub> u. Fe(CO)<sub>5</sub>. CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist unverbrennlich u. bringt bei Zumischung eine H<sub>2</sub>-Flamme durch abgeschiedenes festes Chromoxyd zu hellem dunkelorange-rotem Leuchten. Ein Partialdruck von 0,3% erwies sich am zweckmäßigsten. 1% Ni(CO)<sub>4</sub> bewirkte durch das freiwerdende CO eine orangefarbene Flammenfärbung, erwies sich aber wegen der katalytischen Eigg. des Ni nicht immer als brauchbar. Vff. untersuchten in 5 cm weiten Glasrohren aufsteigende H<sub>2</sub>-Flammen in Luft, O<sub>2</sub> u. in Gemischen von O<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub> u. SF<sub>6</sub>, durch die D., Wärmeleitfähigkeit, Konvektion usw. variiert wurden. Die Verss. bewiesen, daß die aufsteigenden Flammen keine einheitliche Brennfäche besitzen, obgleich für gute Homogenität der Gasmischung gesorgt war. Es zeigten sich je nach den Konzentrationsverhältnissen durch Diffusions- u. Strömungsvorgänge bedingte Strukturen der Flammenfront mit allen Abstufungen von völliger Geschlossenheit bis zum Zerfall in viele Einzelflammen, deren Aufwärtsbewegung bereits ein turbulenter Vorgang war. Die Zahl der Flämmchen hängt mit ihrem Durchmesser zusammen. (Z. Naturforsch. 3a. 386—91. Juli 1948. München, Phys.-Chem. Inst.) ROEDER. 157

P. Laffitte, *Die freien Radikale in den Flammen*. Vf. schildert die geschichtliche Entw. der Verf. zur Best. der Radikale u. gibt eine Zusammenstellung der einzelnen Methoden, bes. der Feinstrukturanalyse in Emission u. Absorption u. der Massenspektroskopie. Vf. beschreibt das Auftreten versch. Radikale im inneren oder äußeren Konus der Bunsenflamme bei hoher u. niedriger Temp., z. B. bei der Verbrennung von Äther. Bes. behandelt werden die Radikale OH, CH, HCO, CH<sub>3</sub>CO, C<sub>2</sub>, CN, NO, NH, SO, CS, CCl, CBr, CJ, JO, BrO, ClO, PO, PH. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 27—41. Febr. 1948. Paris, Faculté des Sciences.) ROEDER. 157

K. Elser, *Wärmeübergangsmessungen an Quecksilber*. Durch Messung bei turbulenter Strömung von Hg in einem Eisenrohr mit einer näher beschriebenen App. soll ein Beitrag zur experimentellen Erforschung der Gesetzmäßigkeiten des Wärmeüberganges im Bereich sehr kleiner PRANDTLER Zahlen gegeben werden. Für die gefundenen Abweichungen zwischen Theorie u. Experiment läßt sich noch keine Erklärung



geben. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 330—36. Nov. 48. Zürich, ETH.)

HENTSCHEL. 158

**R. W. Powell**, *Die Ordinatenbeziehung von Bidwell und die thermische Leitfähigkeit flüssiger Metalle*. Nach BIDWELL u. HOGAN (C. 1948. I. 431) hat in der Beziehung  $k/\rho C = K/T + K'$ , wobei  $k$  die thorm. Leitfähigkeit,  $\rho$  die D.,  $C$  die spezif. Wärme,  $T$  die absol. Temp. u.  $K$  u.  $K'$  Konstanten bedeuten, die Größe  $K'$  für den fl. u. festen Zustand eines Metalls den gleichen konstanten Wert. Eine Prüfung der Zahlenwerte ergibt jedoch, daß die Ordinatenabschnittsbeziehung zwar für  $Sn$  gültig ist, nicht aber für  $Zn$ . Bei  $Pb$  ist die Beziehung nach Zahlenwerten von BIDWELL erfüllt, Zahlenwerte von KONNO sprechen dagegen. (J. appl. Physics 19. 995—96. Nov. 1948. Teddington, National Phys. Labor.)

SCHÜTZA. 158

**Fritz Rössler**, *Wärmeübergang an feuchten Oberflächen und Verdunstung*. Der Wärmeübergangskoeff. von feuchten Oberflächen wird aus dem für trockene unter Heranziehung der Psychrometorthorie hergeleitet. Es ergibt sich formal die gleiche Beziehung wie beim Wärmeübergang bei einer trockenen Oberfläche, jedoch tritt statt  $\alpha$  die Größe  $\beta = \alpha [1 + (1560/p) \cdot dE/d\theta]$  mit dem Wasserdampfdruck  $p$  in mm u. der Temp.-Abhängigkeit des Wasserdampfdruckes  $dE/d\theta$  auf. Dies gilt für den Grenzfall der feuchten Wand mit geringer Wärmekapazität. Ist dagegen die Wärmekapazität der Wand sehr groß, so erhält man den Faktor  $\alpha (1 + 5,4f/p)$  mit der Luftfeuchte  $f$  in g/cm<sup>3</sup> Feuchtluft. Kommt man unter bes. Umständen mit diesen beiden Grenzfällen nicht aus, so sind durch Kombination die Übergangsgebiete faßbar. Von Interesse sind die entwickelten Beziehungen für chem.-techn. Apparaturen, Physiologie, Bioklimatologie, Geophysik u. andere Gebiete. Die Verdunstung u. Trägheit bei feuchten Thermometern wird kurz behandelt; die geforderte Temp.-Abhängigkeit u. Unabhängigkeit der Trägheit vom Feuchtigkeitsgeh. der Luft stehen mit dem Vers. in Übereinstimmung. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 165—68. Sept. 1948. Weil a. Rhein.)

SCHÜTZA. 158

L. D. Weld, A Textbook of Heat. New York: The Macmillan Comp. 1948. (436 S.) \$ 5,—.

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

**L. Je. Peregudowa und Ss. Ss. Wojutzki**, *Solubilisation des Benzols in Natriumoleatlösungen*. Für chem. reines Bzl. sowie Na-Oleat-Lsgg. als Emulgatoren wurden die Refraktionskoeffizienten bestimmt u. dabei der Einfl. folgender Faktoren festgestellt: 1) *Zeit*. Der Prozeß ist in allen Fällen während eines Tages beendet, am 2. Tag erfolgt keine Steigerung mehr; die größte Lösungsgeschwindigkeit entwickelt sich in den ersten 4—6 Stunden. 2) *Temperatur*. Untersucht wurde bei 10° u. 29°, die höhere Temp. begünstigt den Prozeß. 3)  $p_H$ . Steigerung der  $p_H$  der Na-Oleatlg. bringt ein Absinken der Löslichkeit mit sich. Unterhalb 9,15 erfolgt Koagulation, daher keine Unters. mehr möglich. 4) *Konz.* des Emulgators: Mit steigender Konz. der Na-Oleatlgg. (0,3 bis 99 %) steigt die Menge des je g Emulgator solubilisierten Benzols. 5) *Zusätzliche Elektrolyte* haben positiven oder negativen Einfl.; verwendet wurden 1- u. 10%ige NaCl- u. NaHCO<sub>3</sub>-Lösungen. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 309—16. Juli/Aug. 1948. Labor. für Kolloidchemie des „ZNIKS“) v. WILPERT. 161

**Ss. G. Mokruschn** (unter Mitarbeit von W. G. Posstyljakow), *Experimentelle Untersuchung laminarer Systeme*. 18. Mitt. *Bildung dünner Filme auf der Oberfläche von Nickel-tetra-ammoniakatlösungen*. Es wird gezeigt, daß bei der Hydrolyse von Ni-Tetraammoniakat an der Oberfläche der Lsg. Filme entstehen, die eine Folge von (ca. 25) Interferenzfarben zeigen. Die Filme sind für NH<sub>3</sub> durchlässig; sie bilden sich an der Oberfläche u. bauen sich von der unteren Seite des Films weiter auf. Die kolloiden Ni-Hydroxydteilchen werden als tafelförmig angenommen. Die Dicke der Filme wurde aus der Interferenzfärbung erschlossen. Die Zeit, in der sich die Filme ausbilden, ist von der Konz. u. der Temp. der Lsg. abhängig, vor allem jedoch wird sie durch Überblasen von Luft über die Oberfläche abgekürzt u. zwar so stark, daß eine direkte Abhängigkeit von der Luftstromgeschwindigkeit ermesen werden kann: an Stelle von Tagen (ohne Luftstrom) bildet sich der Film in Min. bei stärkerem Überblasen. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 305—08. Juli/Aug. 1948. Swerdlowsk, Labor. für Kolloidchemie des Ural-Ind.-Inst. u. der Ural-Univ.) v. WILPERT. 161

**S. Levine**, *Wechselwirkung zwischen kolloiden Teilchen*. 2. Mitt. *Erörterung der theoretischen Grundlagen*. (1. vgl. Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] Die vom Vf. aufgestellte Theorie der freien Energie zwischen zwei koll. Teilchen wird erweitert, u. es wird gezeigt, daß die Ergebnisse aus einer Form der LIPPMANNSCHEN Gleichung hergeleitet werden können, die sich unter Annahme eines konstanten Oberflächenpotentials auf die



Ausgangsformel von VERWEY u. OVERBECK zurückführen läßt. Das Modell zweier unbegrenzter, paralleler Platten führt zu dem falschen Resultat einer Anziehung, weil die Kantenwirkungen unberücksichtigt bleiben. Das führt zu einem unendlich großen Potential an den Platten bei Entladung der Ionen, wenn man die Zahl der adsorbierten Ionen als fest annimmt, u. führt dabei einen irreversiblen Vorgang ein. Eine exakte Unters. des Einfl. einer endlichen Größe der Platten ergibt dagegen eine Abstoßung. Die Theorie läßt nicht Glieder elektr. Natur beiseite wie die von OVERBECK u. ist allgemeiner als die von VERWEY u. OVERBECK, da sie nicht die Annahme eines konstanten Oberflächenpotentials enthält. In Übereinstimmung mit den Unterss. dieser Vff. erhält man in verd. Solen eine Abstoßung zwischen den Doppelschichten zweier koll. Teilchen. Indem man das mittlere Potential dem Potential der durchschnittlichen Abstoßungskraft an der Teilchenoberfläche gleichsetzt, erhält man wahrscheinlich eine gute Annäherung. (Trans. Faraday Soc. 44, 833—43. Okt. 1948. London, Birkbeck Coll.) HENTSCHEL. 164

D. M. Tolstoi, *Über den Effekt des Gleitens disperser Systeme an der Wandung.* 2. Mitt. *Die Methodik der Untersuchung des Effekts sowie die vorläufigen Versuchsergebnisse.* (1. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 9. [1947.] 450.) Zur Messung des Gleiteffekts an der Wandung wurde eine App. aufgebaut, bei welcher nach dem Verf. des „flachen Glitschers“ ein bewegliches Täfelchen auf einem anderen feststehenden zum Gleiten gebracht wird; es werden die Vorzüge dieser Meth. vor den üblichen Viscosimetermessungen zur Best. des Wandgleiteffekts sowie der rheolog. Charakteristiken aufgezählt. Vf. untersuchte 3 konsistente Schmiermittel (mobile grease No. 2, AM 33 Ss/552 u. das stark synhäret. Fettsolidol) sowie opt. flache Glasplatten, opt. flache polierte Stahlplatten u. flache mit der Feile bearbeitete Stahlplatten; wobei der Einfl. der verschied. Lyophilie u. Glätte der Oberfläche ermittelt wurde, die bei Nachweis u. Messung des starken Gleiteffekts hervortreten, der als Solvat-Mechanismus gedeutet wird. Auch die wahren rheolog. Charakteristiken werden gemessen. Berechnet wird die Größenordnung der Korrekturen, es werden Gleichungen zur Berechnung der anliegenden Wandschicht, Viscosität, Gleitgeschwindigkeit usw. aufgestellt sowie ein Verf. zur Best. der „Rauheit“ einer Oberfläche (integrale Schätzung) vorgeschlagen. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 133—47. März/April 1948. Moskau, Stalin-Inst. für Drehbank-Werkzeuge.) W. WILPERT. 172

A. A. Trapesnikow und Je. M. Schlossberg, *Untersuchung der elastisch-viscosen Eigenschaften kolloider Systeme mit der Pendelmethode.* Zur Messung des Schubmoduls wurde hier ein dynam. Verf. angewendet, u. zwar einmal, indem ein kugelförmiges Federpendel in dem koll. Syst. auf u. ab schwang, zweitens durch horizontale Dreh-schwingungen zweier in der Fl. befindlicher Zylinder. Von einer 5- u. einer 10%ig. Lsg. von Al-naphthenat und einer 5%ig. Lsg. von Al-stearat wurden Schubmodul E und Viscosität  $\eta$  gemessen, woraus sich die Relaxationszeit  $\theta = \eta/E$  ergab. Im allgemeinen nahm der Wert von E mit steigender Schwingungsdauer des Pendels ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 791—94. 21/10. 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 172

Henry Green, *Der Einfluß, den die Konsistenzkurve auf die Konstruktion der modernen Viscosimeter gehabt hat.* Zwei Annahmen, die 1916 über die Capillarkonsistenzkurven gemacht wurden, haben sich als unkorrekt erwiesen; a) der obere Teil der Kurve verläuft linear u. b) der untere Teil der Kurve kann durch ein additives Glied (Druckkorrektur) in dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz korrigiert werden (Pfropfen-Fließen). Die mathemat. Analyse der Konsistenzkurven durch BUCKINGHAM ergab, daß diese Druckkorrektur (Yield Value) eine Materialeig. ist u. nur durch eine Gleichung mit 4 Variablen wiedergegeben werden kann. Dies führte REINER u. MILLIN dazu, das Capillarprinzip zugunsten des COUETTEprinzips aufzugeben. Die Tendenz geht heute dahin, ein Mehrpunktviscosimeter zu konstruieren (mit einem großen Geschwindigkeitsgefällebereich), woran die Rheologen eifrig arbeiten, ohne darüber viel zu veröffentlichen. Die App.-Konstante für die Viscosität wird zu  $S = (1/R_b^2 - 1/R_c^2)/4\pi h$  u. für die Fließfestigkeit (Yield Value) zu  $C = S/\ln(R_c/R_b)$  angegeben, worin  $R_c$  Radius des äußeren Zylinders (Schale = cup) u.  $R_b$  Radius des inneren Zylinders (bob) u. h die Eintauchtiefe bedeuten. (J. Colloid Sci. 3. 129—33. Mai 1948. New York, Interchemical Corp.) UNSTÄTTER. 172

B. Derjagin und Je. Pitschugin, *Messung der Viscosität von polymolekularen Flüssigkeitsgrenzschichten nach der Blasmethode. Grenzphasen.* Nach Beschreibung der Meth. u. Ableitung der Formeln, nach denen die Dicke des Ölfilms zu berechnen ist, geben Vff. die Werte der Viscosität in einer 5—10  $\mu$  dicken Schicht von Tributyrin,  $C_{30}H_{58}$



(Olefin mit 2 Doppelbindungen), Vaselineöl, Ricinusöl sowie von einem amerikanischen u. einem russischen Flugzeugöl auf Stahl an. Das Vaselineöl wurde nicht nur rein, sondern auch mit Zusätzen von Stearinsäure (0,1 bis 10%), Oleinsäure (0,1 bis 1%) u. Diäthylsebacinat (0,001 bis 1%) untersucht. In den meisten Ölen ließen sich zwei Schichten feststellen, in denen die Viscosität von der Vol.-Viscosität verschieden war; die eine Schicht war 60 bis 120  $\mu$ , die darüberliegende 60 bis 100  $\mu$  dick. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 53—56. 1/11. 1948. Zentralinst. für Flugzeugmotorenbau u. Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 172

W. E. Grant, W. J. Darch, S. T. Bowden und W. J. Jones, *Oberflächenspannung und Viscosität von Uranyl-salzlösungen*. Vff. zitieren zuerst die von verschied. Autoren aufgestellten Formeln u. berichten über ihre Messungen der Oberflächenspannung u. Viscosität der Lsgg. von Uranyl-nitrat-hexahydrat, Uranylacetat-dihydrat u. wasserfreiem Uranylacetat in W. u. Methanol bei Temp. von 0° bis etwa zum Kp. des Lösungsmittels. Die Verss. haben gezeigt, in welchen Fällen die Gleichungen von BUGLIGINSKY bzw. die von FREUNDLICH bessere Ergebnisse geben. Ferner wird der Einfl. der angeführten Salze auf die Viscosität angegeben u. festgestellt, wann die Gleichungen nach JONES-TALLEY bzw. FALKENHAGEN-DOLF-VERNON anwendbar sind. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1227—36. Okt. 1948. Cardiff, Wales, Univ. Coll., Tatam Labor.)

JÄGER. 172

Félix Kauer und Henri A. Sack, *Rheologische Messungen an einigen Lösungen von Goudron und Teer*. Mit einem COUETTE-App. werden Lsgg. von Goudron u. Teer in Bzl., Nitroblz. u. Anilin untersucht. Es werden Winkelgeschwindigkeiten als Funktion des Torsionsmomentes aufgetragen. Hierbei zeigt sich, daß sich die Lsgg. dieser Stoffe in den polaren Lösungsm., wie reinviscose (NEWTONSche) Fl. verhalten. Die Lsgg. in apolaren Lösungsm., wie Bzl., zeigen in einem Konzentrationsbereich von 30 bis 75% deutliche Abweichungen vom NEWTONSchen Definitionsgesetz der Viscosität. Die Kurven sind gegen die Kraftachse deutlich gekrümmt u. zeigen daher „inverse Thixotropie-dilatancy“. Die Torsionsmomente gegen die Konz. aufgetragen ergeben S-förmige Kurven mit einer Wendetangente, wobei der betreffende Konzentrationsbereich als Koagulationszone bezeichnet wird. Die Lsgg. in Anilin zeigen deutliche Abhängigkeit von der Dauer der eingelegten Ruhepausen, was als thixotrope Hysteresis bezeichnet wird. Nach der Klassifikation des BRITISH RHEOLOGIST CLUB können diese Systeme als Nichtnewtonsche bezeichnet werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 337—39. 26/1. 1948.) UMSTÄTTER. 173

W. I. Lewin, *Statistische Theorie der aktiven Oberflächen*. Ausführliche Zusammenfassung der von sowjetischen Forschern (SELDOWITSCH, ROGINSKI, FRUMKIN u. a.) entwickelten Theorie, deren Grundzug darin besteht, daß die Oberfläche des Adsorbenten (Katalysators) nicht einheitlich ist. Die Verhältnisse bei der Adsorption reiner Stoffe u. bin. Gemische werden mathemat. behandelt, ebenso der katalyt. Prozeß für die 3 Fälle, daß die Reaktionsgeschwindigkeit a) von der Adsorption der Komponenten auf den Katalysator, b) von der am Katalysator verlaufenden chem. Rk., c) von der Geschwindigkeit der Desorption abhängt. Abschließend wird auf die (weniger wahrscheinliche) Theorie von WOLKENSTEIN hingewiesen, der eine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Partikeln annimmt. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 174—203. März/April 1948. Moskau.) KIRSCHSTEIN. 176

Ss. P. Shdanow, *Zur Frage der Strukturberechnung poröser Sorbentien aus den Sorptionsisothermen*. Um zu prüfen, ob man für die Berechnung der Porengröße von der Adsorptions- oder von der Desorptionsisotherme ausgehen muß, wurde ein Adsorbens mit bidisperser Struktur hergestellt. Zutreffende Werte wurden erhalten, wenn die Porengröße aus der Desorptionsisotherme nach der THOMSONSchen Gleichung berechnet wurde. Eine genauere Unters. über den Ad- u. Desorptionsvorgang bestätigt die Richtigkeit dieser zunächst empirisch erfolgten Wahl. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 853—56. 11/8. 1948. Staatl. Opt. Inst.) KIRSCHSTEIN. 176

Terrell L. Hill, *Statistische Mechanik der multimolekularen Adsorption*. 3. Mitt. Einführende Behandlung der horizontalen Wechselwirkung, Capillarkondensation und Hysteresis. (2. vgl. C. 1948. I. 1282.) Auf Grund der Theorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (C. 1940. I. 1477) werden die Wechselwirkg. u. Phasenänderungen ersten Grades für den Fall der lokalisierten u. der prakt. wichtigeren nicht lokalisierten monomolekularen Adsorption besprochen. Des weiteren die multimolekulare Adsorption an freien Oberflächen u. zwischen 2 parallelen Wänden unter besonderer Berücksichtigung der horizontalen Wechselwirkg. der Kräfte, welche in der BET-Theorie ignoriert werden.



Mathemat. Ableitungen u. Auswertung. Es schließen sich kürzere Betrachtungen an über die Grenzen der gittermäßigen Betrachtungsweise, über die Verhältnisse bei andern als einfach kubischen Gittern, über die Vertiefung der Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen durch Einführung des quasischemischen Modells nach FOWLER u. GUGGENHEIM (Statistische Thermodynamik, Kap. 10) u. über die Capillar-Kondensation. Die entwickelten Theorien gestatten eine Deutung der Tatsache, daß die Adsorptionskurve unterhalb der Desorptionskurve liegt. (J. chem. Physics 15. 767—77. Nov. 1947. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

WIECHERT. 176

Terrell L. Hill, *Statistische Mechanik der multimolekularen Adsorption*. 4. Mitt. *Die statistische Analogie der BET-Konstanten  $a_1 b_1 / b_1 a_2$ . Behinderung der Rotation symmetrisch zweiatomiger Moleküle in der Nähe einer Oberfläche* (3. vgl. vorst. Ref.) Da eine mathemat. exakte Einbeziehung der Freiheitsgrade u. Verteilungsfunktionen für ein an der Oberfläche adsorbiertes Mol. noch nicht möglich ist, wird eine halbquantitative Betrachtung gegeben. Behandelt wird die Beeinflussung der Freiheitsgrade eines zweiatomigen symm. Mol. an einer Oberfläche unter besonderer Berücksichtigung von großen die betreffende Bewegung hindernden Potentialschwellen bzw. niedriger Temperaturen. Die VAN DER WAALS-KRAFT-Wrkg. zwischen dem Mol. u. einem adsorbierenden Teilchen wird vereinfacht gleich der Summe der KRAFT-Wrkg. jedes einzelnen Atoms des zweiatomigen adsorbierten Mol. gesetzt. Die Beziehung auf das gesamte Adsorbens wird durch Integration nach London (C. 1931. I. 1057) erhalten. Aus der BET-Konstante C werden numerische Werte für die Konstante R = 5—10 entwickelt u. die Ursache der Abweichung von dem Wert von CASSIE (Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 450) R = 1/50 diskutiert. Abschließend die Temp.-Abhängigkeit von R. (J. chem. Physics 16. 181—89. März 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

WIECHERT. 176

O. Beeck, A. W. Ritchie und A. Wheeler, *Die Adsorption von Wasserstoff an Nickel-Katalysatoren*. 1. Mitt. *Der Sintereffekt*. Adsorbtiionsisobaren von H<sub>2</sub> sind bei 0,1 mm Druck an aufgedämpften Ni-Filmen im Temp.-Intervall von -196° C bis 400° C aufgenommen und ihre Abhängigkeit von der Sintertemp. (23°, 200°, 400° C) der Filme untersucht worden. Herst. der Filme erfolgte nach O. BEECK, A. E. SMITH u. A. WHEELER. (C. 1941. II. 1475.) Die Messungen lassen 2 Arten von Adsorption erkennen, eine sofort u. eine sehr langsam verlaufende. Die Menge des adsorbierten H<sub>2</sub> nimmt mit steigender Sintertemp. ab, während das Verhältnis von langsamer zu rascher Adsorption wächst. Vff. erklären die von anderen Autoren als aktivierte Adsorption bezeichnete langsame Adsorption als „Sorption“ des H<sub>2</sub> in Räumen innerhalb des Metallgitters, die größeren Molekeln nicht zugänglich sind. Die bei der schnellen Anfangsadsorption (Chemisorption) von H<sub>2</sub> besetzte Fläche stimmt überein mit der bei der Chemisorption von CO, der VAN DER WAALSSchen Adsorption von Kr u. der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrierung wirksamen Fläche. Es wird eine Überprüfung der Ergebnisse von H. S. TAYLOR u. SHOU-CHU-LIANG, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1306. 2489 vorgeschlagen. (J. Colloid Sci. 3. 505—10. Dez. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Company.)

SARRY. 176

M. M. Dubinin und Je. D. Sawerina, *Struktur und Sorptionseigenschaften der aktiven Kohle aus Phenol-Aldehyd-Harz*. Phenol-Aldehydharze wurden in Bakelitform im Stadium C durch langsames Erhitzen (bis 500°) im bedeckten Tiegel carbonisiert (gegen Ende ½ Stde. lang im Vakuum bei 1000°). Von dieser Kohle wurden 3 Serien in rotierender Quarzretorte mit CO<sub>2</sub> aktiviert; bei 1000, 850 u. 750°. Die Aktivierung der Bakelitkohle verläuft bei 850° am günstigsten; bei geringstem Abbrand wird das maximale Vol. des Adsorptionsraums gewonnen, wobei die entstehenden Mikroporen von besonderer Feinheit sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1053—56. 21/8. 1948.)

v. WILPERT. 176

Neal R. Amundson, *Ein Beitrag zur Mathematik der Adsorption in Lagerstätten*. Die Beschreibung der Adsorption von Flüssigkeits- u. Gaslsgg. in Lagerstätten führt auf ein Syst. nichtlinearer, partieller Differentialgleichungen, deren vollständige Lsg. im allg. nicht möglich ist. Vff. gibt eine explizite Lsg. für den Spezialfall einer irreversiblen Adsorption. Das Ergebnis wird diskutiert u. mit schon vorhandenen Näherungslsgg. verglichen. (J. physic. Colloid Chem. 52. 1153—57. Okt. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

LIERMANN. 176

M. Towbin und A. Konenko, *Die Kinetik nichtstationärer heterogener Prozesse*. 1. Mitt. *Die Kinetik der Absorption von Sauerstoff durch Wasser*. Vff. untersuchen die Adsorptionskinetik von Luftsauerstoff durch einen fallenden W.-Tropfen u. geben experimentell u. theoret. die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Fallhöhe des Tropfens u. der Zeit des Kontaktes mit der Luft, von der Temp. (Minimum



bei 15°) u. Tropfengröße, sowie den Einfl. von oberflächenakt. Stoffen; diese setzen die Absorptionsgeschwindigkeit stark herab; ihre Wrkg. nimmt jedoch mit Zunahme der Dauer des Kontaktes der Tropfen mit der Luft bedeutend ab. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1331—43. Nov. 1948. Kiew, Inst. für Hydrobiol. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) AMBERGER. 176

Je. N. Gapon und T. B. Gapon, *Der Mechanismus der Bildung der Chromatogramme*. Vff. erläutern das Wesen der Bldg. der Mol.- u. Ionenaustausch-Chromatogramme (Literaturangaben). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 817—20. 11/5. 1948. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) AMBERGER. 177

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

Paul Kirkpatrick und A. V. Baez, *Röntgenoptische Bilder*. Kurzer Bericht über Verss., mit Hilfe der Totalreflexion (nicht BRAGG'sche Reflexion) der Röntgenstrahlen an konkaven Oberflächen opt. Bilder zu erzeugen. Die Meth. ist analog der Entstehung opt. Bilder durch gekreuzte Zylinderlinsen. Sphärische Glasflächen mit Gold- oder Platinschichten wurden benutzt, die Krümmungsradien lagen zwischen 20 u. 100 Meter. Der theoretische Mindestabstand zweier Objektpunkte, die mit solchen Röntgen spiegeln noch auflösbar sind, ist von der Größenordnung 100 Å, obgleich diese Auflösung mit hoher Vergrößerung vorläufig noch nicht vereinbar zu sein scheint. (Physic. Rev. [2] 73. 1234—35. 15/5. 1948. Stanford Univ.) FAESSLER. 181

A. Taylor, *Eine neuartige Röntgenröhre mit rotierender Anode*. Nach einer kurzen Betrachtung der theoret. Unters. beschreibt Vf. ausführlich eine neue Röhre mit rotierender Anode, bei der, anders als bei den früheren Konstruktionen, Vakuumdichtungen an bewegten Teilen vermieden sind. Bei 1370 Umdreh./Min. kann die Röhre im Dauerbetrieb mit 100—120 mA bei 45 KV belastet werden. Sie ist für die Kristallstrukturforschung bestimmt. (Proc. phys. Soc. 61. 86—94. 1/7. 1948. English Electric Co. Ltd., Res. Dep.) FAESSLER. 181

Alexander R. Stokes, *Phasenwinkelbestimmung in der Röntgenstrahlenkristallographie*. Vf. geht auf die von BOOTH (C. 1948. I. 6) angegebene Meth. der Phasenwinkelbest. aus den diffusen Reflexverb. zwischen den BRAGG-Reflexen bei zentrosymm. Gittern ein u. weist nach, daß die Annahme, die diffusen Reflexe seien durch die therm. Bewegung der Atome bedingt, nicht immer zutreffend sei u. z. B. durch Strukturstörungen, die auch nicht zentrosymm. zu sein brauchten, hervorgerufen werden könnten. Es folgt, daß die Amplitude der diffusen Reflexe (nicht gleich dem Strukturfaktor der Elementarzelle für einen Punkt zwischen den BRAGG-Reflexen, wie BOOTH voraussetzt), durchaus komplex sein kann. Dann kann die Amplitude kontinuierlich z. B. vom positiven zum negativen Reellen übergehen, ohne daß sie irgendwo als komplexe Größe Null zu werden brauchte. — Vf. weist weiter darauf hin, daß die Vorzeichenbestimmung der Phasen mit Vorsicht vorzunehmen sei, da diese noch von der Wahl des Ursprungs abhängig ist. (Nature [London] 161. 679—80. 1/5. 1948. London, King's College, Phys. Dep.) PLIETH. 181

John H. L. Watson, *Teilchengrößen-Bestimmung mit Elektronenmikroskopen*. Besprechung der Methoden u. Bedingungen, unter denen die Teilchenausmessungen an den Mikrophotos erfolgen, sowie der Zählungs- u. statist. Verfahren. Darlegung der Berechnung der spezif. Oberfläche. — Beispiele: *Acetylenruß*: 490 Å — 10% Durchmesser im geometr. Mittel; geometr. Standard-Abweichung: 270 Å; Gesamtbereich: 50—2000 Å; etwa 65% der Teilchen liegen zwischen 220—760 Å. — *Polyvinylacetat-Emulsionen*: 0,26—3,46 μ — 10% mittlerer Durchmesser; 0,06—2,55 μ Abweichung; 0,13—9,00 μ Gesamtbereich. — *Sperma*: 2,33 μ im Mittel; 0,45 μ Abweichung; 1,25—4,00 μ Gesamtbereich. Etwa 65% der Individuen besitzen einen Durchmesser von 1,88—2,78 μ. — *FRIEDLÄNDER-Bacillus*: durchschnittliche Länge 1,39 μ mit einer Abweichung von 0,42 μ. (Analyt. Chem. 20. 576—84. Juni 1948. Detroit, Mich., Medical Res. Inst., Henry Ford Hosp.) FREYTAG. 181

L. Marton, *Der elektronenoptische „Schlieren“-Effekt*. Erweiterung der Anwendungsgebiete des elektronenopt. „Schlieren“-Effektes gegenüber den bereits (vgl. C. 1949. I. 760) beschriebenen. Es werden angeregt: Die Ausmessung der elektr. u. magnet. Felder in Wellenleitern, die Messung von Kontaktpotentialen, das Studium der Mosaikstruktur von Kristallen, sowie ferromagnet. Untersuchungen. (J. appl. Physics 19. 687—88. Juli 1948. Washington, Nat. Bur. of Stand.) REUSSE. 181

E. G. Ramberg und J. Hillier, *Chromatische Aberration und Auflösung im Elektronen-Mikroskop*. Um schwer erkennbare, kontrastarme Objekte in der Elektronen-Mikro-



skopie gut erkennbar zu machen, wurde die Dunkelfeldmeth. eingeführt. Ihr Nachteil besteht darin, daß dabei Bilder mit inhomogenen Elektronen erzeugt werden, da die durchschnittlichen Energieverluste der Elektronen 20 Volt betragen. Vff. haben den Einfl. der dadurch verursachten chromat. Aberration berechnet u. können zeigen, daß die Auflsg. nicht merklich verringert wird, wenn bei gut zentrierter Optik mit einer gegenüber dem n. Optimalwert verkleinerten Objektivapertur gearbeitet wird. (J. appl. Physics 19. 678—82. Juli 1948. Princeton, N. Y., Rad. Corp. of America.)

RÉUSSE. 181

H. Mahl, *Der Stand der übermikroskopischen Oberflächenabbildung*. Vff. beschreibt die vier Verf., mit denen heute eine übermikroskop. Oberflächenabb. möglich ist. 1. Das Emissionsverf., 2. Das Abtastverf., 3. Das Schräg-Reflexionsverf. u. 4. Das Abdruckverfahren. Das Abdruckverf. ist das universellste u. bietet als einfaches u. als Doppelabdruckverf. vielseitige Verwendungsmöglichkeiten. Die anderen Verf. sind auf Spezialprobleme beschränkt, doch bieten sich für sie noch Verbesserungsmöglichkeiten (vgl. C. 1949. I. 1330). (Optik [Stuttgart] 3. 59—67. 1948. Wildsteig.)

v. BORRIES. 181

A. van Itterbeek und A. de Bock, *Schallgeschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit der Molekülassociation*. Unter Verwendung eines akust. Interferometers wird die Schallgeschwindigkeit in  $CCl_4$ ,  $BzL$ ,  $Ae$  u.  $CS_2$  zwischen F. u. Kp. gemessen. Der Assoziationsgrad relativ zum Assoziationsgrad am F. wird unter Verwendung einer empir. Gleichung von RAO (Ind. J. Phys. 14. [1940.] 109) aus Schallgeschwindigkeit u. D. berechnet. Die gleiche Rechnung wird unter Verwendung von Literaturdaten auch für He I u. II durchgeführt. Die Abnahme des relativen Assoziationsgrades ist für He II von der gleichen Größenordnung wie für W. (vgl. WEISSLER, C. 1949. I. 559), für die organ. Fll. geringer. Nur bei He II,  $CCl_4$  u.  $BzL$  verlaufen die Kurven annähernd linear mit der Temperatur. (Nature [London] 162. 611—12. 16/10. 1948. Louvain, Belgien, Univ., Phys. Labor.)

REITZ. 182

John F. Dreyer, *Das Fixieren molekularer Orientierung*. Erzeugung dünner Schichten von Methylenblau, Methylenviolett, Naphthol-Gelb S, Diamantschwarz F, Tartrazin, Alizarinrot S u. a. auf Glas-, Metall- oder Kunststoffoberflächen, die vorher in einheitlicher Richtung gerieben worden waren, durch Eindunsten konzentrierter Lsgg. der Farbstoffe in polaren Lösungsmitteln. Bei geeigneter Verdampfungsgeschwindigkeit erhielt Vff. Filme, die opt. anisotrop waren, aber keine Kristallgitter-Röntgeninterferenzen zeigten, also ähnlichen molekularen Ordnungszustand wie der nemat. Typ der anisotropen Fll. besaßen. Geeignete Lösungsm.: Methanol für bas. Farbstoffe, W. für saure Farbstoffe. Ebener Bau des Mol. scheint Voraussetzung für das Auftreten solcher orientierten Schichten zu sein. (J. physic. Colloid Chem. 52. 808—10. Mai 1948. Cincinnati, O., General Polaring Co.)

W. MAIER. 184

Robert L. Scott, *Ein Kriterium für normale Flüssigkeiten*. Nach PARASHAD (J. chem. Physics 15. [1947.] 761) können n. Fll. von assoziierten durch die Gleichungen  $\Delta E v \beta / V \alpha = T$  (n.) u.  $\Delta E v \beta / V \alpha > T$  (anomal) unterschieden werden. ( $\Delta E v$  Verdampfungswärme,  $\beta$  isotherme Kompressibilität,  $V$  Molvol.,  $\alpha$  krit. Ausdehnungskoeff. u.  $T$  absol. Temp.) Es wird gezeigt, daß sich diese Zusammenhänge schon aus der thermodynam. Zustandsgleichung ergeben. Diese liefert  $\Delta E v \beta / V \alpha = nT$  unter der Annahme, daß die gesamte innere Energie genügend genau durch ihre Verdampfungswärme ersetzt werden kann, u. daß diese in einem engen Vol.-Bereich in der Form  $E = a/V^n$  geschrieben werden kann. Für eine VAN DER WAALSsche Fl. ist  $n = 1$ ; damit ist die Gleichung mit der ersten identisch. Für eine Reihe n. Fll. ist  $n$  nicht sehr verschied. von 1 gemessen worden (HILDEBRAND u. Mitarbeiter, Physic. Rev. [2] 34. [1929.] 984). Für Methylalkohol u. Quecksilber ist  $n$  sehr verschied. von 1 in Übereinstimmung mit der zweiten Gleichung. (J. chem. Physics 16. 256. März 1948. Berkeley, Univ. of California.)

LINDBERG. 186

Karl Wirtz, *Platzwechselprozesse in Flüssigkeiten*. Im Rahmen einer ausführlichen Übersicht über Platzwechselprozesse werden einige Eig. von Fll. wie Diffusion, Viscosität, Ionenbeweglichkeit u. Thermodiffusion mit Hilfe des Platzwechselmodells beschrieben. Alle Ansätze enthalten die Anzahl der Platzwechsel eines Teilchens pro Sek. u. die mittlere Sprungweglänge. Übereinstimmungen mit den Experimenten werden diskutiert u. einige Probleme erstmalig mit dem Platzwechselmodell behandelt: exponentielle Abhängigkeit der Viscosität plast. Gesteine von der Schubspannung, Beeinflussung der Viscosität bzw. der Platzwechselenergie durch äußeren Druck, exponentielle Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Gläsern, Paraffin, wss. Ionenlsgg. usw., Zusammenhang zwischen den Löchern in Fll. u. der CAILLETTE-MATHIASschen Regel. In einem Literaturverzeichnis sind die neueren experimentellen



u. theoret. Arbeiten auf diesem Gebiet zusammengestellt. (Z. Naturforsch. 3a. 672 bis 690. Dez. 1948. Göttingen, Max-Planck-Inst. f. Phys.) E. REUBER. 186

T. A. Hoffmann und A. Konya, *Lineare Atomkette und metallischer Zustand*. Vf. berechnen für eine lineare endliche Kette von Atomen mit nur einem einzigen Valenzelektron die Energiestufen, indem sie nur die unmittelbaren Nachbaratome sich gegenseitig beeinflussen lassen. Aus dem Verh. der Elektronendichte am Ende der linearen Kette läßt sich bereits auf die Oberflächenverhältnisse von Metallen bzgl. Dipolmoment, Adsorption u. Arbeitsfunktion schließen. (J. chem. Physics 16. 1172—73. Dez. 1948. Budapest, Univ. for Techn. and Econ. Sciences, Phys. Inst.) WEISS. 197

T. S. Hutchison, *Kaltbearbeitung von Aluminium bei tiefen Temperaturen*. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Aluminium, das bei Raumtemp. u. bei der Temp. der fl. Luft kaltverformt wurde, ergaben Linienverbreiterungen nur bei den Tieftemp.-Verformungen. Es wird gezeigt, daß für die Linienverbreiterungen alle anderen Ursachen als die Gitterstörungen durch plast. Verformungen ausgeschlossen werden können. Diese Gitterstörungen werden bei Raumtemp. therm. ausgeheilt. (Nature [London] 162. 374—75. 4/9. 1948. St. Andrews, Univ., Dep. of Physics.) FAHLENBRACH. 197

R. Street und J. C. Woolley, *Eine Notiz über den  $\Delta E$ -Effekt bei Alnico*. An einer Alnico-Permanentmagnetlegierung der Zus. 10% Al, 18% Ni, 12% Co, 6% Cu, Rest Fe wird im gegossenen u. wärmebehandelten (1250°, Abkühlung 2° pro Sek., 2<sup>h</sup>600°, Luft) Zustande der  $\Delta E$ -Effekt (Änderung des E-Moduls bei der Magnetisierung) untersucht. Der  $\Delta E$ -Effekt ist für beide Zustände mit 0,02% außerordentlich klein. Auch die Dämpfungsdekremente sind mit  $2,5 \cdot 10^{-4}$  sehr klein. Es werden Nachwirkungerscheinungen bei der Magnetisierung beobachtet, die bei den wärmebehandelten Proben kleiner als bei den gegossenen waren. (Proc. physic. Soc. 61. 391—92. 1/10. 1948. Nottingham, Univ.) FAHLENBRACH. 197

Françoise Mahn, *Untersuchungen an Cer-Magnesium-Legierungen*. Die Ce-Mg-Legierungen wurden entweder durch Schmelzen unter einer Salzschnmelze, z. B. von CaCl<sub>2</sub>, KCl oder NaCl, oder durch Schmelzen in Ar-Atmosphäre hergestellt. Das Schmelzen unter einer Salzschnmelze bedeutet einen Verlust an Ce. Bei Verwendung eines Ca-Salzes enthält die Legierung jedoch keine Verunreinigung, die aus der Salzschnmelze stammen. Beim Schmelzen in der Ar-Atmosphäre läßt sich das Ce restlos wieder gewinnen. Die Zus. der Legierungen wird analyt. bestimmt. Die DD. der Ce-Mg-Legierungen sind kleiner als der Mischungsregel entspricht. Die D.-Kurve zeigt einen hyperbelartigen Verlauf, ohne das Vorliegen definierter Zusammensetzungen anzuzeigen. Aus den magnet. Messungen ergibt sich die Notwendigkeit, Fe vollkommen aus den Komponenten zu entfernen. Fe verändert die magnet. Eigg. des reinen Ce bei gewöhnlicher Temp. wenig. Vf. zeigt, daß die von HAUGHTON u. SCHOFIELD gefundenen ferromagnet. Eigg. dieser Legierungen auf Spuren von Fe in dieser Legierung zurückzuführen sind. Die Legierungen Ce-Mg sind rein paramagnet. sowohl bei gewöhnlicher Temp. als auch beim Kp. des N<sub>2</sub>. Die Legierungen befolgen zwischen 78 u. 300° K. das Gesetz von WEISS:  $K \cdot (T - \Theta) = C$ . Trägt man C oder  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Zus. auf, so erhält man die Verb. CeMg<sub>3</sub>, CeMg<sub>3</sub>, CeMg in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm. Es hat sich ferner ergeben, daß eine geringe Menge Mg < 1% einen beachtlichen Einfl. auf die Bldg. der verschied. allotropen Modifikationen des Ce ausübt. (Ann. Physique [12] 3. 393—458. Juli/Aug. 1948. Paris, Inst. de Chimie, Labor. de Hautes Températures et des Terres Rares.) HAUFFE. 197

W. A. Iwenssen, *Untersuchung des Prozesses der Verdichtung einphasiger metallkeramischer Körper*. 3. Mitt. *Über die Gesetzmäßigkeiten, die die Volumenänderung metallkeramischer Körper bei der Sinterung bestimmen*. (Antwort an Balschin.) (1. u. 2. vgl. C. 1949. I. 13.) Die wichtigste Gesetzmäßigkeit des Verdichtungsprozesses ist die lineare Abhängigkeit zwischen der relativen Verkleinerung  $\frac{\Delta V}{V}$  des Porenvolumens u. der anfänglichen D. (Porosität), wobei es für die Mehrzahl der Metalle charakterist. ist, daß die Neigung der die lineare Abhängigkeit ausdrückenden Geraden zu Null wird, die Funktion also zu einer Konstanten wird. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 1290—1305. Okt. 1948.) AMBERGER. 197

M. Ju. Balschin, *Einige Bemerkungen zur Arbeit von Iwenssen „Untersuchung des Prozesses der Verdichtung metallkeramischer Körper“ (vgl. vorst. Ref.)*. Die von IWENSSEN formulierte Konstanz ist ein Spezialfall des vom Vf. bereits vor 10 Jahren festgestellten allg. linearen Gesetzes. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 1332—35. Okt. 1948.) AMBERGER. 197



C. D. West und A. S. Makas, *Photoelastische Eigenschaften von Kristallen*. Nach einer kurzen Darlegung der photoelast. Eigg. u. der sie bestimmenden Konstanten von festen Körpern u. Kristallen werden einige Worte aus der Literatur mitgeteilt. Vff. bestimmen weiter die photoelast. Anisotropie einiger kub. Kristalle, Ag Cl, Tl (Cl:Br) oder KRS-6 u. Tl (Br, J) oder KRS-5. (Amer. Mineralogist 33. 778—80. Nov./Dez. 1948. Polaroid Corporation.) W. FABER. 200

Elias Burstein und Paul L. Smith, *Die photoelastischen Eigenschaften von Diamant*. Es wird eine Diskussion über die Arbeiten zur Best. der photoelast. Eigg. von Kristallen, insbes. Diamant, angestellt (RAMACHANDRAN, Proc. Ind. Acad. Sci. A 25. [1947.] 266 sowie WEST u. MAKAS, C. 1948. II. 803). Die vom Vf. angestellte Betrachtung ergibt, daß die atomaren anisotrop. Konstanten negativ für CsCl u. ZnS sind u. daß das Diamantgitter durch den Wechsel des Vorzeichens der Diamantkonstanten nicht ungültig wird. Die Änderung des Beugungsindex mit der D. wurde positiv statt negativ, wie in den früheren Arbeiten angegeben, gefunden. Es bleibt nur noch MgO als einziger Kristall mit negativem dn/dp übrig. (Physic. Rev. [2] 74. 1880—81. 15/12. 1948. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) A. KUNZE. 200

C. Gurney und Z. Borysowski, *Verzögerter Bruch von Stoffen bei Zug-, Druck- und Torsionsbelastung*. Es wird der zeitliche Verlauf der Spannungskorrosion bei konstanter Belastung für Messing in einer NH<sub>3</sub>-Atmosphäre, für Polymethylmethacrylat in fl. CCl<sub>4</sub> u. für Glas in Luft bei Druck-, Zug- u. Torsionsbeanspruchung untersucht. Dabei wird die verspätete Zerstörung auf die Ausbildung von Rissen zurückgeführt, die sich allmählich durch den Angriff des Mediums auf das mechan. beanspruchte Material erweitern. Bei Zugbeanspruchung verlaufen diese Sprünge transversal, bei Torsionsbeanspruchung spiralg. Bei Messing u. Glas erfolgt bei Zug- u. Torsionsbelastung der Bruch nach nicht sehr verschied. Zeiten, wenn diese Stoffe der gleichen maximalen Spannung unterworfen wurden. Das Polymethylmethacrylat widerstand bis zu gleichen Bruchzeiten höheren Torsions- als Zugbeanspruchungen. Die Ergebnisse bei diesem Material sind wegen der Absorption von CCl<sub>4</sub> u. Quellungserscheinungen, die durch Beanspruchung sehr beschleunigt werden, komplizierter. Im Gegensatz zu Messing u. Glas, wo die Risse von der Peripherie aus nach innen verlaufen, verlaufen sie beim Kunstharz von innen her. Bei Druckbelastung trat in keinem Fall ein verspäteter Bruch auf. (Proc. phys. Soc. 61. 446—52. 1/11. 1948.) HENTSCHEL. 200

Fritz Röhm, Zur latenten Verfestigung von gedehnten Einkristallen. (71 gez. Bl. m. Tab. u. z. T. eingekl. Abb.) 4° (Maschinenschr.) Stuttgart, TH., Diss. v. 3/2. 48.

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

H. W. Melville und W. F. Watson, *Eine refraktometrische Methode, Reaktionen in geschlossenen Systemen zu verfolgen*. Der zeitliche Verlauf von Rkk. in fl. Phase, in Sonderheit von Polymerisationen unter Einschluß des Gel-Zustands kann ohne Störung des reagierenden Systems verfolgt werden, wenn man das in einem Thermostaten befindliche Reaktionsgefäß als Zylinderlinse ausbildet. Beim Fortgang der Rk. ändert sich mit dem Brechungsindex der Versuchssubstanz die Brennweite dieser Linse u. damit die Bildweite eines von ihr (unter Verwendung ergänzender opt. Teile) entworfenen reellen Bildes. Letztere wird messend verfolgt. Wahl der Materialien auf Grund opt. Berechnungen zur Erzielung eines weiten u. möglichst äquidistanten Meßbereichs. (Trans. Faraday Soc. 44. 68—77. Jan./Febr. 1948. Aberdeen, Univ., Dep. of Chem.) AHRENS. 221

B. P. Woinow, *Graphische Berechnung der Rektifikation binärer Gemische*. Ausgehend von Gleichungen von TREGUBOV wurden Diagramme für die Berechnung der Rektifikation bin. Gemische (Beispiel Heptan-Decan) mitgeteilt, die es ermöglichen, eine Best. der Gleichgewichtslagen, der Isobaren, u. auch in weiten Grenzen eine Veränderung des Druckes u. der Temp. vorzunehmen. Benutzt werden für die Berechnung der Wärmeinhalte für die fl. bzw. gasförmige Phase folgende Gleichungen:

$$q_{fl} = M_1 (0,403 + 0,000405 t) t^2 \cdot \frac{1}{\gamma}$$

$$q_{Gas} = M_1 [(50,2 + 0,109 t + 0,00140 t^2) (4 - \gamma) - 73,8].$$

Es bedeuten M<sub>1</sub> = Mol.-Gew.,  $\gamma = D_{15}^{15}$  u. t = Temp. in ° C. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 12. 36—38. Dez. 1948.) J. SCHMIDT. 221

H. J. Axon, *Systematisierung bestimmter binärer Metall-Gleichgewichtsdiagramme*. Systemat. Unters. der Faktoren, die die Form bin. Gleichgewichtsdiagramme solcher Metallkombinationen beeinflussen, die keine Zwischenverb. bilden u. keine reinen, festen Lsgg. darstellen. Es sind 2 Zustände unterscheidbar, der der fl. Unmischbarkeit (Al-K) u. der eutekt. (Bi-Cd). Durch Gegenüberstellung eines „Größen-



faktors“, der den kürzesten Atomabstand der reinen Metallkristalle berücksichtigt, mit einem „Temp.-Faktor“, in den die F.-Differenzen in °C u. °K enthalten sind, ergibt sich ein Diagramm mit 3 abgrenzbaren Gebieten. Das eine umfaßt den rein eutekt. Typ, im zweiten herrschen Systeme aus 2 fl. Phasen vor (Ausnahme Ge-Pb), im dritten sind beide Typen annähernd gleich häufig vertreten. Aus der Lage der bin. Systeme im dritten Gebiet wird auf die Form des eutekt. Diagramms geschlossen. (Nature [London] 162. 997. 25/12. 1948. Aldermaston, Ass. Electr. Ind. Ltd., Res. Labor.) FREE. 221

E. Gruner, *Die osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase*. Folgende Bindungsarten des W. an die feste Phase werden in ihren Erscheinungsformen charakterisiert: Chem. Bindung (Kristallhydrate), Sorption, capillare Bindung u. osmot.-zeolith. Bindung. An einem umfangreichen Tatsachenmaterial über Oxyde, Permutite u. Zeolithe wird gezeigt, daß die als osmot. oder zeolith. bezeichnete Wasserbindung in ihrer Phänomenologie sehr heterogen ist, u. daß die gebräuchlichen Definitionen zu ihrer Charakterisierung nicht immer ausreichend oder zutreffend sind. Es wird deshalb folgende Abgrenzung der beiden Begriffe gegeben: 1. Stoffe mit osmot. Wasserbindung enthalten keinerlei chem. gebundenes oder auch nur beeinflusstes H<sub>2</sub>O. Ihr therm. Abbau gehorcht der Gleichung nach HÜTTIG  $\ln \frac{P_2}{P_1} = K \frac{n}{n'}$  mit  $K = 1$ . Die gleichmäßig gekrümmte Abbaukurve ist ein Ausdruck der Wasserbindung. 2. Stoffe mit zeolith. Wasserbindung enthalten W., das ganz oder teilweise chem. Bindungen oder Beeinflussungen durch die feste Phase unterliegt.  $K$  ist hier  $> 1$ . Die gleichmäßig gekrümmte Abbaukurve ist kein Ausdruck für die Art der Wasserbindung, sondern sie wird durch sek. Erscheinungen bedingt u. ist deshalb nur ein Ausdruck des Wasseraustrittes aus seinen Verbindungen. Rein osmot. Wasserbindung liegt nur bei einigen jüngsten Oxydhydratgemischen u. dem nicht chem. beeinflussten W. des Grundpermutits Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O vor. Analoge Verhältnisse trifft man bei einigen Systemen mit S (Ulramarine) an, deren chem. u. Abbauverh. durchaus dem der Zeolithe entspricht; auch Beispiele von zeolith. gebundenem NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> sind bekannt. (Kolloid-Z. 111. 31–46. Okt. 1948. Clausthal.) HENTSCHEL. 222

Ja. A. Fialkow, *Über den Begriff „Komplexe Verbindungen“*. Darlegung der geschichtlichen Entw. des Begriffs u. seine Erläuterung an einer Reihe von Beispielen. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 486–500. Juli/Aug. 1948. Kiew.) FÖRSTER. 223

Evan C. Noonan, *Löslichkeit von Salzen in Deuteriumoxyd*. Als Beitrag zum Verständnis des Vork. von Elektrolyten in n. u. schwerem W. wird die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in hochprozentigem Deuteriumoxyd bestimmt. Die untersuchten Salze sind wenig lösl., besitzen einen großen Temp.-Koeff. der Löslichkeit u. bilden im untersuchten Bereich keine festen Hydrate, so daß die Aktivität der festen Phase in n. u. schwerem W. gleich ist. Löslichkeitsdaten werden für 5–35° gegeben für AgClO<sub>3</sub>, TlClO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, TiNO<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Die Salze besitzen in schwerem W. eine um 15–35% geringere Löslichkeit. Weiter werden die Löslichkeiten von CsNO<sub>3</sub>, KAg(CN)<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, Natriumoxalat u. Hg(CN)<sub>2</sub> bei 5° u. von PbCl<sub>2</sub> bei 25° bestimmt. PbCl<sub>2</sub> ist in D<sub>2</sub>O um 36,3% weniger lösl. als in Wasser. Von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird die Löslichkeit in verschied. D<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-Mischungen bei 25° bestimmt; die gelöste Menge ist eine lineare Funktion des D<sub>2</sub>O-Gehaltes. Diese Abhängigkeit wird bei den anderen Salzen ebenfalls als gegeben vorausgesetzt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2915–18. Sept. 1948. Knoxville, Tenn., Univ.) SCHÜTZA. 224

## B. Anorganische Chemie.

G. N. Emby, *Jod und einige seiner Anwendungen auf verschiedenen Gebieten*. 1. Mitt. Überblick (2. vgl. C. 1949. II. 1274). Die verschied. Verff. zur Gewinnung aus Chilesalpeter, Sektang u. Mineralwässern werden beschrieben. Einige physikal. u. atomphysikal. Angaben (z. B. Packungsanteil, Herst. künstlicher Isotope) werden gemacht. (South African ind. Chemist 2. 66–68. April 1948. Umbogintwini, African Explosives and Chemical Industries, Ltd.) РОТН. 249

Ja. M. Pauschkin, *Über die physikalisch-chemische Natur und die katalytische Aktivität der BF<sub>3</sub>-Verbindungen*. Den mol. Verb. des BF<sub>3</sub> ist die Bindung zwischen dem B-Atom u. einem andern Atom gemeinsam, das an das B ein Elektron abzugeben imstande ist, z. B. O, N oder S. In Hydroxydverb. wird die Bindung über das O-Atom der OH-Gruppe gebildet, wobei eine starke Ionisierungstendenz durch die abstoßende



Wrkg. des  $O^+$ -Ions auf das  $H^+$ -Ion zustandekommt. Daher sind die Verb. vom Typ  $H[XOBF_3]$  starke Säuren, haben eine große elektr. Leitfähigkeit u. wirken katalyt. höchst aktiv. Der Säurecharakter dieser Verb. äußert sich auch darin, daß sie ein zweites die OH-Gruppe enthaltendes Mol. anlagern können, wobei eine Art Salz entsteht vom Typ der Salze aus  $HClO_4$  u.  $CH_3COOH$  (vgl. HANITZSCH, C. 1925. II. 257. 258). (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1199—1209. Dez. 1948.)

KIRSCHSTEIN, 258

Thomas D. O'Brien, *Koordinationsverbindungen des Quecksilbers*. Die Verb.  $enHgCl_2$  (I) u.  $en(HgCl_2)_2$  (II) ( $en$  = Äthylendiamin) wurden hergestellt u. analysiert.

Für I wird eine Strukturformel mit der Koordinationszahl 4 für Hg aufgestellt; für II sind 2 Formeln mit der Koordinationszahl 3 bzw. 4 möglich. Die Löslichkeit, Dissoziation u. Kristallisation dieser Verb. sowie von  $[Hg en_2]Cl_2$  u.  $(en_2H)_2[HgCl_4]$  wurden untersucht, wobei auch die Koordinationszahl 6 als wahrscheinlich ermittelt wurde.

Versuche:  $enHgCl_2$  wird ebenso wie  $en(HgCl_2)_2$  durch Füllen einer  $HgCl_2$ -Lsg. mit Äthylendiamin (im ersten Fall molares Verhältnis Base: Salz = 1:1, im zweiten wie 1:2) u. Umfällen des Nd (nach Auflösen in HCl) mit Äthylendiamin hergestellt; Kristalle von  $enHgCl_2$  durch langsames Verdampfen einer Lsg. des weißen  $enHgCl_2 \cdot Nd$  in wss. Äthylendiamin bei Zimmertemperatur.  $Hg en_2SO_4$  u.  $[Hg en_2(H_2O)_2]SO_4$  durch Auflösen von Hg(2)-Sulfat in überschüssigem Äthylendiamin u. langsames Verdampfen der Lsg. in bedeckter Petrischale entstehen große Kristalle von  $[Hg en(H_2O)_2]SO_4$  die bei Zimmertemp. langsam u. bei 10—12 std. Erhitzen bei 100° oder bei Trocknen über  $H_2SO_4$  das  $H_2O$  verlieren u. in beständiges  $[Hg en_2]SO_4$  übergehen. ( $en_2H$ )<sub>2</sub> $HgCl_6$  durch Füllen von in wenig n.-HCl gelöstem  $enHgCl_2$  mit konz. HCl u. wiederholtes Auflösen in wenig W. u. Umfällen mit konz. HCl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2771—72. Aug. 1948. Univ. of Minnesota, Chem. Labor.) v. DECHEND, 290

Jules Lamure, *Untersuchung der Quecksilber-Oxychloride und -oxybromide*.  $2HgCl_2 \cdot HgO$  (I),  $HgCl_2 \cdot 3HgO$  (II),  $HgCl_2 \cdot 2HgO$  (III) u.  $HgCl_2 \cdot 4HgO$  (IV) sind die einzigen definierten Hg-Oxychloride, deren Darst. gelungen ist. I u. II bilden sich nur in Ggw. von W.  $HgCl_2 \cdot HgO$  u.  $HgCl_2 \cdot 5HgO$  sind bisher als definierte Verb. nicht erhalten worden. I zers. sich bei therm. Abbau zu  $HgCl_2$  u. IV. Die therm. Zers. zeigt, daß das Salz 3 Moll. W. enthält u. als Komplex der Zus.  $(HgCl_4)$  ( $Hg \cdot HgO \cdot 3H_2O$ ) aufzufassen ist. II ist bis 130° stabil, darüber verliert es 1 Mol. W. u. zers. sich in  $HgCl_2$  u. IV. III u. IV zeigen in chem. Verh. starke Ähnlichkeit u. sind gegenüber W. u. A. sehr beständig. Bei diesen Salzen existieren Zwischenverbindungen. Die therm. Zers. von III erfolgt in 2 Stufen. Zwischen 180 u. 230° geht es in IV, das ziemlich stabil ist, über. Letzteres zers. sich erst oberhalb 280° in  $HgO$  u.  $HgCl_2$ . Beide Salze sind Additionsverbindungen. Dem III kommt wahrscheinlich die Formel  $2HgCl_2 \cdot 4HgO$  zu. Die Existenz von  $2HgBr_2 \cdot HgO$  ist wahrscheinlich, obwohl die Herst. nicht erfolgt ist.  $HgBr_2 \cdot 3HgO$  ist leicht darstellbar.  $HgBr_2 \cdot 4HgO$  ist wie das entsprechende Oxychlorid eine Additionsverbindung. Weitere Oxybromide existieren wahrscheinlich nicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1019—21. Sept./Okt. 1948. Paris, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie Générale.) FREE, 407

D. R. May und I. M. Kolthoff, *Untersuchungen über das Altern von Niederschlägen und über das Mitreißen von Fällungen*. 40. Mitt. Die Löslichkeit von Bleichromat in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Die Gleichungen von OSTWALD-FREUNDLICH sowie von KNAPP wurden auf Grund thermodynam. Überlegungen modifiziert, um die Löslichkeit in Beziehung zur Teilchengröße, zur Oberflächen-Arbeit u. elektr. Ladungen zu setzen. — Mit Hilfe von amperometr. u. polarograph. Messungen wurde die Löslichkeit (L.) von 3 verschied. hergestellten Bleichromat-Präpp. in 0,1 mol.  $HClO_4$  gemessen. (Vgl. C. 1947. 83). Präp. I aus Bleinitrat u. Kaliumchromat bei 55—60° C gefällt, 6 Monate gealtert; II bei 20° gefällt, 2 Stdn. getrocknet; III wie II, doch wurde anstatt W. 0,001 mol.  $HClO_4$  benutzt. — Die n. L. von  $PbCrO_4$  in 0,1 mol.  $HClO_4$  wurde bei 25° zu  $1,27 \cdot 10^{-4}$  mol/Liter gefunden, (entspr. einem Aktivitätsprod. von  $1,6 \cdot 10^{-14}$ ). — I zeigt n. L., II ist nach 1 Min. Schütteln in 0,1 mol.  $HClO_4$  zu  $2,24 \cdot 10^{-4}$  mol/Liter nach 20 Min. jedoch nur noch n. löslich. Die abnorme L. steigt mit angewandter Bleichromatmenge. III verhält sich wie I. Es handelt sich bei II um keinen Übersättigungseffekt, da dieser nach 20 Sek. bereits aufgehoben wird; die Möglichkeit verschied. leicht lösl. Kristallformen (monokl., rhomb., tetragon.) ist gegeben, doch auf Grund röntgenograph. Unterss. sowie nach der Umlagerungsgeschwindigkeit wenig wahrscheinlich. Messungen der Teilchengröße durch Adsorption von blauem Wollfarbstoff u. durch Thorium-B Austausch (vgl. C. 1943. I. 2173) ergaben, daß sich die Oberfläche von II innerhalb 20 Min. von 5,6 auf 1,7 m<sup>2</sup> pro Gramm ver-



mindert, womit sich die Überlöslichkeit frisch gefüllten Bleichromats auf die Teilchengröße zurückführen läßt. Die gemessenen Oberflächen von I u. III betragen 1,1 u. 1,8 m<sup>2</sup>/Gramm. (J. phys. Colloid Chem. 52. 836—54. Mai 1948.) KNAUEL. 328

**Karl Friedrich Jahr**, gemeinsam mit G. I. Kakabadse, *Über die blauviolettten Peroxyvanadate*. Durch Zugabe von Orthovanadatls. zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder von berechneten Mengen von Alkalihydroxyd zu konz. Lsgg. von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Perhydrol unter Kühlung (—20° bis —30°) wurden blauviolette Kristallnadeln der tert. Salze der Tetraperoxyvanadinsäure Me<sub>3</sub><sup>I</sup> [V(O—O)<sub>4</sub>] aqua erhalten. Die Na- u. Li-Salze sind in trockenem Zustand gut haltbar, während die NH<sub>4</sub>- u. K-Salze leicht zerfallen. Li- u. NH<sub>4</sub>-Salze bilden in feuchtem Zustand intermediär gelbe Diperoxyorthovanadate beim Zerfall. Das NH<sub>4</sub>-Salz spaltet mit dem O<sub>2</sub> auch NH<sub>3</sub> ab. Na- u. K-Salz bilden in feuchtem Zustand sofort das farblose Orthovanadat. Die peroxyd. Bindung des aktiven O<sub>2</sub> wurde durch die KJ-Probe nachgewiesen. Dialyseverss. zeigten die monomolekulare Verb. des Amins. Durch Extinktionsmessung wurde die Peroxyion-Bldg. in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. gemessen. Die maximal erreichbare Konz. an [V(O—O)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> ist abhängig von der OH-Konz., was auf die Zurückdrängung des Hydrolyse des gelben Diperoxyorthovanadinsäureions u. auf die bevorzugte Einw. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf das tert. Anion der gelben Säure zurückgeführt wird. In stark alkal. Lsg. tritt jedoch die Bldg. des [V(O—O)<sub>4</sub>]<sup>1-</sup> zurück zugunsten der Bldg. von Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, so daß in extrem alkal. Lsgg. nur das gelbe Salz vorhanden ist. Bei Messung der Extinktion in Abhängigkeit von der OH-Konz. tritt also ein Maximum auf, welches für die jeweils vorhandenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. charakteristisch ist. (Forsch. u. Fortsch. 24. 1. Sonderheft 9—10. Nov. 1948. Berlin.) WERNER ALBRECHT. 330

**L. Ducret**, *Bemerkung über das „Vanadylcyanid“*. Die potentiometr. Unters. verschied. V-Komplexe u. der Hydroxyllfällung zeigt, daß keine in saurem Milieu stabilen Cyankomplexe existieren u. daß die Zugabe von KCN zu einer Lsg. von V-Salzen zur Fällung des Hydroxyds führt. Damit wird die Behauptung von RIVENE (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 971) über das Bestehen einer Verb. VO(CN)<sub>2</sub> widerlegt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 658—60. Mai/Juni 1948, Paris, École de Physique et de Chimie Industrielle, Analyt. Labor.) ROTTER. 330

**Ja. D. Fridman**, *Zur Frage des Mechanismus der Reduktion komplexer Ionen*. Vf. berichtet über Vss., in denen er die Reduzierbarkeit des Na-Wolframs durch Zn in schwefelsaurer Lsg. untersuchte. Die Reduzierbarkeit wird durch Zusätze im allg. verändert: Oxalsäure, H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> u. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vermindern die Ausbeute an blauem W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnSO<sub>4</sub> u. NiSO<sub>4</sub> beeinflussen sie nicht, Weinsäure, Bor-, Phosphorsäure u. Glycerin vergrößern sie. Metawolframsäure ist leichter zu reduzieren als Wolframsäure. Die verschied. Wirkungen hängen davon ab, in welcher Stellung innerhalb der gebildeten Komplexe das W-Atom steht, ob es Elektronendonator oder -acceptor ist. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1027—32. Juni 1948. Labor. für anorg. Chemie der Kirgis. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 337

**M. Jean**, *Die Heteropolysäuren des Wolframs und Molybdäns*. Analytische Anwendungen. 1. Mitt. Komplexe der Heteropolysäuren mit aminhaltigen Kationen. Verschied. metall. Kationen, bes. Co, Cr u. Ag, können mit aminhaltigen Basen (Äthylen-diamin, Pyridin u. a.) u. den Heteropolysäuren des W u. Mo unlösl. Salze von komplizierter Zus. bilden. Eine ausführliche analyt. Unters. ergab: Die Komplexsalze der Heteropolysäuren u. der aminhaltigen Metallkationen bilden sich meist in schwach saurem Milieu. Je nach der spezif. Neigung zur Hydrolyse vermag die Heteropolysäure sich in ihre Ausgangsbestandteile zurückzubilden; so sind diese Ndd. schon zu Beginn durch Beimengungen verunreinigt, bei denen das Salz der Heteropolysäure aus der 12er Reihe vorhanden ist, sofern es nicht hydrolysiert (wie bei der Silicowolframsäure). Im anderen Fall liegen die Spaltprodukte der Heteropolysäure vor (Phosphorwolframsäure u. namentlich Phosphormolybdänsäure). Der Nd. kann dann die Wolframate u. Molybdate der Schwermetalle enthalten; zumal die Parawolframate u. Paramolybdate liefern zahlreiche unlösl. Ndd. mit den Metallionen. Die Konst. der Ndd. zeigt eine höhere Basizität als die der Ausgangssäure, falls diese dabei hydrolysiert, u. die Zahl der Substitutionen wächst mit steigendem p<sub>H</sub>. Diese Befunde sind kein Beweis zugunsten der hohen Acidität der Silico-12- bzw. Phosphor-12-wolframsäure u. -molybdänsäure, da anomale Basizität immer mit einer Hydrolyse der Heteropolysäure verbunden ist. Wenn sich die Komplexsalze bei höherer Acidität oberhalb der Grenze des hydrolyt. Zerfalls der Heteropolysäure bilden, dann entspricht die Zus. der Ndd. der 12er Reihe; dies ist der Fall bei den Phosphorwolframat von Wismut-Thioharn-



stoff sowie den Zinnkomplexen; dies sind die für die analyt. Anwendungen vorteilhaften Bedingungen. Hierbei ist die stabilere Silicowolframsäure zu bevorzugen. Die Fällung der Aminbasen mit niederem Mol.-Gew. durch die Heteropolysäuren ist niemals vollständig, u. der ausfallende Anteil ist vom  $pH$ -Wert abhängig. Für einige Beispiele werden die Beziehungen zwischen diesen beiden Variablen aufgezeigt. Eine gleichzeitige Abscheidung einesamins mit seinem metall. Ion ist dann möglich, wenn letzteres mit der Heteropolysäure u. der Base bei  $pH$ -Werten von 5—7 ein Komplexsalz bildet, u. das Amin unter diesen Bedingungen unlösl. ist, dies trifft bes. für Cu, weniger für Ag, zu. Manche Basen fallen im sauren Milieu nur sehr unvollständig aus (Harnstoff, Thioharnstoff, Hexamethylentetramin); hierdurch wird die Trennung u. Best. derjenigen Metalle ermöglicht, die bei ihrer Ggw. Komplexe bilden. Das Phosphorwolframat von Bi-Thioharnstoff eignet sich bes. zur Abtrennung u. wegen seines hohen Mol.-Gew. entsprechend der Zus.  $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 6CH_5N_4S$  zur gravimetr. Best. des Bi. Ein speziell für die Bi-Best. in Lagermetallen geeignetes Analysenverf. wird ausführlich beschrieben. Ferner wird ein neues Verf. zum Nachw. von Bi beschrieben, das sich auch zur kolorimetr. Best. eignet. Es beruht darauf, daß Silicowolframsäure in Ggw. von Ruboanwasserstoffsäure mit Bi-Salzen einen weißen, bald braun werdenden Nd. ergibt; beim Erwärmen löst sich der Nd. mit brauner, zur kolorimetr. Best. brauchbaren Färbung. Analyt. gut verwendbar ist auch der Nd., den man mit Silicowolframsäure u. Sn-Salzen in Ggw. von Hexamethylentetramin erhält. Namentlich für die Best. geringer Sn-Gehalte in Fe u. Stahl u. zur Trennung der Begleitmetalle ist das Verf. geeignet; die eigentliche kolorimetr. Best. erfolgt dann mittels der Cupferron-Verb. des Sn. (Ann. Chemie [12] 3. 470—526. Juli/Aug. 1948.) HENTSCHEL. 337

S. M. Weissberg und B. Ja. Dain, *Neue Angaben über die Struktur der Derivate von Molybdän- und Wolframblau*. Aus der Art der Darst. von P-, As-, B- u. Si-Molybdänblau sowie von P- u. Si-Wolframblau u. aus ihren Absorptionsspektren folgt, daß die Mo- u. die W-Verbb. je eine Klasse für sich bilden. Da das Mo bzw. W für die Form des Spektr. ausschlaggebend ist, wird vermutet, daß die Derivv. von Mo- bzw. W-blau aus einem P- (bzw. As-, B-, Si-) Kern u. einer Hülle aus Mo-(W-)Säureresten bestehen. Ohne endgültige Behauptungen aufstellen zu wollen, halten Vf. es für sehr wahrscheinlich, daß die untersuchten Verbb. zu den Heteropolysäuren gehören. — Ähnliche Ansichten wie Vf. hatten schon HEIN, BUROVOJ u. SCHWEDLER (Kolloid-Z. 74. [1936] 35) vertreten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1037—42. Juni 1948. Pissarschewski-Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) KIRSCHSTEIN. 337

B. G. Harvey, H. G. Heal, A. G. Maddock und E. L. Rowley, *Die Chemie des Plutoniums*. Übersetzung der C. 1948. II. 474 referierten Arbeit. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 235—48. März/April 1948.) KIRSCHSTEIN. 343

R. Vogel und W. Füllung, *Das System Eisen-Eisensulfid (FeS)—Wüstit (FeO)*. Die Einflüsse von FeO auf die Mischbarkeit von Fe u. FeS, d. h. die Systeme FeS-FeO u. Fe-FeS-FeO werden durch Ausarbeitung des torn. Zustandsdiagramms klargestellt. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahme einer Schmelzprobe aus 50% FeS u. 50% FeO ergibt die Anwesenheit von  $Fe_3O_4$  an Stelle von FeO. Die Frage der Mischbarkeit im festen Zustand von FeS u. FeO läßt sich nur auf der FeS-Seite entscheiden; auf mikroskop. Wege ist keine Mischbarkeit feststellbar. Das in oxydhaltigem Schwefeleisen bekannte, feine, lamellare Eutektikum ist das des Randsyst. FeS-FeO mit 30% FeO, das bei 920° schmilzt. FeO gehört demnach zu den Stoffen, die auf Schmelzen aus Fe u. FeS entmischend wirken u. bei metallurg. Prozessen, z. B. beim Kupfersteinschmelzen, zur Bldg. einer Ofensau führen. Die Abtrennung des metall. Erdkernes von der ihn umgebenden Sulfidschale darf ebenso der Mitwrkg. von FeO, das auch in der Sulfidschale vorkommen muß, zugeschrieben werden. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 597—610. 18/1.) WESLY. 354

L. Michaelis, *Noch ein Fall von reversibler Sauerstoffanlagerung*. In den letzten Jahren wurden 2 Klassen von komplexen CoII-Verbb. bekannt, die wie Hämoglobin reversibel mol.  $O_2$  aufnehmen können (vgl. TSUMAKI, C. 1939. I. 4022; J. Amer. chem. Soc. 68. [1946] 2254, 2267; BURK u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 165. [1946.] 723). Vf. macht darauf aufmerksam, daß auch die längst bekannten Kobaltoaminsalze diese Eig. haben. 5 g  $NH_4Cl$  + 10 ccm konz. Ammoniaklsg. werden mit W. zu 50 ccm gelöst. Die Lsg. wird mittels durchperlendem  $N_2$  von  $O_2$  befreit, dann werden 0,5 ccm 10%ige  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ -Lsg. zugegeben. Man erhält eine sehr schwach rot gefärbte Lsg., die beim Schütteln mit Luft sich allmählich braun färbt u. durch durchperlenden  $N_2$  wieder entfärbt wird. Dieser Zyklus kann mehrmals wiederholt werden. Während alle CoII-Ammine paramagnet. sind, ist das feste Oxykobaltiaknitrat diamagnetisch.



(Arch. Biochemistry 17. 201—03. April 1948. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) W. FABER. 355

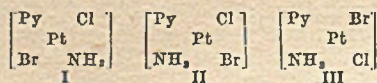
Oskar Horowitz, *Explosion von Kobaltinitrit*. Im Anschluß an die Erklärung der Explosionen von Kobaltinitrit durch PAIVA NETTO u. CATANI (C. 1948. I. 384) werden 2 Wege gezeigt, die hierbei zu Fulminursäure führen. Beide setzen die Ggw. von Nitrat u. Nitrit voraus, u. das außerordentlich gefährliche Gemisch von Nitrat, Nitrit u. organ. Material führt zur Bldg. explosiver Verb., wenn nicht mit äußerster Sorgfalt gearbeitet wird. (Analytic. Chem. 20. 89. Jan. 1948. 235 Lefferts Ave, Brooklyn 25, N. Y.) BEHRLE. 355

L. L. Kljatschko-Gurwitsch, T. I. Bulgakowa und Ja. I. Gerassimow, *Umsetzung von Kobaltoxyden mit Schwefeloxyden*. Die völlige Sulfatisierung (I) von CoO u. NiO mittels eines Gemisches von SO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> kann bei 600° nur bei wiederholten Zerkleinerungen der in Pulverform angewandten Oxyde erreicht werden, leichter jedoch bei wiederholten Auswaschungen der gebildeten Sulfate mit Wasserproben von Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, die durch Niederschlagen des Co aus dem Acetat mit NH<sub>3</sub> u. Erhitzen des Nd. auf 400—450° erhalten waren, wurden wesentlich schneller sulfatisiert, als Proben von CoO, die aus dem Carbonat bzw. Acetat durch trockne Zers. erhalten waren. Erhöhung der SO<sub>2</sub>-Konz. brachte in den ersten 2 Stdn. eine Beschleunigung von I von 25 auf 43,5%. 2 std. I von CoO wurde durch Zusätze von 0,5—600% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 28,60 auf 65,05% erhöht. I von CoO bei 600° in Ggw. von Fe wurde durch Ferritbldg. begünstigt, die jedoch bei 800° der I von CoO entgegenwirkt. I von NiO erfolgt in Ggw. von Fe in wesentlich geringerem Grade als die von CoO. In Gemischen von 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NiO:CoO waren nach rd. 16 Stdn. 43,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17,6% NiO u. 57,6% CoO sulfatisiert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1580—89. Sept. 1948. Moskau, Univ., Labor. für chem. Thermodynamik.) FÖRSTER. 355

F. Gallais und J. P. Vives, *Untersuchungen über die Nitrite des Kupfers*. Das von PELIGOT durch therm. Abbau aus Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O vermeintlich hergestellte Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kann in festem Zustand nicht isoliert werden. Wenn auch Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub> therm. rasch zu dem sehr stabilen Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> abzubauen ist, geht letzteres ohne Bldg. von Zwischenkörpern in Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. CuO über. In wss. Lsg. existiert andererseits Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O nicht. In Lsg. herrscht wahrscheinlich das Kation [Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> vor. Bei überschüssigen NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen tritt gleichzeitig ein Nichtelektrolyt u. ein Anion der vermutlichen Zus. [Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> bzw. [Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> auf. Alle diese Hydrine sind instabil u. haben grünlische Färbung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 702—07. Mai/Juni 1948. Toulouse, Univ., Fac. des Sciences, Labor. de Chimie minérale.) FREE. 358

A. M. Rubinstein, *Komplexverbindungen des Platins mit Hexylamin*. Isohexylamin, 1-Dimethylbutyl-4-amin, bildet bei längerem Stehen über wss. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit diesem einen feinkrist., hellgelben bis chromfarbenen Nd., (Hex)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt (I), der sich beim Erhitzen seiner wss. Suspension mit weiterem Isohexylamin auf dem Wasserbad weiter zu (Hex)<sub>4</sub>PtCl<sub>2</sub> (II) umsetzt; dessen opt. Konstanten sind: N<sub>g</sub> = 1,528, N<sub>m</sub> = 1,615, N<sub>p</sub> = 1,508. Die Umsetzung von II mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> führt zu einem feinkrist. rosafarbenen Nd. von [(Hex)<sub>4</sub>Pt][PtCl<sub>4</sub>]; mit K-Oxalat bildet II einen feinkrist. Nd. von (Hex)<sub>4</sub>PtC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Beim Erhitzen von II bildet sich I in Transkonfiguration, nicht aber bei Einwrkg. von HCl auf II. — Bei Umsetzung von Isohexylamin mit PEYRONÉ-Salz bildet sich eine Verb. (Hex)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (III) in feinen, isotropen Kristallen (N = 1,552), ebenso in Lsg. bei Einw. von wss. NH<sub>3</sub> auf I. Bei Einw. von konz. HCl auf III auf dem Wasserbad scheidet sich ein gelber, krist. Nd. von NH<sub>3</sub>(Hex)Cl<sub>2</sub>Pt (IV) aus, daneben beim Abkühlen III; IV bildet isotrope Kristalle mit N = 1,615. Der Vers. zeigt, daß III Cis-Konfiguration haben muß. — Umsetzung von I mit Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt führt nach Zugabe von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zu einem rosafarbenen krist. Nd. [(Hex)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Pt][PtCl<sub>4</sub>]; die Vers. zur Darst. der Verb. (Hex)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> waren ohne Erfolg. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 63. 45—48. 1/11. 1948. Kurnakow-Inst. für allgem. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 368

A. D. Gelman, Je. F. Karandaschowa und L. N. Essen, *Über die Darstellung von [NH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NClBrPt] in Form dreier Raumisomere*. Die Darst. der drei Raumisomeren von [NH<sub>3</sub>PyClBrPt] gelingt entsprechend den Voraussagen von TSCHERNJAJEW (Известия Института по Изучению Платины и других Благородных Металлов [Ann. Inst. Platine Métaux précieux autres] 5. [1927] 118). Das Transisomere I wird ausgehend von dem gelben Chlorid von PEYRONÉ, durch dessen Umsetzung mit Pyridin, Zers. des Prod. mit HCl beim Kr. u. weitere Rk. mit AgNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O u. mit KBr als





gelber, krist. Nd., nach Umkristallisieren aus sd. W. in Form hellgelber, glänzender Nadeln erhalten; opt. Konstanten  $N_g > 1,776$ ,  $N_m \approx 1,776$ ,  $N_p = 1,567$ . — Die Darst. der Cis-Isomere II u. III erfolgt aus dem Salz von COSSA durch Umsetzung mit KBr, dann mit Pyridin (II) bzw. aus dem Pyridinsalz des COSSASCHEN SALZES  $K[PtPyCl_3]$  durch Umsetzung mit KBr, dann mit  $NH_3$  (III); beide Isomere werden als feinkrist., hellgelbe Verbb. erhalten; opt. Konstanten II:  $N_g > 1,776$ ;  $N_m = 1,730$ ,  $N_p = 1,635$ ; III:  $N_g > 1,776$ ,  $N_m = 1,762$ ,  $N_p = 1,638$ . Charakterist. für die Trans- u. Cis-Isomeren ist ihr Verh. gegenüber Thioharnstoff, womit I  $[PtPyNH_3Thio_2]Cl_2$  bildet, II u. III dagegen  $[PtThio_3]Cl_2$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 37–40. 1/11. 1948. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 368

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Ad. Frei, *Beitrag zur Mineralogie des Schweizer Juras*. Vf. bringt eine kurze Darst. über Mineral-Vorkk. aus dem Frick-Tal: 1. Der Calcit aus dem Nodosuskalk in dem Steinbruch Wegenstetten bei Frick. 2. Der Arietenkalk vom Frickberg. a) Frischer Zustand des Arietenkalkes. Die Paragenesen lassen sich in den Hohlräumen der Ammoniten gut verfolgen. Calcit I-Pyrit I-Ankerit. In einer Druse stellte Vf. folgende Paragenese fest: Calcit I-Pyrit I-Calcit II-Pyrit II-Ankerit-Brauner Glaskopf. b) In den Kristalldrüsen im angewitterten Arietenkalk lassen sich einige etwas abweichende Paragenesen nachweisen: Calcit I-Pyrit I-Calcit II-Pyrit II-Ankerit-Pyrit III-Calcit III-Limonit sowie Calcit I-Pyrit I-Calcit II-Ankerit-Cölestin, Pyrit III-Calcit III-Limonit. c) Kristalldrüsen in stark zers. Arietenkalk: Calcit I-(u. II)-Limonit-Calcit III-Gips. Eine Zweiteilung der Paragenesen ist deutlich zu erkennen: eine des „Aufbaus“ u. eine des „Zerfalls“. Die „Aufbauparagenesen“ zeigen Unterschiede. Eine Grundparagenese ist im allg. vorhanden (Calcit I u. Pyrit I). Auf sie bauen sich „Ergänzungsparagenesen“ auf, die recht verschieden sind. Der Charakter der Lagg. einer Paragenese folgt kann während der Bildungsdauer einer „Aufbauparagenese“ beträchtlichen Änderungen unterworfen sein, worauf ja die morpholog. Ausbildung der Kristalle, ihr Habitus u. ihre Tracht eindeutig hinweisen. Eine Mittelstellung zwischen „Aufbau“ u. „Zerfallsparagenese“ nimmt die Bldg. des braunen Glaskopfes ein. — Calcit III, Gips u. Limonit sind die Neubildungen der „Zerfallsparagenese“. In einer „übersichtlichen“ Darst. der Entw. der Mineralparagenesen des Frickberges versucht Vf., die einzelnen Phasen der Mineralbildung in auf- u. absteigender Linie auseinanderzuhalten. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 28. 103–13. 1948. Frick.) RÖSING. 380

Th. Geiger, *Über ein seltenes Ca-Mn-Arsenat aus dem Oberhalbstein (Graubünden)*. Beschreibung eines in einer Zerrkluft in Braunitzerz mit feinkristallinem Manganocalcit u. Parsetensit vorkommenden sedimentären, syngenetischen Manganminerals von der Mn-Lagerstätte Falotta bei Roffina im Oberhalbstein, Graubünden. Spektralanalyse: In größeren Mengen sind Ca, Mn u. As vorhanden, in geringer Menge Mg, in Spuren Sr, Ti, Fe, K, Si, Bi, Al u. Ag. Das Mineral ist in verd. Säuren leicht löslich. Die Idealformel  $3(Ca, Mn, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$  spricht für Brandtit  $Ca_3Mn(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Bei dem Mineral von Falotta ist das Verhältnis Ca: Mn nicht genau 2:1, außerdem ist noch etwas Mg vorhanden. Da sich Ca, Mn u. Mg zum Teil isomorph vertreten können, schlägt Vf. folgende Formel vor:  $(Ca, Mn, Mg)_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Es wurden sowohl Pulveraufnahmen mit Fe-K-Strahlung als auch Drehaufnahmen durchgeführt.  $a = 6,26 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,40 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,69 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ$ . Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wird auf Grund der D. von 3,65, dem Formelgewicht von 446,5 u. dem Elementarvolumen von  $192 \text{ \AA}^3$  zu  $\approx 1$  bestimmt. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 28. 468–74. 1948. Zürich.) RÖSING. 380

M. N. Tschujewa, *Chillagit aus Ost-Transbaikalien*. Im Gebiet von Tschita wurde in Schlichen neben Cerussit, Vanadinit u. Cuprodesclowitzit auch das seltene Mineral Chillagit gefunden. Alle diese Mineralien gehören zur Oxydationszone polymetall. Lagerstätten. Chillagit ist ein Glied der isomorphen Reihe Stolzit-Wulfenit u. hat folgende Zus.:  $3PbWO_4 \cdot PbMoO_4$ . Das Mineral fand sich in kantengerundeten tafelförmigen Körnern von weißer, gelblichgrüner u. dunkelbrauner Farbe. Härte: 3,5, D. 7,5. Seinen opt. Eig. nach steht Chillagit dem Wulfenit nahe:  $n_m 2,37$  u.  $n_p 2,28$ , negativ opt. einachsigt. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 103–04. 1948.) PINKOW. 380

C. E. Tilley, *Über Eisen-Wollastonite in Kontaktskarnen: Eine Probe von Skye*. Vf. untersucht den Eisen-Wollastonit im Hedenbergit-Skarn (mit etwas Großular-Andradit)



von Camas Malag, Skye; spez. Gew. 3,06. Homogene Kristalle, im durchfallenden Licht farblos.  $\alpha = 1,640$ ,  $\gamma = 1,653$ ,  $2V\alpha 60^\circ \pm 3^\circ$ ,  $\alpha' / \alpha = 44^\circ$  im Schnitt senkrecht zur Spaltbarkeit. Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix ergeben Auslöschungswinkel von  $5-6^\circ$  von der Zone der Spaltbarkeit. Einfache Zwillinge nach (100) (alte monokline Orientierung). Zus.  $\text{CaSiO}_3$  80,6%,  $\text{FeSiO}_3$  17,1%,  $\text{MnSiO}_3$  2,3%. Eine Teilanalyse des begleitenden hedenbergitischen Pyroxens (spez. Gew. = 3,55), etwas verunreinigt mit Granat, ergab für  $\text{SiO}_2$  46,62%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  59%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,99%,  $\text{FeO}$  16,81%,  $\text{MnO}$  1,04%,  $\text{CaO}$  24,46%,  $\text{MgO}$  5,63%. Rechnet man den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Geh. dem Grossular-Andradit zu, so ergibt diese Pyroxen-Analyse für  $\text{SiO}_2$  50,7%,  $\text{FeO}$  18,5%,  $\text{MnO}$  1,1%,  $\text{CaO}$  23,5%,  $\text{MgO}$  6,2% ( $\text{Diopsid}_{33}$  Hedenbergit $_{67}$ ). Die Brechungsindizes der festen Wollastonit-Lsgg. stimmen mit den Daten über künstliche Eisen-Wollastonite von vergleichbarer Zus. überein (N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIERER; Amer. J. Sci., 26. 258, 1933). Material von annähernd dieser Zus. (20%  $\text{FeSiO}_3$ ) könnte in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen mit reinem Hedenbergit bei  $500^\circ$  bis  $600^\circ\text{C}$  im Gleichgewicht sein. Die natürlichen Eisen-Wollastonite können als geolog. Thermometer angesehen werden. (Amer. Mineralogist 33. 736—38. Nov./Dez. 1948. Cambridge, Univ.)

RÖSING. 380

**Ss. D. Turowski**, *Molybdänit in der Graphitlagerstätte Botogolsk*. Erstmalig wurde auf der bekannten Lagerstätte in Bruchstücken von Nephelinsyenit-Pegmatit auch Molybdänit gefunden. Er tritt in kleinen dünntafeligen Kristallen meist im Kontakt von *Cancrinit* mit Feldspat u. Nephelin auf. Vielfach sind die Molybdänitkristalle von mikroskop. kleinen Biotitkristallen umgeben. Letzteres spricht ebenso wie das Zusammenvorkommen mit Cancrinit, der sich auf Kosten von Nephelin im pneumatolyt. Stadium gebildet hat, für eine pneumatolyt. Entstehung des Molybdänits. Er wurde opt., chem. (mit  $\text{NH}_4$ -Rhodanid) u. spektrograph. identifiziert. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 107—08. 1948.)

PINKOW. 380

**J. Krenner** (mitgeteilt von L. Tokody), *Pulszkyit, ein neues Mineral*. Anlässlich der Durchsicht des literar. Nachlasses KRENNERS fand man dessen Aufzeichnungen über den Pulszkyit, benannt zu Ehren des ehemaligen Direktors des Ungarischen Nationalmuseums FRANZ PULSZKY (1814—1897). Fundort: Urvölgy (Komitat Zólyom, Ungarn). Kristall sechseckige Tafeln, apfelgrün bis grasgrün; opt. einachsigt, (—). Über chem. Eigg. fehlen nähere Angaben. Nach der Analyse von J. LOZKA sind Cu, Mg u.  $\text{SO}_3$  vorhanden, also ein Kupfermagnesiumsulfat. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 28. 707—08. 1948 Budapest.)

RÖSING. 380

**A. Je. Karjakin**, *Über den Zusammenhang zwischen äußerer Gestalt und Eigenschaften der Quarzkristalle*. Vf. bespricht Unterss. über die äußere Gestalt der Quarzkristalle, ihre Färbungen, Einschlüsse, Blasen- u. Ribbfreiheit u. deren gegenseitige Zusammenhänge. Die industriell wertvollen Bergkristalle sind bei niedriger Temp. u. langsamem Wachstum aus schwach gesätt. Lsgg. entstanden, wobei sie vielfach trigonale Gestalt annahmen u. hemiedr. Flächen (Flächen der Dipyramide u. der Trapezoeder) sowie ausgeprägte horizontale Strichelung auf den Pyramiden- u. Spitzrhomboederflächen zeigen. Stößt man bei der Suche auf solche Kristalle, so lohnt es sich, mit Aufschlubarbeiten zu beginnen. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 272—79. 1948. Leningrad, Berginst., Lehrst. für Mineralvork.)

LEUTWEIN. 380

**P. N. Tschirwinski**, *Rubisilit und Elbrusit*. Von MICHEU (1930) wurde Elbrusit als neue Mineralart der Nontronit-Beidellitgruppe beschrieben. Es handelt sich um ein postvulkan. Umwandlungsprod. von Liparituff, für dessen Zus. folgende Formel angegeben wird:  $0,1 \text{K}_2\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot 0,8 (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2,7 \text{SiO}_2 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ . In einer Zus. u. seinen Eigg. zeigt Elbrusit recht weitgehende Übereinstimmung mit dem von HEDDLE (1901) beschriebenen Mineral Rubisilit, so daß die Selbständigkeit des von MICHEU aufgestellten Elbrusit nicht ausreichend begründet erscheint. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества 1948.) [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 106—07.)

PINKOW. 380

**K. P. Janulow und M. K. Janulowa**, *Über Sillimanit aus den Pegmatitgängen der Ensker Lagerstätte*. Obgleich in Pegmatitgängen der Sillimanit (I) als seltenes Mineral gilt, kommt er in diesen Gängen der Ensker Lagerstätte (Nord-Karelien) ziemlich verbreitet vor. Vf. nehmen an, daß I überhaupt häufig vorkomme, aber leicht übersehen bzw. verwechselt werde. Sie haben daher I eingehend untersucht u. berichten über dessen chem. Zus., seine physikal. Eigg. u. interessante Verwachsungen mit Muskowit (II). Die chem. Analyse zeigt erzhöhen  $\text{SiO}_2$ -Geh. ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6:5$  statt  $1:4$ ), was wohl durch Einschluß feinschuppigen II zu erklären ist. Den Brechungskoeff. haben Vf.



niedriger ermittelt, als in den Lehrbüchern angegeben. Auf den Spaltflächen des II finden sich häufig zwölffstrahlige I-Sterne, wobei die Verwachsung nach zwei Gesetzen erfolgt, u. zwar I-Nadeln parallel zur Struktur der Schlagfiguren auf dem II u. parallel zu den Schichten der Druckfiguren. Der beim untersuchten II zu beobachtende Asterismus hängt wohl mit Einschlüssen submkr. I-Nadeln zusammen. Unter den Mineralien der Ensker Lagerstätte ist der I eines der jüngsten. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 280—84. 1948.) LEUTWEIN. 380

**Federico Ahlfeld**, *Eine ungewöhnliche Antimonlagerstätte in Argentinien*. Vf. berichtet über eine kleine Gruppe von gangähnlichen Verdrängungslagerstätten auf Spalten in pliozänen Effusivgesteinen des Cochinoca Gebietes, Provinz Jujuy, NW-Argentinien. Die Gänge, die einem oberflächennahen Typus angehören, enthalten stark antimonhaltigen Opal u. brecciöses u. gebändertes Erz, in der Hauptsache *Jujuyit*, wahrscheinlich ein neues Mineral, ein Eisenantimonat folgender chem. Zus.:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 65,20\%$ ,  $\text{MnO} = 0,02\%$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 18,59\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 11,70\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 3,40\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} (105^\circ\text{C}) = 0,77\%$ ; insgesamt =  $99,68\%$ . Jujuyit kommt kompakt oder erdig vor, ziemlich rein oder mit Opal, Chalcedon u. Resten vulkan. Gesteine zusammen. Der Bruch ist muschelig, Farbe dunkelbraun-violett, D. 4,5. Im Anschliff erkennt man eine koll. Struktur; mikrokristallin mit schwacher Anisotropie. (Econ. Geol. 43. 598—602. Nov. 1948. Jujuy, Argentinien.) RÖSING. 384

**Ju. Ss. Ssolowjew**, *Beobachtungen an Brauneisenerzstalaktiten der Bakalschen Lagerstätte im Ural*. In dem Eisenerzvork. von Bakal, das in den oberen Schichten aus tonig-ockerigem zum Teil kavornösem Brauneisenerz (I) besteht, das in der Tiefe in dichten Eisenstein u. Siderit übergeht, fand Vf. im I Stalaktiten (II), die zum Teil eine von der n. lotrechten Stellung abweichende Lage einnahmen. An einer Stelle fanden sich II, die anfänglich alle lotrechte Richtung hatten, dann unter einem kleinen Winkel davon abwichen, um wieder in die lotrechte Lage einzubiegen, wobei der „Abweichungswinkel“ durchweg der gleiche war. In einem anderen Kavum hatten die *Goethit-Hydrogoethit*-II eine knieförmige Gestalt, während sich an dritter Stelle II-Gruppen fanden, deren Winkelglieder nach 2 oder 3 verschied. Richtungen gewachsen waren. Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Schwerkraft bei der Entstehung der Mineralien eine große Rolle spielt u. daß bei der Entstehung der beschriebenen II eine ungleichmäßige Senkung von Teilen der Lagerstätte stattgefunden hat, hervorgerufen durch Vol.-Verkleinerung der Erzmasse bei Umwandlung des Siderites in I. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 314—17. 1948. Swerdlowsk, Wachruschow-Berg-Inst., Lehrst. für Geologie der Erzlagerstätten.) LEUTWEIN. 384

**Hans Ramberg**, *Titaneisenerz, das durch Dissoziation von Silicaten in der Granulit-Fazies gebildet wurde*. Gesteine charnockit. Natur, einschließlich Anorthositen, werden unter Granulit-Fazies-Bedingungen rekristallisiert. Es wird gezeigt, daß die Stabilitätsverwandtschaft einiger Silicate eine Befreiung von Ti u. im allgemeinen von Fe aus den Silicatgittern unter granulit. Faziesbedingungen erfordert. Im einzelnen werden die Stabilitätsbedingungen von Hornblende, Biotit u. Titanit u. Ti-führendem Augit ausführlich behandelt. Da Titaneisenerz sich offensichtlich in Gesteinskomplexen bildet, die in granulit. Fazies rekrst. sind, nimmt man an, daß einige grundlegende genet. Beziehungen zwischen dem Freiwerden von Erzelementen aus den Silicaten u. der Ausscheidung von Erzkörpern in oder in der Nähe von bas. norit. Gesteinen u. Anorthositen vorhanden sind. Das freigewordene Ti u. Fe verteilt sich wahrscheinlich in Form von Atomen, Ionen oder Moll. in den rekristallisierenden Gesteinskomplexen; wo die Erzminerale sich zu bilden haben, wird durch strukturelle u. chem. Heterogenitäten bestimmt. (Econ. Geol. 43. 553—70. Nov. 1948. Chicago, Ill., Univ.) RÖSING. 384

**M. F. Kolbin**, *Sulfate aus der Umgebung von Stalingrad*. Im Gebiet von Stalingrad fand Vf. 3—4 mm dicke, weiße, matt-glasglänzende Mineralkrusten, die zur Gruppe der Sulfate gehören u. nur in der Trockenperiode auftreten. Genaue Unters. ergaben, daß es sich wahrscheinlich um ein mechan. Gemenge von *Kali-* u. *Natronalaun* mit *Lapparintit* handelt. Diese Ausscheidungen stehen zwar im Zusammenhang mit in der Nähe zu Tage tretenden Bodenwässern, es handelt sich aber keinesfalls um ein gewöhnliches Ausfallen bei Verdunstung der Lösungsl., sondern es treten verwickeltere Vorgänge auf. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 323—25. 1948.) LEUTWEIN. 384



## D. Organische Chemie.

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

T. P. Krawetz, Ch. L. Pesskina und N. N. Pribytkowa, *Zur Frage der Natur von breiten Absorptionsbanden*. Ausgehend von den grundlegenden Formeln der Dispersions-theorie schließen Vff. aus den für die „Sudan“-Farbstoffe durchgeführten Berechnungen der Oscillationsstärken, daß es sich hier um einen einzigen Komplex u. nicht um eine zufällige Summe verschied. Absorptionsbanden handelt. Vff. untersuchen weiterhin experimentell den Einfl. der Konz. ( $10^{-7}$ – $10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup>) auf die Lage der Absorptionsbanden, stellen ausnahmslos bei Konzentrationszunahme einen Anstieg des langwelligen Teils der Absorptionskurve fest, finden bei einer wss. Lsg. von *Tartrazin* u. bes. von *Toluidinblau* (GRÜBER) eine Änderung der Spektren nicht nur im Sichtbaren, sondern auch im UV (280 m $\mu$ ) u. leiten schließlich für den Fall der Bldg. koll. Teilchen unter Heranziehung der Theorie von RAYLEIGH-MIE für *Fuchsin* n u. k, sowie den Reflexionskoeff. R an der Grenze Fuchsin-Flint-(n<sub>D</sub> 1,7172) u. Kron 8-glas (n<sub>D</sub> 1,5160) unter Übereinstimmung mit Literaturangaben ab. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12, 504—12. Sept./Okt. 1948.) AMBERGER. D 118

Josef Goubeau, *Die Raman-Spektren von Olefinen*. (Unter Mitarbeit von Erika Köhler, Elisabeth Lell, Maria Nordmann und Elisabeth Tschentscher.) (Vgl. C. 1947. 1077.) Es werden die Raman-Spektren mit geschätzten Intensitäten mitgeteilt von den nichtverzweigten  $\alpha$ -Olefinen: *Propen*-(1), *Buten*-(1), *Penten*-(1), *Hexen*-(1), *Hepten*-(1), *Octen*-(1), *Nonen*-(1), *Decen*-(1), *Undecen*-(1), *Dodecen*-(1), *Tridecen*-(1), *Pentadecen*-(1), *Heptadecen*-(1), *Nonadecen*-(1) u. *Heneikosen*-(1), den verzweigten  $\alpha$ -Olefinen: *4-Methylpenten*-(1), *5-Methylhexen*-(1), *6-Methylhepten*-(1), *7-Methylocten*-(1), *3-Methylbuten*-(1), *3-Methylpenten*-(1), *3-Methylocten*-(1), *3-Methyltetradecen*-(1), *3,6-Dimethylhepten*-(1) u. *3,3-Dimethylbuten*-(1), von unverzweigten Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung (meistens Gemische von cis- u. trans-Isomeren) *Buten*-(2), *Penten*-(2), *Hexen*-(2), *Hepten*-(2), *Octen*-(2), *Nonen*-(2), *Decen*-(2), *Pentadecen*-(2), *Hexen*-(3), *Hepten*-(3), *Octen*-(3), *Nonen*-(3), *Octen*-(4), *Decen*-(5) u. *Pentadecen*-(7), von verzweigten symm., disubstituierten Äthylenen: *4-Methylpenten*-(2), *5-Methylhexen*-(2), *5-Methylhepten*-(3), *6-Methylhepten*-(4), *7-Methylocten*-(2), *7-Methylocten*-(3), *7-Methylocten*-(4), *7-Methylocten*-(5), von unsymm. disubstituierten Äthylenen: *Methylpropen*, *2-Methylbuten*-(1), *2-Methylpenten*-(1), *2-Methylocten*-(1), *2,3-Dimethylbuten*-(1), *2,3,3-Trimethylbuten*-(1), von trisubstituierten Äthylenen: *2-Methylbuten*-(2), *2-Methylpenten*-(2), *3-Methylpenten*-(2), *3-Methylhexen*-(2), *3-Methylhepten*-(2), *2-Methylocten*-(2) u. *Tetramethyläthylen*. Die Spektren werden auf Grund von theoret. Überlegungen u. durch systemat. Vgl. den Mol.-Schwingungen zugeordnet. Sie lassen sich zerlegen in konstante Schwingungen der Doppelbindungsgruppe, die je nach der verschied. Substitution der H-Atome durch Alkylradikale verschied. sind, u. in Schwingungen der Alkylradikale. Mittels dieser Erkenntnisse lassen sich die RAMAN-Spektren unbekannter Olefine voraussagen. An zahlreichen Beispielen konnte mit Hilfe der Spektren mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß verschied. untersuchte Olefinproben aus Gemischen von zwei Isomeren bestanden, so z. B. enthielten alle Proben von *2-Äthylbuten*-(1) immer *3-Methylpenten*-(2), *2-Methylhexen*-(2) enthielt *2-Methylhexen*-(1), *3-Methylhexen*-(2) enthielt *3-Methylhexen*-(3), *3-Methylhepten*-(2) enthielt *3-Methylhepten*-(3), ebenso enthielt *2,4-Dimethylpenten*-(2) *2,4-Dimethylpenten*-(1) u. *2,3-Dimethylpenten*-(2) *2,3-Dimethylpenten*-(1). (Vgl. auch C. 1949. II. 397.) (Beih. Z.: Angew. Chem., Ausg. A u. B Nr. 56. 24 Seiten. 1948. Göttingen, Univ., Anorg.-Chem. Inst.) GOUBEAU. D 120

L. Robert, *Ein Anwendungsbeispiel der Ultrarotspektrographie*. Um die durch Aromatisierung von *n-Heptan* erhaltenen Gemische von KW-stoffen mit Hilfe der Ultrarotspektren zu analysieren, wird zunächst ein Gemisch von *n-Heptan*, *Toluol*, *Hepten*-(1) u. *Cyclohexen* aufgenommen. Sämtliche KW-stoffe sind im Spektrogramm eindeutig zu erkennen. Das experimentell erhaltene Gemisch weicht von der Vergleichsmischung ab. Aus dem Spektr. lassen sich identifizieren *n-Heptan*, *Toluol*, *Hepten*-(3) u. *3-Methylcyclohexen*-(1). (Rev. Inst. franc. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 278—80. Okt. 1948.) GOUBEAU. D 120

Josef Goubeau und Ruth Heerdt, *Raman-Spektrum von Ketonen und zwischenmolekulare Kräfte*. Es werden die Raman-Spektren der Gemische von Ketonen mit KW-stoffen, gechlorten KW-stoffen, hydroxylhaltigen Substanzen u. Aminen aufgenommen. Dabei werden je nach den Gemischpartnern verschied. Frequenzverschiebungen beobachtet, aus denen auf bestimmte Änderungen der zwischenmol. Kräfte geschlossen werden kann. Aus den Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß für die







licher Struktur untersucht, u. zwar 3,5-Diphenylisoxazolol-(4) (III). Die durchgeführte polarograph. Unters. von III ergab, daß es sich ähnlich verhält wie die zersetzte Lsg. von II, woraus geschlossen werden kann, daß sich tatsächlich ein Isoxazolderiv. bei der Zers. von II bildet. Der Mechanismus der Zers. von II kann durch die vorstehende Reaktionsfolge wiedergegeben worden (HB = verd. Essigsäure). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3385—91. Okt. 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Chem. Labor.)

GOTTFRIED. D 142

M. G. Woronkow, *Oberflächenspannung und Parachore von Vinylalkyläthern*. Messung von Oberflächenspannung  $\gamma$  u. Parachorwert für 11 Vinylalkyläther der Struktur  $R_1R_2C = CHOAlk$ . — Es wird gezeigt, daß die nach der Meth. der Gruppenwerte unter Verwendung des vom Vf. gefundenen Standardwertes, für die Gruppierung (C)=CH(O) 33,5, berechneten Parachore sehr gut mit den gemessenen übereinstimmen. (Die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen.) Die Beziehung zwischen Parachor u. Mol.-Ref. der Vinylalkyläther ist gegeben durch die lineare Gleichung:  $MR_D$  0,1176 (P—12,0). Die gemessenen Parachorwerte, Oberflächenspannungen u. sonstigen physikal. Konstanten der untersuchten Äther sind wie folgt:  $CH_2 = CHOC_2H_5$ , Kp. 35,72°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7531,  $n_D^{20}$  1,37657,  $\gamma^{20}$  19,00, [P] 199,8, [MR]<sub>D</sub> 22,00. —  $CH_2 = CHO$ -(iso)-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Kp. 55,54—55,65°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7534,  $n_D^{20}$  1,38475,  $\gamma^{20}$  18,72, [P] 237,8, [MR]<sub>D</sub> 26,76. —  $CH_2 = CHOC_3H_7$ , Kp. 65,00°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7674,  $n_D^{20}$  1,39084,  $\gamma^{20}$  20,62, [P] 239,0, [MR]<sub>D</sub> 26,64. —  $CH_2 = CHO$ -(iso)-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Kp. 82,98°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7681,  $n_D^{20}$  1,39656,  $\gamma^{20}$  20,54, [P] 277,6, [MR]<sub>D</sub> 31,31. —  $CH_2 = CHOC_4H_9$ , Kp. 93,82°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7792,  $n_D^{20}$  1,40166,  $\gamma^{20}$  21,95, [P] 278,2, [MR]<sub>D</sub> 31,27. —  $CH_2 = CHO$ -(iso)-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Kp. 112,4 bis 112,6°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7826,  $n_D^{20}$  1,40726,  $\gamma^{20}$  22,48, [P] 317,7, [MR]<sub>D</sub> 35,94. —  $CH_2 = CHOC_5H_{11}$ , Kp. 143,5—143,7°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7962,  $n_D^{20}$  1,4173,  $\gamma^{20}$  24,52, [P] 358,3, [MR]<sub>D</sub> 40,52. —  $CH_2 = CHOC_7H_{15}$ , Kp. 169,3—169,6°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,8021,  $n_D^{20}$  1,42200,  $\gamma^{20}$  25,45, [P] 398,3, [MR]<sub>D</sub> 45,06. —  $CH_3CH = CHOC_2H_5$  (I), Kp. 69,1—69,4°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7754,  $n_D^{20}$  1,39862,  $\gamma^{20}$  21,44, [P] 239,0, [MR]<sub>D</sub> 26,85. —  $(CH_3)_2C = CHOC_2H_5$ , Kp. 94,0°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7757,  $n_D^{20}$  1,40528,  $\gamma^{20}$  21,62, [P] 278,4, [MR]<sub>D</sub> 31,67. —  $C_2H_5CH = CHOC_2H_5$  (II), Kp. 94,9—95,3°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,7761,  $n_D^{20}$  1,40627,  $\gamma^{20}$  = 22,09, [P] = 279,8, [MR]<sub>D</sub> 31,72. — Bei I u. II liegt anscheinend ein Gemisch der cis- u. trans-Isomeren vor. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 975—78. Aug. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Lehrstuhl für organ. Chemie.)

v. PEZOLD. D 148

Dwight Williams und C. C. Meeker, *Bestimmung des Siedebereiches von Methylbromid*. Mittels einer eigens hergestellten App. wurde der Kp. von CH<sub>3</sub>Br im Mittel aus 10 Bestimmungen zu 5,39 ± 0,33° C festgelegt. Verunreinigungen mit Dimethyläther bedingen eine Herabsetzung des Kp. von 1,09° pro Gew.-% Äther; die Abnahme des Kp. verläuft linear bis zu einer Konz. von 0,84 Gew.-% Äther. Zusatz von Methylalkohol bis 0,55 Gew.-% bedingte eine Herabsetzung des Kp. von etwa 0,1°. Bei größeren Mengen Methylalkohol — 0,73 u. 0,97% — stieg die Destillationstemp. wieder an. Hieraus ergibt sich, daß Methylalkohol mit CH<sub>3</sub>Br ein konstant siedendes Gemisch bildet. (Analytic. Chem. 20. 733—35. Aug. 1948. South Charleston, W. Va., Westvaco Chem. Corporation, Technical Dep.)

GOTTFRIED. D 150

R. E. Richards, *Die thermodynamischen Funktionen der Vinylhalogenide*. Unter Benutzung der Fundamentalkonstanten wurden die Entropie, die freie Energie, der Wärmeinhalt u. die Wärmekapazität von Vinylchlorid, Vinylbromid u. Vinyljodid im Dampfzustand für den Temp.-Bereich von 291—1500° K berechnet. Die erhaltenen Werte sind tabellar. zusammengestellt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1931—33. Nov. Oxford, Lincoln Coll.)

GOTTFRIED. D 154

P. Franzen, *Röntgenographische Identifizierung von organischen Verbindungen*. Wiedergabe eines allg. gehaltenen Vortrags über die Identifizierung organ. Substanzen durch Pulverdiagramm oder Drehkristallaufnahme. Das Verf. wird an Beispielen erläutert; Anwendungsbereich, Genauigkeit u. Vorteile gegenüber anderen Methoden werden diskutiert. (Chem. Weekbl. 44. 217—20. 17/4. 1948. Delft, Labor. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.)

FAESSLER. D 182

J. Monteath Robertson, *Bindungslängenabweichungen in aromatischen Systemen*. Röntgenograph. wurden die C—C-Bindungslängen in Pyren, 1,2,5,6-Dibenzanthracen, Coronen u. 1,12-Benzperylen bestimmt. In allen Fällen wurde gefunden, daß der C—C-Abstand in verschied. Teilen der Moll. in einem geringen Ausmaß voneinander abweicht, obwohl diese Abweichungen in vielen Fällen nicht viel größer waren als die möglichen experimentellen Fehler. In allen Fällen wurden die Ergebnisse der Messungen mit den Werten verglichen, welche man als lineare Summe aller KÉKULÉ-Struk-



turen erhält u. wie man sie mittels der empir. Kurve von PAULING-BROCKWAY ermittelt. Es wurde hierbei eine überraschend gute qualitative Übereinstimmung, besonders für die höhersymm. Moll. von Coronen u. Pyren erhalten. Diskutiert wurden die chem. Eigg. der KW-stoffe in Beziehung zu den Bindungslängen, doch konnten keine sehr genauen Beziehungen festgelegt werden. Geprüft wurde die Regel von FRIES, welche besagt, daß Strukturen mit benzoiden Ringen wichtiger sind als Strukturen mit chinoiden Ringen. Im Falle des Pyrens haben zwei der sechs möglichen Strukturen je drei benzoide Ringe, zwei zwei benzoide Ringe u. zwei nur je einen benzoiden Ring. Wenn man die Beiträge dieser Strukturen zu dem n. Zustand im Verhältnis zu ihrem benzoiden Charakter abschätzt, dann ergibt sich in guter Übereinstimmung mit der Messung eine Vergrößerung der Länge der zentralen Bindung auf 1,46 Å. Die vier inneren Bindungen werden dann 1,40 Å anstatt 1,42 Å, während die äußeren vier Bindungen 1,50 Å an Stelle von 1,46 Å werden. Bei ähnlicher Behandlung der Dibenzanthracen- u. Coronen-Struktur ergab sich keine so gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. (Acta crystallogr. [London] 1. 101—09. Juli 1948. Glasgow, Univ.)  
GOTTFRIED. D 182

S. S. Marsden, jr. und J. W. McBain, *Orientierte Röntgenbeugungsdiagramme von wäßrigen flüssigen Kristallen*. Diagramme mit einem relativ hohen Symmetriegrad wurden erhalten von der faserartigen „Mittelseifen“-Phase des Syst. *Dodecylsulfonsäure-W.* nach einem speziellen therm. „Anlaß“-Prozeß. Es wurde eine Probe der Phase in eine dünnwandige Glascapillare eingeschmolzen, die ihrerseits in ein etwas W. enthaltendes Glasrohr eingeschmolzen wurde. Das Rohr wurde hierauf auf eine Temp. erhitzt, bei welcher das Syst. eine isotrope Lsg. bildete u. hierauf langsam abgekühlt. Die so erhaltene faserige fl.-kristalline Phase zeigte im Dunkelfeld eines Polarisationsmikroskops ein hochgefärbtes Bild; einige Teile jedoch erschienen hellgrau u. gleichmäßig in ihrer Textur. Röntgenaufnahmen dieses Teils ergaben ein laueähnliches Punktdiagramm, wobei die inneren Interferenzen einem Netzebenenabstand von 45,9 Å, die nächsten einem solchen von 26,4 Å u. die äußeren einem Netzebenenabstand von 23,0 Å entsprachen. Diese Zahlen stehen im Verhältnis von  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ , welches die Bedingung für eine zweidimensionale hexagonale Anordnung der Teilchen ist. Das Diagramm zeigt eine große Ähnlichkeit mit den Elektronenbeugungsaufnahmen von monomol. Filmen von Seifen u. Fettsäuren. In den monomol. Filmen sind die langen Moll. seitlich in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter angeordnet. Es wird angenommen, daß in den wss. u. faserartigen fl. Kristallen die langen Seifenfasern hexagonal zueinander angeordnet sind mit W. oder einer „ionenartigen Atmosphäre“ zwischen diesen Fasern. — Aufnahmen von orientierten Proben der sich „nicht ausdehnenden“ Phase des gleichen Syst. (96,0% Dodecylsulfonsäure in W.) ergaben ein völlig anderes Diagramm. Die erhaltenen Netzebenenabstände ergaben ein Verhältnis von  $1:\sqrt{4}$  u. die „Intensitätsmaxima“ sind senkrecht zu der Achse der Capillare angeordnet, woraus geschlossen werden kann, daß die lamellaren kolloidalen Teilchen parallel zu der langen Achse der Capillare angeordnet sind. (J. chem. Physics 16. 633. Juni 1948. Stanford Univ., Coll.)  
GOTTFRIED. D 190

S. C. Abrahams und J. Monteath Robertson, *Die Kristallstruktur von p-Nitranilin*,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . (Vgl. C. 1948. I. 991.) Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine Vervollständigung der von den Vff. früher (vgl. l. c.) mitgeteilten Ergebnisse über die Struktur des *p-Nitranilins*. Auf Grund mehrerer zweidimensionaler FOURIER-Analysen wurden die einzelnen Parameter genau festgelegt. Es werden die folgenden Parameter angegeben:  $NH_2$   $x = 6,90$  (Å),  $y = 1,87$ ,  $z = 1,74$ , CH (1)  $x = 4,42$ ,  $y = 4,25$ ,  $z = 2,66$ , CH (2)  $x = 5,46$ ,  $y = 3,66$ ,  $z = 1,98$ , C (3)  $x = 5,90$ ,  $y = 2,50$ ,  $z = 2,39$ , CH (4)  $x = 5,28$ ,  $y = 1,99$ ,  $z = 3,46$ , CH (5)  $x = 4,25$ ,  $y = 2,59$ ,  $z = 4,13$ , C (6)  $x = 3,82$ ,  $y = 3,75$ ,  $z = 3,73$ , N  $x = 2,80$ ,  $y = 4,38$ ,  $z = 4,41$ , O (1)  $x = 2,21$ ,  $y = 3,69$ ,  $z = 5,28$ , O (2)  $x = 2,42$ ,  $y = 5,53$ ,  $z = 4,06$ . Die C-C-Abstände innerhalb des Benzolrings schwanken zwischen 1,31 u. 1,39 Å, u. zwar tritt der Abstand 1,31 Å viermal, der n. Benzolabstand 1,39 Å nur zweimal auf. Es bestehen die folgenden weiteren interatomaren Abstände N—O (1) = 1,26 Å, N—O (2) = 1,26 Å, O (1) bis O (2) = 2,22 Å, C—N = 1,39 Å, C—NN<sub>2</sub> = 1,36 Å; ferner ergaben sich die folgenden Valenzwinkel  $\angle$  O (1)—N—C = 117°, O (2)—N—C = 120°, O (2)—N—O (1) = 123°. Die Nitrogruppe ist symm. u. liegt in der Ebene des Benzolrings. Betreffs der intermol. Verhältnisse wird zunächst darauf hingewiesen, das die H-Bindung zwischen den Aminogruppen u. den Nitrogruppen an den Enden der Moll. schwach ist, die Abstände 3,07 u. 3,11 Å sind in der für eine solche Struktur zu erwartenden Größenordnung. Auffallend ist der geringe Abstand von 2,66 Å, der zwischen einem der Sauerstoff-



atome des einen Mol. u. einem arom. C-Atom des nächsten Mol. besteht. Die weiteren O—C-Abstände liegen zwischen 2,66 u. 3,03 Å. Alle diese Abstände sind sehr viel geringer als der VAN DER WAALSSCHE Abstand von 3,4 Å. Es scheint sich hier um eine intermol. Anziehung eines neuen Typs zu handeln, u. es wird die Vermutung ausgesprochen, daß ein ähnlicher Mechanismus verantwortlich zu machen ist für eine große Klasse von Molekülverb., die zwischen arom. Nitroverb. u. polycycl. KW-Stoffen gebildet werden. (Acta crystallogr. [London] 1. 252—59. Nov. 1948. Glasgow, Univ.)

GOTTFRIED. D 195

—, 1.3.5-Tri-[p-chlorphenyl]-benzol. 1.3.5-Tri-[p-chlorphenyl]-benzol wurde in Form nach der c-Achse gestreckter u. nach der a-Fläche abgeplatteter Täfelchen aus Xylol erhalten. Die goniometr. Vermessung ergab rhomb. Symmetrie mit dem Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,866 : 1 : 0,672$ . Die Kristalle haben positive Doppelbrechung, zeigen parallele Auslöschung u. die Brechungsindices (für 5893 Å u. 25°)  $\alpha = 1,650 \pm 0,002$ ,  $\beta = 1,740 \pm 0,002$ ,  $\gamma = 1,87 \pm 0,01$ ;  $2V = 85^\circ$ . Dispersion  $r > v$ . Röntgenaufnahmen ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 18,66$  Å,  $b = 21,55$  Å,  $c = 14,48$  Å. In der Elementarzelle sind 12 Moll. enthalten. (Analytic. Chem. 20. 1124—25. Nov. 1948.)

GOTTFRIED. D 195

F. Wm. Cagle, Eine vorläufige Untersuchung der Kristallstruktur von 2.2'-Dipyridyl und ihre Beziehung zu Diphenyl. Drehkristall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen an Einkristallen von 2.2'-Dipyridyl ergaben eine monokline Zelle mit den Dimensionen  $a = 5,51$  Å,  $b = 6,24$  Å,  $c = 13,68$  Å,  $\beta = 120^\circ$ . In dieser Zelle sind 2 Moll. enthalten; Raumgruppe ist  $C_{2h}^5 - P2_1/c$ . Aus Analogiegründen mit Diphenyl wird vorläufig angenommen, daß das Mol. im Kristallgitter koplanare Ringe besitzt mit den N-Atomen in trans-Stellung. (Acta crystallogr. [London] 1. 158—59. Juli 1948. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.)

GOTTFRIED. D 195

—,  $\beta$ -Pyridinsulfonsäure. Leistenförmige, nach der c-Achse verlängerte Kristalle von  $\beta$ -Pyridinsulfonsäure wurden aus W. erhalten. Die Kristalle sind rhomb. mit dem Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,757 : 1 : 0,478$ . Röntgenograph. wurden die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt zu  $a = 11,41$  Å,  $b = 15,08$  Å,  $c = 7,20$  Å. In dieser Zelle sind 8 Moll. enthalten; röntgenograph. D. ist 1,715. (Analytic. Chem. 20. 879—80. Sept. 1948.)

GOTTFRIED. D 195

Joseph Singer und I. Fankuchen, Die Kristallstruktur eines Metanilamidpyrimidins. Mittels zweidimensionaler PATTERSON- u. FOURIER-Methoden wurde die Struktur von 2-Metanilamid-5-brompyrimidin aufgeklärt. Die Verb. ist isomorph mit der entsprechenden Jodverb., die Cl-Verb. dagegen hat einen anderen Strukturtyp. Die Gitterdimensionen für die Br-Verb. sind  $a = 9,53$  Å,  $b = 5,64$  Å,  $c = 21,9$  Å,  $\beta = 92,5^\circ$ , für die J-Verb.  $a = 9,70$  Å,  $b = 5,67$  Å,  $c = 22,0$  Å,  $\beta = 92,5^\circ$ . Raumgruppe für beide Verb. ist  $P2_1/n$ . (Amer. Mineralogist 33. 775. Nov./Dez. 1948. Brooklyn, Polytechnic Inst.)

GOTTFRIED. D 195

Rolf Altschul, Die umkehrbare Dissoziation von tert.-Butylestern. Strukturelle Effekte und Reaktionsmechanismus (vgl. C. 1948. I. 1188, II. 817). Es werden die Gleichgewichts- u. Dissoziationskonstanten ( $K_d$ ) für die durch Säuren katalysierte reversible Dissoziation einiger tert.-Butylester in Carbonsäure u. Isobutylen

$$RCOOC(CH_3)_3 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} RCOOH + CH_2 : C(CH_3)_2 (K_d = k_1/k_2) \text{ bei } 25^\circ \text{ in Dioxan als Lösungsm. mitgeteilt.}$$

— Benzoesäure-tert.-butylester,  $K_{p,2-3} 75-79^\circ$ ;  $n_D^{23} 1,4893$ ;  $D.^{24} 0,993$ ;  $K_d 0,68$  Mol/l;  $k_2 0,49$  l/Stdn. Mol. — p-Nitrobenzoesäure-tert.-butylester F. 115—116°;  $K_d 0,28$ ;  $k_2 0,24$ . Essigsäure-tert.-butylester, (I)  $K_{p,75} 95,5-96,5^\circ$ ;  $n_D^{27} 1,3827$ ;  $D.^{28} 0,855$ ;  $K_d 0,70$ ;  $k_2 0,99$ . — Anissäure-tert.-butylester,  $K_{p,2,5} 162-162,5^\circ$ ;  $n_D^{25} 1,5370$ ;  $D.^{25} 1,0424$ ;  $K_d 0,72$ ;  $k_2 0,82$ . — p-Chlorbenzoesäure-tert.-butylester,  $K_{p,3} 158,5^\circ$ ;  $n_D^{25} 1,5041$ ,  $D.^{25} 1,1011$ ;  $K_d 0,35$ ;  $k_2 0,57$ . — m-Nitrobenzoesäure-tert.-butylester, F. 31°;  $n_D^{25} 1,511$ ;  $D.^{25} 1,1513$ ;  $K_d 0,44$ ;  $k_2 0,19$ . — 3.5-Dinitrobenzoesäure-tert.-butylester, F. 141—142°;  $K_d 0,11$ ;  $k_2 0,22$ . — Die Best. der Konstanten erfolgte durch acidimetr. u. bromometr. Titration; die manometr. Meth. (vgl. C. 1948. II. 817) konnte für I nicht angewandt werden. — In Bezug auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Struktur wurde aus den Beziehungen zwischen Dissoziations- u. Gleichgewichtskonstanten zu den Ionisationskonstanten gefunden, daß die Veresterung um so schneller, aber weniger vollständig verläuft, je schwächer die Carbonsäure ist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2569—72. Juli 1948. Bronxville, N. Y., Sarah Lawrence Coll., Chem. Labor.)

GOLD. D 221

W. K. Ssementschenko und M. I. Schachparonow, Die Prüfung der allgemeinen Löslichkeitsgleichung. 2. Mitt. Nach der theoret. Begründung der Gesetzmäßigkeiten



für Lsgg. in der 1. Mitt. (C. 1948. E. 21) werden die Versuchsergebnisse mitgeteilt. Vff. lösten KBr, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. Bernsteinsäure in Methanol, Aceton, Isoamylalkohol, Glykol, Glycerin u. 96,5% ig. Ameisensäure. Die Löslichkeit N hat als Funktion der DE. des Lösungsm. ein Maximum (bei  $\epsilon \approx 65$  bzw. 55 bzw. 45). Je mehr ein Stoff dissoziiert ist, um so weiter ist das Maximum nach großen  $\epsilon$  verschoben. Bei einigen wird ein Maximum gar nicht erreicht, bei anderen (Bzl., Paraffin, CS<sub>2</sub> u. a.) fällt die Kurve für N mit wachsendem  $\epsilon$  beständig. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1256—62. Okt. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.)

KIRSCHSTEIN. D 224

N. M. Tschirkow und Ss. G. Enteliss, *Die Unterschiede in der formalen Kinetik der Oxydierung des Äthans bei hohen und tiefen Temperaturen*. 1. Mitt. *Die Reaktionskinetik der langsamen Oxydierung des Äthans bei Temperaturen bis 400° C*. Vff. messen vor allem die Druckänderung  $\Delta p$  bei Variation von T u. p als Funktion der Zeit u. der Reaktionsgeschwindigkeit  $w$  für das Syst. 2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>. Die Oxydierung des Äthans weist im Intervall von 340—370° Abweichungen vom Gesetz von ARRHENIUS u. einen umgekehrten Temperaturgang auf, der von einer Verschiebung des Maximums der Kurven  $w = f(\Delta p)$  u. einer Änderung ihrer Form begleitet ist.  $E_{\text{eff}}$  ändert sich von 30 000 bis 33 600 cal/Mol bei T = 270—340° bis 55 600 cal/Mol für T = 400—500°. Im Temp. Intervall 274—333° wächst die Induktionsperiode (vgl. SSEMENOW, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR][N.S.] 44. [1944.] 68 u. früher) mit Erhöhung der Temp. unter gleichzeitiger Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Für Temp. bis 350° werden die experimentellen Daten befriedigend durch die Gleichung von SSEMENOW  $w = f/b' \cdot (1 - e^{-b'\eta}) (1 - \eta)$  dargestellt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 930—40. Aug. 1948. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. D 225

Charles C. Price und Marion Lund Dickman, *Kinetik des säurekatalysierten Ringschlusses von Citral und Citronellal*. (Vgl. auch C. 1948. II. 181.) Es wird die Natur u. der Mechanismus der Rkk. in wss. Lsg. bei 25° (teilweise auch bei 45°) an *Handelscitral* (I), wahrscheinlich hauptsächlich Citral a, untersucht, u. zwar durch die Messung des Verschwindens von I aus der mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Citronensäure, Milchsäure u. HCl versetzten wss. Lsg. durch Bromtitration, Behandlung mit m-Phenylendiamin oder Fuchsin-schwefligsäure oder Hydroxylaminsulfat. Die erste Umwandlungs-Rk. ergab sich als Rk. 1. Ordnung in bezug auf die Aldehydkonz. u. direkt proportional der Säurekonzentration. Auf Grund der Analysenbefunde schließt diese Anfangsrk. das gleichzeitige Verschwinden der Aldehydgruppe u. einer Doppelbindung in sich. Es wird ein Mechanismus erörtert, der als ein Ringschluß, der eine innere PRINS-Rk. einbegreift, angesehen werden kann. — Sowohl bei 25 wie 45° vollzieht sich die Zers. von *Citronellal* in W. bei p<sub>H</sub> 5,26 etwa 500mal rascher als die von I. (Ind. Engng. Chem. 40. 257 bis 62. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ.)

BEHRLE. D 225

G. Hughes und T. P. Nevell, *Der Mechanismus der Oxydation von Glucose durch Perjodat*. Die Reduktionsgeschwindigkeit ungepuffertor Perjodatlsgg. durch Glucose u. die Bildungsgeschwindigkeit von Ameisensäure aus der Glucose wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß sich Zwischenprodd. bilden, die selbst Oxydationsmittel sind u. sich zu dem Endprod. zersetzen. Es wird vermutet, daß diese Zwischenprodd. cycl. Diester der Perjodsäure sind. (Trans. Faraday Soc. 44. 941—48. Dez. 1948. Didsbury, Manchester, Brit. Cotton Ind. Res. Association, Shirley Inst.)

WERNER ALBRECHT. D 225

Clarence S. Coe und Thomas F. Doumani, *Photochemische Zersetzung von tert.-Butylnitrit*. Untersucht wurde die photochem. Zers. von tert. Butylnitrit in der Dampfphase bei 25° u. bei Drucken von etwa 50 mm unter Benutzung einer Hg-Dampflampe. Die erste Bestrahlungsperiode von etwa 200 Min. ist charakterisiert durch das Auftreten von vorwiegend prim. Zersetzungsprodd., nämlich Aceton u. Nitrosomethan. Schon in dieser Periode tritt das erste sek. Zersetzungsprod., dimeres Nitrosomethan, in Form langer, farbloser Nadeln von F. 122° auf. Prakt. konstanter Druck wird nach etwa 400 Min. erhalten. Die Kristalle des dimeren Nitrosomethans beginnen sich nach etwa 290 Min. langsam in amorphes trimeres Formaldoxim umzuwandeln; diese Umwandlung ist prakt. nach einer Bestrahlungszeit von 420 Min. beendet. Dimeres Nitrosomethan ist leichtlös. in A., lös. in W. oder Aceton, wenig lös. in Ae., Bzl. oder CCl<sub>4</sub> u. unlös. in Pentan. Erhitzt man das Dimere über seinen F., so tritt, bes. in der Dampfphase, eine blaue Färbung auf. Ebenso wird beim Erhitzen der dimeren Verb. in organ. Lösungsm., wie z. B. Toluol, eine blaue Farbe erzeugt. Die farblose Lsg. wird durch Abkühlen wieder hergestellt. Diese reversible Farbänderung kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:  $[\text{CH}_3 \cdot \text{NO}]_2 \rightleftharpoons 2 \text{CH}_3 \cdot \text{NO}$ . Längeres Erhitzen der







isoliert werden, dessen Konst. durch saure Hydrolyse zu  $\beta$ -Naphthol u. durch eine unabhängige Synth. aus  $\beta$ -Naphthol u. II in wss.  $\text{NaHSO}_3$  oder  $\beta$ -Naphthylamin u.  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthyläther sichergestellt werden konnte. Da  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol unter den Bedingungen der WILLGERODT-Rk. kein III liefern, kann angenommen werden, daß die Dehydrierung von I durch S keine Bedeutung für den Mechanismus der Rk. besitzt. Bei etwas höheren Temp., als sie für die Darst. von III verwendet wurden, entstand aus II mit S ein Reaktionsprod., aus dem *Dithiooxalodimorpholid* (IV) isoliert werden konnte. Es wird angenommen, daß intermediär  $\text{H}_2\text{S}$  u. ein Dithiooxalylfragment entstehen, von denen letzteres mit II IV liefert.

Versuche: III,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$ , aus I, Kp.<sub>13</sub> 127–137°, II, Kp.<sub>644</sub> 121,5–122°, u. S bei 128–135° (8 Stdn.), ammoniakal. Stellen des sauren Extrakts u. Wasserdampfdest. des Nd., aus wss. A., F. 87–90°; *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ , aus W. u. A. Kristalle, F. 211,5–215° (Zers.); *Pikrat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}_4$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 152–155° (Zers.). — III, aus II u.  $\beta$ -Naphthol in wss.  $\text{NaHSO}_3$  bei 190–200° u. Extrahieren mit wss. alkoh. HCl, F. 84–87°, Mischf. 87–89°. Die Hydrolyse von III mit 15%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 220 bis 240° im Rohr lieferte  $\beta$ -Naphthol, F. 114–120°;  $\beta$ -Naphthylmethyläther, F. 71,5 bis 74°. — IV,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , aus II mit S bei 150–158° (4 Stdn.), aus A. durch Füllen mit heißem W., Prismen, F. 253,5–255° (vgl. McMILLAN u. KING, C. 1948. I. 995). —  $\beta, \beta'$ -Dibromdiäthylamin,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBr}_2$ , aus IV in sd. 48%ig. HBr, als *Hydrobromid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NBr}_3$ , aus A., F. 195–201°; *Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}_2$ , gelbe Kristalle, F. 132–134°. — *Oxalodimorpholid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus II u. Oxalylchlorid in Bzl. bei Zimmertemp., aus Aceton, F. 173–182,5° (J. Amer. chem. Soc. 70. 2425–27. Juli 1948. Salt Lake City, Utah, Univ., Chem. Labor.) GOLD. 450

E. T. McBeem und Anthony Truchan, *Eine Grignardverbindung aus 3-Chlor-1.1.1-trifluorpropan*. 3-Chlor-1.1.1-Trifluorpropan (I), gut über Drierit oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, gibt in n. Rk. eine GRIGNARD-Verb., die durch Hydrolyse in 1.1.1-Trifluorpropan (II), durch Oxydation in 3.3.3-Trifluorpropanol (III) u. durch Rk. mit festem  $\text{CO}_2$  in  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trifluorbuttersäure (IV) übergeführt werden kann. — I, aus II u.  $\text{Cl}_2$  bei 110° u. Belichtung durch 200 Watt-Lampen. III,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OF}_3$ , Kp. 100°, D.<sup>25</sup> 1,2937,  $n_D^{25}$  1,3200. — IV,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{F}_3$ , F. 33,2°, Kp. 166,6° (J. Amer. chem. Soc. 70. 2910–11. Sept. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) KRESSE. 510

B. G. Gawrilow und W. Je. Tischtschenko, *Umsetzung von Natriumsalzen der Thioisäuren mit ungesättigten  $\alpha$ -Dibromiden*. 2. Mitt. *Einwirkung von Natriumthiosulfat und Natriumäthylxanthogenat*. (1. Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 967.) 1.2-Dibromäthan (I), 1.2-Dibrompropan (II), 2.3-Dibrombutan (III), 1.2-Dibrom-3-methylpropan (IV) u. 2.3-Dibrom-2-methylbutan (V) liefern mit den Na-Salzen von  $\text{H}_2\text{S}$ , Äthylxanthogensäure u. Thioschwefelsäure bei 70–80° neben den in n. Rk. gebildeten Sulfiden u. Thioestern auch Äthylenkohlenwasserstoffe. Die Rk. der  $\alpha$ -Dibromide mit Na-Aethylxanthogenat unter Bldg. von Olefinen verläuft nach der Gleichung  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2 + 2\text{NaSCS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + [\text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2 + 2\text{NaBr}$ , worauf sich das gebildete Dixanthogenid bei der Reaktionstemp. nach der Gleichung  $[\text{SC} \cdot \text{S} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5 + \text{COS} + \text{S}$  zersetzt. Die Ausbeuten an den Prodd. der n. Rk. fallen mit zunehmendem Mol.-Gew. u. Verzweigung des Kohlenstoffskeletts der Diamide, während die Richtung der anormalen Rk. den umgekehrten Verlauf nimmt. Die leichte Oxydierbarkeit der SH- u. SNa-Bindungen unter exothermer Rk. bewirkt die Abspaltung des Halogens vom C. Die Begünstigung des anormalen Verlaufs der Rk. bei Verzweigung der C-Kette wird auf die wachsende Beweglichkeit des Halogenatoms mit steigender Belastung des mit ihm verbundenen C-Atoms mit Alkylgruppen zurückgeführt. I, II, III, IV, V geben mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bzw. Na-Aethylxanthogenat — bzw. 0,3(%) ; — bzw. 0,5; 8,6 bzw. 15; 19,2 bzw. 23,4; 32,4 Äthylenkohlenwasserstoffe. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1687–91. Sept. 1948. Leningrad, Univ., Wiss. Chem. Forschungsinst., Labor. für techn. Chemie.) FÖRSTER. 520

Kenneth N. Campbell und Armiger H. Sommers, *Hexamethylenchlorhydrin (6-Chlorhexanol)*. In 50–55%ig. Ausbeute wird *Hexamethylenchlorhydrin* ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) in 9std. Rk. aus Hexamethylenglykol u. konz. HCl bei 95° erhalten. In einem bes. für diesen Fall konstruierten Reaktionsgefäß wird durch einen kontinuierlichen Toluolstrom für ständiges Abführen des Reaktionsprod. gesorgt. Kp.<sub>9</sub> 100–104°,  $n_D^{20}$  1,4551–1,4557. (Org. Syntheses 28. 65–68. 1948.) HELLMANN. 560

Mary Renoll und Melvin S. Newman, *di-Isopropylidenglycerin (2.2-Dimethyl-1.3-dioxolan-4-methanol)*. Darst. von *di-Isopropylidenglycerin* in 87–90%ig. Ausbeute durch anhaltendes Erhitzen von 300 cm<sup>3</sup> Aceton, 100 g Glycerin, 300 cm<sup>3</sup> tiefsd. Pae.



u. 3 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat; Kp.<sub>11</sub> 80–81°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4339, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,062. (Org. Syntheses 28. 73–75. 1948.) HELLMANN. 580

C. R. Hauser, J. T. Adams und R. Levine, *Diisovalerylmethan*. Darst. in 58–76%ig. Ausbeute durch Kondensation von Methylisobutylketon u. Isovaleriansäureester unter Verwendung von NaNH<sub>2</sub> als Kondensationsmittel, Isolierung des *Diisovalerylmethans* als *Cu-Salz* u. Freisetzen durch 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>20</sub> 115–116°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4565. (Org. Syntheses 28. 44–46. 1948.) HELLMANN. 720

Richard H. Wiley, *Chloressigsäurevinylester*. Darst. von *Chloressigsäurevinylester* in 42–49%ig. Ausbeute durch Einleiten von *Acetylen* in eine Mischung von geschmolzener Monochloressigsäure (200 g), Mercurioxyd (20 g) u. Hydrochinon (0,2 g), wobei die Temp. möglichst niedrig gehalten wird; Kp.<sub>16</sub> 37–38°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4422. (Org. Syntheses 28. 94–97. 1948.) HELLMANN. 810

John F. Mulvaney, James G. Murphy und Ralph L. Evans, *Ester der [Carboxymethylmercapto]-bernsteinsäure*. Durch Addition von Thioglykolsäureester u. thioglykolsaurem Na (IV) an maleinsaures Na bzw. Maleinsäureester wurde eine Reihe [*Carboxymethylmercapto*]-bernsteinsäureester vom Typ I, II u. III dargestellt. — *Na-Salz des [Carboxymethylmercapto]-bernsteinsäuredibutylesters*, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>SNa, aus IV u. Maleinsäuredibutylester in A. bei Zimmertemp., aus Methanol durch Fällen mit Ac., F. 148°. — *Na-Salz des [Carboxymethylmercapto]-bernsteinsäuredibenzylesters*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>SNa, analog, F. 156–157°. — [*Carbobutoxymethylmercapto*]-bernsteinsäures Na, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>SNa<sub>2</sub>, aus Methanol + W. (1:1) mit Aceton wachsähnliche Masse. — [*Carbooctoxymethylmercapto*]-bernsteinsäures Na, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>SNa<sub>2</sub>, analog, als wachsähnliche oberflächenaktive Masse. — [*Carbooctoxymethylmercapto*]-bernsteinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4840; D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,146. — [*Carboxymethylmercapto*]-bernsteinsäuretriäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S, aus Thioglykolsäureäthylester u. Maleinsäurediäthylester in Toluol oder Bzl. in Ggw. von Säuren, Kp.<sub>0,8</sub> 140–145°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4646; D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,1498. — *Tri-n-propylester*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>S, Kp.<sub>0,1</sub> 125–131°. — *Triisopropylester*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>S, Kp.<sub>0,4</sub> 124–129°. — *Tri-n-butylester*, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S, Kp.<sub>0,2</sub> 161–163°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4606; D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,0517. — *Trioctadecylester*, C<sub>60</sub>H<sub>116</sub>O<sub>6</sub>S, F. 50°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2428–29. Juli 1948. New York, N. Y., Evans Res. and Development Corp., Res. Labor.) GOLD. 850

M. Aloisi und P. Buffa, *Glycerolphosphorylcholin und Cholinglycerinphosphat*. Zur Prüfung des Stoffwechselsverh. in tier. Gewebe u. anderen Zellen wurden α- u. β-*Glycerolphosphorylcholin* (I u. II) dargestellt. Während nach den in der Literatur (vgl. z. B. ARNOLD, C. 1940. I. 1974) verzeichneten Methoden statt I u. II wahrscheinlich die glycerinphosphorsäuren Salze des Cholins gebildet werden, entstanden die gewünschten Ester durch Umsetzen von *Bromcholin*(III) mit *glycerinphosphorsaurem Ag* (IV) in absol. Alkohol. — β-*Glycerinphosphorsaures Cholin* (V), C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>NP, aus (β)-IV u. III in sd. absol. A. unter N<sub>2</sub> u. Fällen des Filtrats mit A., als stark hygroskop. Kristalle, aus A. + Aceton u. Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F. 104° (vgl. ARNOLD, l. c.). V liefert Cholinreineckat, zeigt die Cholinfarbrk., mit Ba(OH)<sub>2</sub> fällt Ba-β-glycerinphosphat, mit NH<sub>4</sub>OH das entsprechende NH<sub>4</sub>-Salz, mit bas. Pb-Acetat das Pb-Salz u. die p<sub>H</sub>-Titrationskurve zeigt einen pK-Wert von 6,36, der β-Glycerinphosphorsäure entspricht. α-*Glycerinphosphorsaures Cholin* (VI), analog als schwach gelber hygroskop. Sirup; konnte nicht kristallisiert erhalten werden. V, C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>NP·H<sub>2</sub>O, in wss. Lsg. aus den Komponenten durch Eindampfen bei Zimmertemp.; über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, hygroskop. Kristalle, F. 93–94°. Nach RAVAZZONI u. FENAROLI (C. 1940. II. 3044) konnte kein kristallisiertes Deriv. erhalten werden. — I u. II, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>NP, aus IV u. III-Pikrat in sd. absol. A. (im Dunkeln, 60 Stdn.), Abdampfen des alkoh. Filtrats u. Extrahieren des Rückstandes mit Aceton; aus dem in W. lösl. Anteil des Rückstandes nach dem Fällen des Ag u. Eindampfen als dicker schwach gelber Sirup, Ausbeute gering, unlösl. in absol. Alkohol. Die Eigg. entsprechen denen des von KING u. ALOISI (Biochemie J. 39. [1945] 470) u. von SCHMIDT, HERSHMAN u. THANNHAUSER (J. Biol. Chem. 161. [1945] 523) gewonnenen natürlichen Esters. — Es konnte festgestellt werden, daß I u. VI nach WARBURG schneller verbraucht werden, als II u. V; Cholinester u. -salze werden durch die Leber schneller oxydiert, als Na-Glycerinphosphat, während andere Gewebe, wie Niere u. Gehirn die einfachen Glycerinphosphate besser oxydieren als die Ester (4 Mikrophotos vgl. Original). (Biochemie. J. 43. 157–60. 1948. Rom, Inst. für allg. Pathologie.) GOLD. 920

Norman Rabjohn, *Azodicarbonsäureester. Hydrazodicarbonsäureester* (I) wird in 82–85%ig. Ausbeute erhalten durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Chlorameisen-

82–85%ig. Ausbeute erhalten durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Chlorameisen-



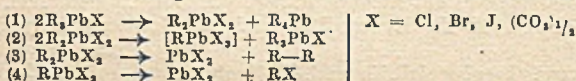
säureester in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 15–20°. Azodicarbonsäureester entsteht in 81–83%ig. Ausbeute bei Einw. von HOCl auf I (Einleiten von 50 g Cl<sub>2</sub> in eine Mischung von 100 g Ester, 50 cm<sup>3</sup> W. unterhalb 15°). Kp.<sub>16</sub> 107–111°. (Org. Syntheses 28. 58–60. 1948.) HELLMANN. 950

Charles A. Burkhard, *Die Reaktion von Chlorsilanen mit 2-Methoxyäthanol (Methylcellosolve)*. (Vgl. ABRAHAMSON, JOFFE u. POST, C. 1949. I. 978.) Tetrakis-[2-methoxyäthoxy]-silan (I) u. Tris-[2-methoxyäthoxy]-chlorsilan wurden durch Einw. von 2-Methoxyäthanol (II) auf SiCl<sub>4</sub> in verschied. Mol-Verhältnissen dargestellt. I wurde außerdem aus Trichlorsilan mit überschüssigem II erhalten.

Versuche: Tetrakis-[2-methoxyäthoxy]-silan, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>Si (I), aus 1 Mol SiCl<sub>4</sub> u. 6 Mol II nach ABRAHAMSON u. Mitarbeiter (l. c.), Fl., Kp.<sub>10</sub> 179–182°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4219, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0789 (76% Ausbeute). — Tris-[2-methoxyäthoxy]-chlorsilan, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>ClSi, aus 1 Mol SiCl<sub>4</sub> u. 3 Mol II wie vorst., Fl., Kp.<sub>10</sub> 159–162°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4238, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1225. Geht bei der Rk. mit weiterem II in I über. (J. org. Chemistry 13. 879–81. Nov. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co, Res. Labor.) K. FABER. 980

T. D. Perrine und Henry Rapoport, *Bereitung von Organo-Lithiumverbindungen*. Die neue Herstellungsmeth. von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-Amyl- u. Phenyl-Lithium beruht auf der Verwendung von fein verteiltem Li in Form kleinster Körner u. der Durchführung aller Rkk. in einer inerten Atmosphäre, die zur Verhinderung von Nitrid-Bldg. aus 98%ig. Ho besteht. Genaue Beschreibung des Geräts. (Analyt. Chem. 20. 635–36. Juli 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Div. of Physiol.) FREYTAG. 980

George Calingaert, Hymin Shapiro, F. J. Dykstra und Lewis Hess, *Die Zersetzung von Alkylbleiverbindungen*. Trialkylbleihalogenide (I) zersetzen sich bei der Wasserdampf-Dest. nach (1) in Dialkylbleidihalogenid (II) u. Bleitetrahalogenid. Andererseits zers. sich II leicht weiter in Alkylbleitrihalogenid u. I nach (2) sowie in Bleihalogenid u. Dialkyl nach (3). Alkylbleitrihalogenide, wie sie nach (2) auftreten sollten, wurden nicht gefunden, wohl weil sie nach (4) in Bleidihalogenid u. Alkylhalogenid zerfallen. Die Zersetzungsprodd. von I u. II sind also qualitativ dieselben u. unterscheiden sich nur in den Mengenverhältnissen. Ähnlich wie die Halogenide verhalten sich die Carbonate, während die Alkylbleihydroxyde etwas abweichende Verhältnisse zeigen. Im Gegensatz zueinem Verh.



bei der Wasserdampfdest. zers. sich Diäthylbleidibromid bei Raumtemp. langsam, ohne daß gasförmige Prodd. auftreten.

Versuche: Zers. von Triäthylbleibromid durch Eintropfen in sd. dest. W. im N<sub>2</sub>-Strom. Nach 2 Stdn. wurden Tetraäthylblei (D.<sup>23.5</sup><sub>4</sub> 1,645), Äthylbromid (D.<sup>23.5</sup><sub>4</sub> 1,445, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4233), Methan, Äthan, Äthylen u. Acetylen nachgewiesen. Analog wurden Triäthylbleichlorid, Diäthylbleidichlorid, Diäthylbleidibromid (III), Triäthylbleihydroxyd, Diäthylbleihydroxyd, Triäthylbleicarbonat u. Diäthylbleicarbonat zersetzt. Bei der Zers. von III bei Raumtemp. wurden erhalten: Triäthylbleibromid, Äthylbromid u. höhere nicht identifizierte KW-stoffe. Einzelheiten über die Ausbeuten an den einzelnen Zersetzungsprodd. s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3902–06. Nov. 1948. Detroit, Mich., Res. Labor. of the Ethyl Corp.) K. FABER. 980

Roger Adams und Jean Mathieu, *Eine neue Synthese von Atranol (2.6-Dioxy-4-methylbenzaldehyd) und der entsprechenden Zimtsäure*. Dimethylorcin (I) konnte durch Behandeln seiner Li-Verb. mit Methylformanilid zum 2.6-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd (II) formyliert werden. Die Entmethylierung zum 2.6-Dioxy-4-methylbenzaldehyd (Atranol, III) gelang mit AlBr<sub>3</sub> in 70%ig. Ausbeute; mit AlCl<sub>3</sub> entstanden nur 30% III u. in Bzl. als Lösungsm. entstand bei der AlCl<sub>3</sub>-Entmethylierung 2-Oxy-6-methoxy-4-methylbenzaldehyd (Atranolmonomethyläther, IV). Obwohl II mit Malonsäure in Ggw. von Piperidin in die Zimtsäure übergeführt werden konnte, gelang die Umsetzung von III mit Malonsäure nur in Anlehnung an die Befunde von VORSATZ (vgl. J. prakt. Chem. 145. [1936] 265) unter Verwendung von Pyridin u. etwas Anilin als Kondensationsmittel unter Bldg. von 3-Carboxy-5-oxy-7-methylcumarin (V). Die Decarboxylierung von V zum 5-Oxy-7-methylcumarin (VI) konnte mit wss. Natriumbisulfit ausgeführt werden. Es wird angenommen, daß nach dem Öffnen des Cumarinringes die CO<sub>2</sub>-Abspaltung stattfindet, ohne daß die cis-Zimtsäure in die trans-Säure umgewandelt wird; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> konnte nicht verwendet werden. VI ergab bei der Hydratisierung trans-2.6-Dioxy-4-methylzimtsäure (VII), deren Veresterung nur mit Diazomethan gelang.



Versuche: II,  $C_{10}H_{12}O_3$ , durch Umsetzung der aus I u. n-Butyllithium (aus n-Butylchlorid u. Li unter Paraffinöl erhalten) gewonnenen Li-Verb. mit einer äther. Lsg. von Methylformamid bei 50°, nach dem Zers. mit Eis u. HCl u. Extrahieren mit Ae. Nadeln, aus Cyclohexan F. 91–92°, Ausbeute 45–55%. — III,  $C_9H_8O_3$ , aus II in  $CS_2$  mit  $AlBr_3$  u. Zers. der ausgefallenen Additionsverb. mit Eis, HCl u. Ac.; aus der äther. Lsg. durch Ausziehen mit verd. NaOH u. Füllen mit konz. HCl schwach gelbes Prod., Ausbeute 70%, aus W. oder Toluol u. Sublimation Kristalle, F. 123°, sintert bei 117°. IV,  $C_9H_{10}O_3$ , aus II u.  $AlCl_3$  in Bzl. bei Zimmertemp., später bei 85°, Zers. mit HCl u. Extrahieren der alkal. gestellten Reaktionslsg. mit Ä., Kp., 110–112°, aus Toluol F. 82–83°, Ausbeute 80%; Oxim,  $C_9H_{11}O_3N$ , aus A. F. 150–151°. — V,  $C_{11}H_8O_5$ , aus III, Malonsäure, Pyridin u. Anilin bei 55° (4 Stdn.), aus Acetophenon F. 270–271°, Ausbeute 75%. — VI,  $C_{10}H_8O_3$ , aus V in sd. wss. 25%ig.  $NaHSO_4$ , Alkalischstellen der sd. Lsg. mit 50%ig. KOH u. Füllen mit HCl in der Kälte, aus Dioxan + W. (1:1), F. 215–216°, Ausbeute 75–90%. — VII,  $C_{10}H_{10}O_4$ , aus VI mit sd. wss.  $Na_2SO_3$ -Lsg., späterem Zusatz von NaOH u. Füllen mit HCl in der Kälte, aus Eisessig F. 200° (unter  $CO_2$ -Entw.), Ausbeute 65–85%; Methyläther,  $C_{11}H_{12}O_4$ , mit Diazomethan, aus W. + A. (2:1) F. 184–185°, Ausbeute 95%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2120–22. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

GOLD. 1140

J. S. Morley, J. C. E. Simpson und O. Stephenson, *Derivate von 2,4-Dinitrophenylaceton*. Aus 2,4-Dinitrophenylacetylchlorid entsteht mit Aethoxy-Mg-malonsäure-diaethylester nach Verseifen u. Decarboxylieren 2,4-Dinitrophenylaceton (I). Bei der partiellen Red. von I bildet sich wahrscheinlich 2-Amino-4-nitrophenylaceton, während bei der Red. von I-Oxim wahrscheinlich 2-Nitro-4-aminophenylaceton entsteht. Durch Kondensation von 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure mit Acetessigester entsteht 2,4-Dinitro-6-carboxyphenylacetessigester (II), der sich nicht in 2,4-Dinitro-6-carboxyphenylaceton überführen läßt. Aus II bilden sich mit Acetanhydrid, Phenylsemicarbazid u. Hydroxylamin verschied. Prodd. unbekannter Konstitution.

Versuche: 2,4-Dinitrophenylacetessigsäure, aus Phenylacetessigsäure mit  $HNO_3$  (D. 1,5), Kristalle aus wss. A., F. u. Misch-F. 181–182°. — 2,4-Dinitrophenylaceton,  $C_9H_8O_5N_2$  (I), aus vorst. durch Umsetzen des mit  $PCl_5$  in Bzl. dargestellten Säurechlorids mit Äthoxy-Mg-malonester in Ae. u. Verseifen des Reaktionsprod. mit Eisessig +  $H_2SO_4$ , Kristalle aus Ac.-Bzn., F. u. Misch-F. 77–78°. — 4-Nitro-2-aminophenylaceton (?),  $C_9H_9O_3N_2$ , aus vorst. mit  $SnCl_2$  in alkoh. HCl, seidige orange Nadeln aus W., F. 161 bis 162° (Zers.). — 2-Nitro-4-aminophenylacetoxim,  $C_9H_{11}O_3N_3$ , aus I-Oxim mit NaHS in wss. A., gelbe Nadeln aus Methanol, F. 205°. — 2,4-Dinitro-6-carboxyphenylacetessigsäureäthylester,  $C_{13}H_{12}O_8N_2$  (II), aus 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure mit Na-Acetessigester in Methanol + Ae., 4 Stdn. Rückfluß, Nadeln aus Methanol, Bzl.-Bzn., dann Bzl., F. 142–143°. Gibt mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lsg. eine tiefrote Färbung. — Verb.  $C_{13}H_{10}O_8N_2$ , aus II u. Acetanhydrid durch 10 Min. langes Kochen, Kristalle aus Ae. + Ligroin, F. 124°. — Verb.  $C_{20}H_{17}O_8N_5$ , aus II u. Phenylsemicarbazid in sd. A., feine gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 255–256° (Zers.). — Verb.  $C_{10}H_7O_5N_3$ , aus II u.  $H_2NOH \cdot HCl$  in Ggw. von Na-Acetat in sd. wss. A., gelbe Nadeln aus Bzl. + A., F. 239°. — Verb.  $C_{11}H_7O_5N_3$ , neben vorst., hellgelbe Nadeln aus Bzl. + A., F. 230° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1717–19. Okt. Durham, Univ., Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy, u. Liverpool, School of Tropic. Med.) K. FABER. 1160

Robert L. Frank und James R. Blegen, *Benzoyldisulfid*. Darst. gemäß Formelschema:  $KOH + H_2S \rightarrow KSH + H_2O$ ,  $2KSH + C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5COSK + KCl + H_2S$ ,  $2C_6H_5COSK + J_2 \rightarrow C_6H_5COSSOC_6H_5 + 2KJ$ . Eine Lsg. von 315 g (5,62 Mol) KOH in 3150  $cm^3$  absol. A. wird mit  $H_2S$  gesätt. u. dann bei 10–15° tropfenweise mit 346,5 g (2,46 Mol) redest. Benzoylchlorid versetzt. Nach Abfiltrieren des KCl wird soviel J hinzugefügt, bis keine Entfärbung mehr erfolgt (336–407 g = 1,32 bis 1,61 Mol); Benzoyldisulfid scheidet sich dabei ab. F. 129–130° nach Umkrist. aus Äthylchlorid/A.; Ausbeute 230–246 g (68–73%). (Org. Syntheses 28. 16–18. 1948.) HELLMANN. 1210

M. G. Pratt, J. O. Hoppe und S. Archer, *Die Darstellung einiger jodierter Phenylalkansäuren*.  $\epsilon$ -[3,5-Dijod-4-oxylphenyl]-capronsäure (I) u. die homologe Valerian- u. Buttersäure wurden durch Jodieren der entsprechenden Oxysäuren dargestellt. Die Kondensation von Anisol mit  $\delta$ -Carbomethoxyvalerolchlorid (II) lieferte eine  $\delta$ -Anisoylvaleriansäure (III), die etwas  $\delta$ -[p-Oxybenzoyl]-valeriansäure (IV) enthält. III entstand ebenfalls bei der Kondensation von Anisol mit Adipinsäureanhydrid neben 1,4-Dianisoylbutan (V). Die Red. nach CLEMENSEN u. die Entmethylierung der dabei erhaltenen  $\epsilon$ -[p-Methoxyphenyl]-capronsäure (VI) lieferte  $\epsilon$ -[p-Oxyphenyl]-capronsäure (VII), die durch Jodieren in I überging. Bei der Jodierung von VI entstand nur eine



Monojodverbindung. Die homologen Säuren konnten nach dem gleichen Schema erhalten werden. — In Übereinstimmung mit den Befunden von ERSTEIN (Amer. J. Roentgenol. 56. [1946.] 201) ergab I, oral verabreicht, bei der Sichtbarmachung der Gallenblase intensivere Schatten als ihre niedrigeren Homologen.

Versuche: IV, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Phenol u. II in Chlorbenzol mit AlCl<sub>3</sub> bei 10°, später bei 60° u. Verseifen des erhaltenen öligen Reaktionsprod., aus Methanol F. 149 bis 150°. — III, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus Anisol u. II in Tetrachloräthan + Nitrobenzol (4:1) mit AlCl<sub>3</sub> bei 0–5°, Verseifen des Reaktionsprod. mit wss. NaOH u. Methylieren des rohen III mit Dimethylsulfat, aus Methanol F. 122–124°, Ausbeute 79%. III gleichfalls aus Polyadipinsäureanhydrid (erhalten mit Essigsäureanhydrid) u. Anisol in Tetrachloräthan + Nitrobenzol mit AlCl<sub>3</sub> bei 0–5° als in Alkalien lösl. Anteil, F. 118 bis 121°, Ausbeute 33%, neben 47% V, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus A. F. 140–144°. —  $\gamma$ -Anisylbuttersäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Methanol F. 138–140°, Ausbeute 82%. —  $\delta$ -[*p*-Oxyphenyl]-valeriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus  $\delta$ -Anisylvaleriansäure mit 48%ig. HBr in sd. Eisessig, aus verd. A. F. 117–119°, Ausbeute 67%. —  $\delta$ -[3.5-Dijod-4-oxyphenyl]-valeriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, aus vorst. Säure in verd. NaOH mit KJ<sub>3</sub> u. Einleiten von SO<sub>2</sub> bis pH 2 als Nd., aus Essigsäure u. Toluol F. 124–126°, Ausbeute 63%. — I, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, aus Methanol F. 117–119°, Ausbeute 58%. —  $\gamma$ -[3.5-Dijod-4-oxyphenyl]-buttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, aus verd. Essigsäure F. 105–107°, Ausbeute 72%. —  $\delta$ -[3-Jod-4-methoxyphenyl]-valeriansäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>J, aus  $\delta$ -Anisylvaleriansäure mit JCl in Essigsäure bei 80° unter Zugabe von W., aus A. Nadeln, F. 146–148°, Ausbeute 83%. —  $\gamma$ -[3-Jod-4-methoxyphenyl]-buttersäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>J, aus Bzl. + Ligroin, F. 105–107°, Ausbeute 77%. (J. org. Chemistry 13. 576–79. Juli 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Rec. Inst.)

GOLD. 1260

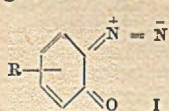
W. A. Wisansky und S. Ansbacher, 4-Brom-o-xylol. Eine Mischung von 500 g (569 cm<sup>3</sup>, 4,72 Mol) o-Xylol, 12 g Eisenfeilspänen u. einem Jodkristall wird innerhalb 3 Stdn. bei 0° bis –5° Innentemp. tropfenweise mit 660 g (4,13 Mol) Brom versetzt, über Nacht stehen gelassen u. dann in W. gegossen. Nach Waschen mit NaOH u. W. erfolgt Wasserdampfdest. u. schließlich Dest. im Vakuum, Kp.<sub>14–15</sub> 92–94°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5558; Ausbeute 720–745 g (94–97%). (Org. Syntheses 28. 22–23. 1948.)

HELLMANN. 1310

W. A. Wisansky und S. Ansbacher, 3.4-Dimethylanilin (3.4-Xylidin). 200 g 4-Brom-o-xylol (vgl. vorst. Ref.), 14 g Cu-Draht, 600 cm<sup>3</sup> 28%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. u. 12 g Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 14 Stdn. im Schüttelautoklaven auf 195° erhitzt. Die organ. Schicht der Reaktionsmischung wird nach Zusatz von 40 cm<sup>3</sup> 40%ig. NaOH der Wasserdampfdest. unterworfen. 3.4-Dimethylanilin krist. im Destillat aus. Reinigung durch Vakuumdest., Kp.<sub>22–25</sub> 116–118°, F. 47,3–49,2° (PAe.); Ausbeute 66%. (Org. Syntheses 28. 46–48. 1948.)

HELLMANN. 1310

J. D. C. Anderson und R. J. W. Le Fèvre, Diazoxyde. In einer vorläufigen Mitt. geben Vf. bekannt, daß sie den theoret. vom o-Aminophenol abgeleiteten Diazo-



oxyden auf Grund von Dipolmessungen u. an Hand der UV-Spektren die Struktur I zuweisen. Für die vom p-Aminophenol abgeleiteten Oxyde gilt die entsprechende p-chinoide Struktur. (Nature [London] 162. 449–50. 18/9. 1948. Sydney, Univ., Chem. Dep.)

HENKEL. 1320

J. L. Leiserson und A. Weissgerber, p-Chloracetylacetanilid. Eine Mischung von 1,1 Liter CS<sub>2</sub>, 202 g (1,5 Mol) Acetanilid u. 300 g (2,66 Mol) Chloracetylchlorid wird unter lebhaftem Rühren mit 600 g (4,5 Mol) AlCl<sub>3</sub> in 25–50 g-Portionen im Verlaufe von 30 Min. versetzt u. anschließend 30 Min. am Rückfluß gekocht. Innerhalb 3 Stdn. trennt sich die Mischung in 2 Schichten, von denen die untere in eine Mischung von 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. 1 kg Eis gegossen wird. Das ausgefallene p-Chloracetylacetanilid wird mit 95%ig. A. gewaschen u. aus A. umkrist., F. 216°; Ausbeute 70%. (Org. Syntheses 28. 26–27. 1948.)

HELLMANN. 1340

R. O. Clinton, U. J. Salvador, S. C. Laskowski und C. M. Suter, Schwefelhaltige Amine. 5. Mitt. Lokalanästhetica. (4. vgl. LASKOWSKI, C. 1948. II. 1285.) Vf. beschreiben die Darst. einiger S-haltiger Aminoalkylderivv. der p-Aminobenzoesäure u. des p-Aminobenzamids; gleichzeitig wurden die Zwischenprod. durch Derivv. identifiziert. Um den Einfl. des S auf die therapeut. Wirksamkeit beurteilen zu können, wurden die O-Analoga zu einigen S-Verbb. dargestellt.

Versuche: Isothioharnstoffsalze R<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SC(=NH)NH<sub>2</sub>·2HX wurden durch 6–24std. Erhitzen von Dialkylaminoalkylchloridhydrochloriden mit Thioharnstoff in A.-Lsg. gewonnen. Folgende Verbb. wurden erhalten: S-[ $\beta$ -Aminoäthyl]-isothioharn-



stoffdihydrobromid,  $C_8H_9N_3S \cdot 2HBr$ , F. 194–195°; (Ausbeute) 87%. — *S*-[ $\beta$ -(*Di-n*-butylamino)- $\alpha$ thyl]-isothioharnstoffdihydrochlorid,  $C_{11}H_{25}N_3S \cdot 2HCl$ , F. 131,5–133°; 78%. — *S*-[ $\gamma$ -(*Di-n*-butylamino)-propyl]-isothioharnstoffdihydrochlorid,  $C_{12}H_{27}N_3S \cdot 2HCl$ , F. 142–144°; 80%. — *S*-[ $\beta$ -Piperidino $\alpha$ thyl]-isothioharnstoffdihydrochlorid,  $C_8H_{11}N_3S \cdot 2HCl$ , F. 225–225,5°; 96%. — *S*-[ $\beta$ -Morpholino $\alpha$ thyl]-isothioharnstoffdihydrochlorid,  $C_7H_{15}ON_3S \cdot 2HCl$ , F. 233–235°; 80%. — Die folgenden Mercaptane  $R_2N(CH_2)_nSH$  wurden nach zwei Methoden dargestellt: 1. 2-Dimethylamino $\alpha$ thylmercaptan,  $C_4H_{11}NS$ , aus *S*-[ $\beta$ -(Dimethylamino)- $\alpha$ thyl]-isothioharnstoffchloridhydrochlorid nach RENSCHAW, DREISBACH, ZIFF u. GREEN (C. 1938. II. 4219), Kp.<sub>750</sub> 142–146°; 2. 2-Di $\alpha$ thylamino- $\alpha$ thylmercaptan,  $C_6H_{15}NS$ , durch 5std. Kochen von 2-Chlortri $\alpha$ thylaminhydrochlorid mit Thioharnstoff u. Behandlung der Lsg. mit starker NaOH, Kp.<sub>4</sub> 46–48°; 45–60%. Entsprechend wurden die vier folgenden Mercaptane gewonnen: 2-[*Di-n*-butylamino]- $\alpha$ thylmercaptan,  $C_{10}H_{23}NS$ , Kp.<sub>26</sub> 138°; 83%. Pikrat,  $C_{16}H_{26}O_7N_4S$ , F. 147,5–148,5°. — 3-[*Di-n*-butylamino]-propylmercaptan,  $C_{11}H_{25}NS$ , Kp.<sub>2</sub> 112°,  $n_D^{25} = 1,4994$ ; 65%. Pikrat,  $C_{17}H_{28}O_8N_4S$ , F. 90–92°. — 2-Piperidino $\alpha$ thylmercaptan,  $C_7H_{15}NS$ , Kp.<sub>11</sub> 85°,  $n_D^{25} = 1,4995$ ; 72%. Hydrochlorid,  $C_7H_{16}NClS$ , F. 204–205°. — 2-Morpholino- $\alpha$ thylmercaptan,  $C_6H_{13}ONS$ , Kp.<sub>16</sub> 101°,  $n_D^{25} = 1,5030$ ; 54%. Pikrat,  $C_{12}H_{18}O_8N_4S$ , F. 113–115°. — 2-[Di $\alpha$ kylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamine  $R_2N(CH_2)_nSCH_2CH_2NH_2$ : 2-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_8H_{20}N_2S$ , 1. Zu 2-Brom $\alpha$ thylaminhydrobromid u. 2-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercaptan in Methanol wurde bei  $-10^\circ$  unter Rühren eine Lsg. von Na in Methanol gefügt, nach Entfernen des Methanols der Rückstand mit Ae. verrieben u. die vereinigten Ae.-Auszüge im Vakuum fraktioniert, Kp.<sub>1,1</sub> 92–94°,  $n_D^{20} = 1,4912$ ; 92%. Dithiocarbamatalkoholat, F. 142–143°. 2. Aus Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylisothioharnstoffchloridhydrochlorid u. Brom $\alpha$ thylaminhydrobromid in absol. A. mit Na-Äthylat wie unter 1; 53%. 3. Aus 2-Amino $\alpha$ thylisothioharnstoffbromidhydrobromid u. 2-Chlortri $\alpha$ thylaminhydrochlorid in absol. A. mit Na-Äthylat bei  $-10^\circ$ ; 18%. Weitere 7 Verb. wurden nach der Meth. 1 dargestellt: 2-[2'-Dimethylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_6H_{16}N_2S$ , Kp.<sub>0,04</sub> 53°,  $n_D^{25} = 1,4660$ ; 72%. Dithiocarbamat,  $C_7H_{16}N_2S_3$ , F. 143–144° (Zers.). — 2-[3'-Di $\alpha$ thylaminopropylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $O_9H_{22}N_2S$ , Kp.<sub>0,04</sub> 64°,  $n_D^{25} = 1,4882$ ; 78%. Dithiocarbamat,  $C_{10}H_{22}N_2S_3$ , F. 123,5–124,5° (Zers.). — 2-[2'-*Di-n*-butylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_{12}H_{28}N_2S$ , Kp.<sub>0,01</sub> 90°,  $n_D^{25} = 1,4813$ ; 61%. Dithiocarbamatmonohydrat,  $C_{13}H_{28}N_2S_3 \cdot H_2O$ , F. 94,5–96,5° (Zers.). — 2-[3'-*Di-n*-butylaminopropylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_{13}H_{30}N_2S$ , Kp.<sub>0,01</sub> 115°,  $n_D^{25} = 1,4800$ ; 44%. Dithiocarbamatmonohydrat,  $C_{14}H_{30}N_2S_3 \cdot H_2O$ , F. 120–122° (Zers.). — 2-[2'-Piperidino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_8H_{20}N_2S$ , Kp.<sub>0,15</sub> 81°,  $n_D^{25} = 1,1545$ ; 81%. Dithiocarbamat, Alkoholat,  $C_{10}H_{20}N_2S_3 \cdot C_2H_5OH$ , F. 143,5–144,5° (Zers.). — 2-[3'-Piperidino-propylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_{10}H_{22}N_2S$ , Kp.<sub>0,10</sub> 101°,  $n_D^{25} = 1,5118$ ; 74%. Dithiocarbamat,  $C_{11}H_{22}N_2S_3$ , F. 155 bis 156° (Zers.). — 2-[2'-Morpholino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamin,  $C_8H_{15}ON_2S$ , Kp.<sub>0,25</sub> 109°,  $n_D^{25} = 1,6198$ ; 75%. Dipikrat,  $C_{20}H_{24}O_{15}N_8S$ , F. 99–101°. — 2-[2'-Di $\alpha$ thylamino- $\alpha$ thylmercapto]-di $\alpha$ thylamin,  $C_{10}H_{24}N_2S$ , nach Meth. 1 aus 2-Bromdi $\alpha$ thylaminhydrobromid, Kp.<sub>0,20</sub> 88,5°,  $n_D^{25} = 1,4765$ ; 83%. Dipikrat,  $C_{22}H_{30}O_{14}N_8S$ , F. 127, 0–128,5°. — 2-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thoxy]- $\alpha$ thylamin,  $C_8H_{20}ON_2$ , aus 2-Chlor-2'-phtalimido $\alpha$ thyläther, Di $\alpha$ thylamin u. A. durch 30std. Kochen am Rückfluß, nach Eindampfen im Vakuum 2-[2'-Phtalimido $\alpha$ thoxy]-tri $\alpha$ thylaminhydrochlorid,  $(C_{16}H_{23}O_3N_2Cl)$ , F. 141–142°, das mit Hydrazinhydrat nach ING u. MANSKE (J. chem. Soc. [London] 1926. 2348) zerlegt wurde, Kp.<sub>4</sub> 78°,  $n_D^{25} = 1,4430$ . Dipikrat,  $C_{20}H_{26}O_{15}N_8S$ , F. 130–131,5°. — 3-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thoxy]-propylamin nach WHITMORE u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 725). Dithiocarbamat,  $C_{10}H_{22}ON_2S_2$ , F. 134,5–136°. Ebenso 3-[3'-Di $\alpha$ thylaminopropoxy]-propylamin, Dithiocarbamat,  $C_{11}H_{24}ON_2S_2$ , F. 119–121,5°. — 2-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thyl-*p*-nitrobenzoat, aus *p*-Nitrobenzoylchlorid in trockenem Bzl. u. 2-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thanol (innerhalb 15 Min. bei Temp. unter 5°), dann mit 35% ig. NaOH behandelt; aus der Bzl.-Schicht nach Einengen im Vakuum gelbes Öl. Pikrat,  $C_{21}H_{25}O_{11}N_5S$ , F. 154–155°. — 3-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercapto]-propyl-*p*-nitrobenzoat,  $C_{16}H_{23}O_9N_3S$ , analog, gelbes Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 178–180°. Pikrat,  $C_{22}H_{27}O_{11}N_5S$ , F. 91,5–92,5°; 70%. — 1-[2'-Dimethylamino $\alpha$ thylmercapto]-isopropyl-*p*-nitrobenzoat, Hydrochlorid,  $(C_{11}H_{21}O_9N_3ClS)$ , wie vorst., F. 133,7 bis 135°. — *p*-Nitrobenzamide  $O_2NC_6H_4CONH(CH_2)_nX(CH_2)_mNR_2$ : *N*-[2-(2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercapto)- $\alpha$ thyl]-*p*-nitrobenzamid, durch Zutropfen von *p*-Nitrobenzoylchlorid in Chlf. zu einer wss. Lsg. von  $NaHCO_3$  u. 2-[2'-Di $\alpha$ thylamino $\alpha$ thylmercapto]- $\alpha$ thylamin unter Rühren, Extraktion der wss. Schicht mit Chlf. u. Einengen der vereinigten Chlf.-Schichten nach Trocknen im Vakuum, gelbes Öl, 92%. Pikrat,  $C_{21}H_{26}O_{10}N_6S$ , F. 120–122°. Citrat,  $C_{21}H_{31}O_{10}N_6S$ , F. 103–105°. — Die folgenden *p*-Nitrobenzamide wurden nach der gleichen Meth. erhalten: *N*-[2-(2'-Dimethylamino-



äthylmercapto)-äthyl]-p-nitrobenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 64,5°; 73%. Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 156—157°. — N-[3-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-propyl]-, Öl, 96%. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 120,5—123,5°. — N-[2-(3'-Diäthylaminopropylmercapto)-äthyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Öl, 96%. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 111,5—112,5°. — N-[3-(3'-Diäthylaminopropylmercapto)-propyl]-, Öl, 99%. Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 102,5—105,0°. — N-Äthyl-N-[2-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-äthyl]-, Öl, 98%. Chloroplatinat, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>SPt, F. 154—155° (Zers.). — N-[2-(2'-Di-n-butylaminoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Öl, 95%. Pikrat, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 79,5—80,5°. — N-[2-(2'-Piperidinoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Öl, F. 69,5—70,5°; 92%. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 142—143°. Phosphat, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>SP, F. 177,5—178,5°. — N-[2-(3'-Piperidinoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Öl, F. 61,5—62,5°; 93%. Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S, F. 115—115,5°. — N-[2-(2'-Morpholinoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, Öl, F. 101,5—102°; 95%. Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>N<sub>6</sub>S, F. 145,5—146,5°. — N-[2-(2'-Diäthylaminoäthoxy)-äthyl]-, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 51,5—52°; 99%. Flavianat, C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>S, F. 190,5—192°. — N-[3-(2'-Diäthylaminoäthoxy)-propyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Öl, 99%. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>N<sub>6</sub>, F. 113,5—114,8°. — N-[3-(3'-Diäthylaminoäthoxy)-propyl]-, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Öl, 99%. Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>N<sub>6</sub>, F. 94,5—95,5°. — 2-[2'-Diäthylaminoäthylmercapto]-äthyl-p-aminobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mit Fe u. HCl in einer A.-W.-Lsg., Öl, 92%. Phosphat, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>SP·H<sub>2</sub>O, F. 141—145°. — Analog wurde die beiden folgenden p-Amino-Verbindungen erhalten: 2-[2'-Diäthylaminoäthylmercapto]-propyl-, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Öl, 95%. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S, F. 125—126°. Citrat, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S, F. 103—104,5°. — 2-[2'-Dimethylaminoäthylmercapto]-isopropyl-, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S; Diphasphat, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SP<sub>2</sub>, F. 128—130°. — p-Aminobenzamide H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sub>2</sub>: Die Darst. erfolgte in analoger Weise durch Red. der entsprechenden Nitroverb.; N-[2-(2'-Dimethylaminoäthylmercapto)-äthyl]-p-aminobenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>S, Öl, 58%. Diphasphat, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>SP<sub>2</sub>, F. 133—135°. — N-[2-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>S, F. 70—71°; 75%. Dipikrat, C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>S, F. 132,5—135°; Dihydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>S·2HCl, F. 172,5—174°. — N-[3-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-propyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>S, Öl, 92%. Citrat, C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S, F. 108—117° (Zers.). — N-[2-(3'-Diäthylaminoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>S, F. 104—105,5°; 93%. Dipikrolonat, C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>O<sub>11</sub>N<sub>11</sub>S, F. 117—118°. — N-[3-(3'-Diäthylaminopropylmercapto)-propyl]-, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub>S, Öl, 86%. — N-Äthyl-N-[2-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub>S, Öl, 90%. Dipikrat, C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>S, F. 133—133,5°. — N-[2-(2'-Di-n-butylaminoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>S, Öl, 99%. Dipikrat, C<sub>31</sub>H<sub>39</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>S, F. 94,5—95,5°. — N-[2-(2'-Piperidinoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>S, Öl, 98%. Dihydrojodid, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S, F. 210—212° (Zers.). — N-[2-(3'-Piperidinoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>S, F. 92,8—94,8°; 98%. Disflavianat, C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>O<sub>17</sub>N<sub>7</sub>S, F. 245—247° (Zers.). Dihydrojodid, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub>J<sub>2</sub>S, F. 200° (Zers.). — N-[2-(2'-Morpholinoäthylmercapto)-äthyl]-, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, Öl, 90%. Dihydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, F. 236—238,5°. — N-[2-(2'-Diäthylaminoäthoxy)-äthyl]-, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 67,5—68,5°; 98%. Dihydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 177—179°. — N-[3-(2'-Diäthylaminoäthoxy)-propyl]-, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Öl, 79%. Citrat, C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, F. 111—113,5°. — N-[3-(3'-Diäthylaminopropoxy)-propyl]-, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Öl, 96%. — N-[2-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-äthyl]-p-n-butylaminobenzamid, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>S, aus dem prim. Amin u. n-Butyraldehyd mit Zn-Staub in Eisessig+ Bzl., viscoses, blaßgelbes Öl. Dipikrat, C<sub>31</sub>H<sub>39</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>S, F. 148—149. (J. Amer. chem. Soc. 70. 950—55. März 1948. Rensselacr, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

BECKER. 1350

James W. Jenkins, Nalo L. Lavery, Paul R. Guenther und Howard W. Post, Untersuchungen über siliciumorganische Verbindungen. 7. Mitt. Die Darstellung und die Eigenschaften gewisser substituierter Silane. (6. vgl. C. 1949. I. 978.) Bei der Einw. von Benzyl-MgCl auf Trichlorsilan (I) entstehen je nach den Mol-Verhältnissen Tribenzylsilan, Dibenzylchlorsilan oder Benzylchlorsilan, mit Allyl-MgBr bildet sich Triallylsilan. Tetra-p-äthylphenylsilan wird aus p-Äthylchlorbenzol u. Tetrachlorsilan, I oder Hexachlordisilan erhalten.

Versuche: Triäthylsilan, aus I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl in sd. Ae. in 8 Stdn., Fl., Kp. 105—115°. — Tribenzylsilan (II), aus 0,1 Mol I mit 0,6 Mol Benzyl-MgCl (III) in Ae. 66 Stdn. bei 0°, dann 23 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus Ae., F. 90°, Kp.<sub>12</sub> 200—210°. — Dibenzylchlorsilan (IV), aus 0,1 Mol I mit 0,2 Mol III in Ae., nach 17 Stdn. bei 20° u. 8 Stdn. Rückfluß, Fl., Kp. 155—161°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,0863, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5734. Im Rückstand bleibt II. — Benzylchlorsilan, aus 0,1 Mol I mit 0,1 Mol III, Fl., Kp.<sub>3</sub> 53—55°, D.<sub>27</sub><sup>27</sup> 1,1770, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5316. Daneben entstehen II u. IV. — Triallylsilan, aus 0,1 Mol I u. 1,0 Mol Allyl-MgBr in Ae. nach 12 Stdn. Rückfluß, Fl., Kp. 160—165°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 0,8705, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4678. — Tetra-[p-äthyl-



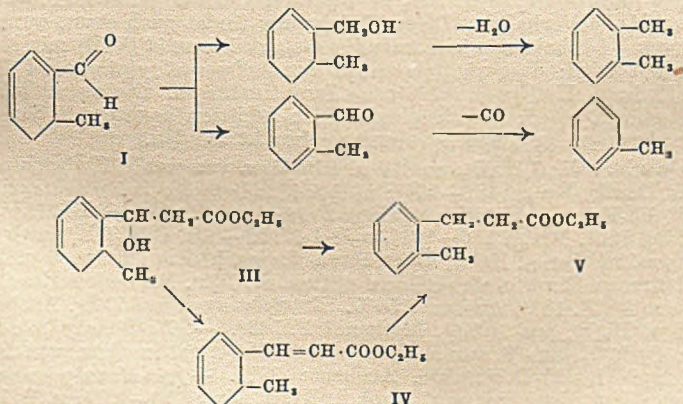
phenyl]-silan, aus Tetrachlorsilan u. p-Äthylchlorbenzol mit Na in Ae. in 2,5 Stdn., zuletzt in der Wärme, Nadeln aus A., F. 199—201°. Entsteht auch analog aus I oder aus Hexachlorsilan in Ggw. von Äthylacetat. — *Butylbenzol*, aus Brombenzol u. Butylbromid mit Na in sd. Ae., Fl., Kp.<sub>750</sub> 175—179°. — *p-Butylchlorbenzol*, aus vorst. mit Chlor in Ggw. von Eisen unter Kühlung, Fl., Kp.<sub>751</sub> 220—223°, Kp.<sub>748</sub> 217—224° (72% Ausbeute). — *n-Propylchlorbenzol*, wie vorst., Fl., Kp.<sub>758</sub> 195—198°. (J. org. Chemistry 13. 862—66. Nov. 1948. Buffalo, Univ., Dep. of Chem.) K. FABER. 1380

K. Ziegler und H. Wilms, *Stereoisomerie achtgliedriger Cycloolefine*. Die beiden nach WILLSTÄTTER u. VERAGUTH (Ber. dtsh. chem. Ges. 38. [1905.] 1975, 40. [1907.] 957 bzw. ZIEGLER u. WILMS (Z. angew. Chem. 59. [1947.] 177) darstellbaren isomeren *Cyclooctadiene-(1,5)* (I bzw. II) sind einheitlich, unterscheiden sich aber im ster. Aufbau. I (F. —62°) ist labil, polymerisiert leicht u. gibt mit Phenylazid ein 1:1 *Addukt* (F. 102—103°). II (F. —70°) ist stabil u. reagiert nicht mit Phenylazid. Es kann durch Anlagerung von HBr, Umsetzen mit Dimethylamin zu *1-Dimethylaminocycloocten-(4)* u. Zers. der daraus hergestellten quaternären Base in I übergeführt werden. Es gibt auch 2 isomere *Cyclooctene*, das von WILLSTÄTTER u. WASER (Ber. dtsh. chem. Ges. 43. [1910.] 1176) (F. —59°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4739), das mit Phenylazid ein *Addukt* (F. 110 bis 111°) gibt u. in der Wärme polymerisiert, sowie ein aus Cyclooctanol durch Wasserabspaltung oder aus *Cyclooctatetraen* oder I oder II durch partielle Hydrierung gewonnenes (F. —12°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4702), das mit Phenylazid langsam ein *Addukt* (F. 87°) bildet. Die Cyclooctene lassen sich nicht ineinander umwandeln. Die ster. Verhältnisse sind in allen Fällen ungeklärt. Bei den Cyclooctenen handelt es sich wohl um cis-trans-Isomere, bei I u. II kommen außer cis-trans-Isomerie noch andere Möglichkeiten in Betracht. (Naturwiss. 35. 157—58. 1948. Mülheim/Ruhr, KWI für Kohleforschung.)

K. FABER. 1810

Alan Roebuck und Homer Adkins, *trans-1,2-Cyclohexandiol*. Eine Mischung von 140 cm<sup>3</sup> 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 600 cm<sup>3</sup> 88%ig. Ameisensäure wird innerhalb 20—30 Min. tropfenweise mit 82 g *Cyclohexan* versetzt, wobei die Temp. durch Eiskühlung auf 40° gehalten wird. Am nächsten Tag werden W. u. Ameisensäure abdest., die verbleibende ölige Mischung von Cyclohexandiol u. seinen Formiaten wird mit NaOH bei 45° behandelt u. das Diol mit Essigester ausgezogen. *trans-1,2-Cyclohexandiol*, wird durch Vakuumdest. gereinigt, Kp.<sub>4</sub> 120—125°, F. 101,5—103°; Ausbeute 65—73%. (Org. Syntheses 28. 35—37. 1948.) HELLMANN. 1860

Christoph Grundmann, *Über die Umwandlung der cyclischen Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds und ähnlicher Stoffe in aromatische Verbindungen*. Wird die Selbstkondensation des *Crotonaldehyds* bei Ggw. von *Dibutylamin* oder ähnlichen Verbb. durchgeführt, so entsteht vornehmlich  $\Delta^{4,6}$ -*Dihydro-o-tolylaldehyd* (I), der durch Red. nach MEERWEIN-PONNDORF in den entsprechenden Alkohol (II) übergeführt werden kann. Unter Wrkg. von starken Säuren oder beim Überleiten über Dehydratisierungskontakte (Bauxit) wird II nach Allylumlagerung dehydratisiert zu *o-Xylol*. Die Rk. läßt sich auf die aus I mit GRIGNARD-Verbb. erhaltenen sek. Alkohole übertragen. Bei dem Oxyester III, der aus I durch REFORMATSKI-Synth. entsteht, kann die Dehydrati-



sierung einmal in gewöhnlicher Weise ( $\rightarrow\beta$ -[ $\Delta^{4,6}$ -*Dihydro-o-tolyl*]-acrylsäureäthylester, **IV**) oder unter Aromatisierung ( $\rightarrow\beta$ -[2-Methylphenyl]-propionsäureäthylester, **V**) erfolgen, die Säure (**Va**) von **V** entsteht auch aus **IV** bei energ. Verseifung. Auch I selbst



wird durch Überleiten über Kontakte, die dehydrierend u. wasserabspaltend zugleich wirken, zu *o*-Xylol u. *Toluol* aromatisiert, bei reinen Dehydrierungskatalysatoren (Ni auf Bimsstein) tritt die Bldg. von *Toluol* in den Vordergrund. Daraus folgt obenst. Mechanismus für die Rk. von I. Nach gleichem Mechanismus gehen auch Dehydrierungen bzw. Dehydratisierungen von Tetrahydrobenzolverb., die Carbonylgruppen enthalten. — I, durch Erhitzen von Crotonaldehyd mit Di-*n*-butylamin unter CO<sub>2</sub> auf dem Dampfbad, Rohprod. Kp.<sub>12</sub> 65—115°. — Δ<sup>4,6</sup>-Dihydro-*o*-toluylcarbinol (II), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O, aus rohem I mit Al-Isopropylat u. Isopropylalkohol, Kp.<sub>13</sub> 94—99°, fichtennadelähnlicher Geruch. II wird durch wenig *p*-Toluolsulfonsäure oder beim Überleiten der Dämpfe bei 300—310° über Bauxit im N<sub>2</sub>-Strom zu *o*-Xylol dehydratisiert. — *o*-Äthyltoluol, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, aus I durch Rk. mit CH<sub>3</sub>MgJ in Ae. bei —10°. Dest. des mit Eis-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. Reaktionsprod. im Vakuum, Kp.<sub>733</sub> 160—161°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,5010, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,8787. — *o*-Propyltoluol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, analog wie vorst. Verb. aus I u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ, Kp.<sub>12</sub> 64—65°, n<sub>D</sub><sup>14</sup> 1,5009, D.<sub>4</sub><sup>19</sup> 0,8744. — V, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus I durch Erhitzen mit Bromessigsäureäthylester u. Zn-Spänen in Bzl. u. Zers. der entstandenen rohen Verb. III durch Dest. mit *p*-Toluolsulfonsäure, Kp. 258—263°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,5210; β-[2-Methylphenyl]-propionsäure (Va), aus verd. Essigsäure F. 102°. — IV, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus rohem III durch Dest. im Vakuum unter Wasserabspaltung, Kp.<sub>12</sub> 131—134°, n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,5331; β-[Δ<sup>4,6</sup>-Dihydro-*o*-toluyl]-acrylsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, durch Verseifung von IV mit 2nNaOH bei Zimmertemp., Blättchen aus 30%ig. Methanol, F. 84°; wird bei Erhitzen mit 50%ig. KOH zu Va isomerisiert. Äthylbenzol, aus Δ<sup>3</sup>-Tetrahydroacetophenon beim Überleiten der Dämpfe im H<sub>2</sub>-Strom über Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZELINSKY u. KOMMAREWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 57. [1924.] 667) bei 390—400°, Kp. 135—137°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4882. — Bei gleicher Behandlung von Δ<sup>3</sup>-Tetrahydrobenzaldehyd entstanden Bzl. u. *Toluol*. (Chem. Ber. 81. 513—19. Dez. 1948. Heidelberg, KWI für med. Forsch., u. Dessau, Asid-Scrum-Inst.)

KRESSE. 1920

Ss. L. Gussinskaja und G. A. Goldberg, *Synthese von Isobutyltetraalkylketon*. Durch Kondensation des Chlorids der Isovaleriansäure mit Tetralin nach FRIEDEL-CRAFTS wurde β-Isobutyltetraalkylketon (I) vom Kp.<sub>12</sub> 172—173°, ölige Fl., D.<sub>4</sub><sup>19,5</sup> 1,10143 n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,5408, mit 64% Ausbeute erhalten; Semicarbazon, Kristalle, F. 146—148°. — Durch Red. von I nach CLEMENSEN wurde β-Isoamyltetralin, Kp.<sub>730</sub> 279—281°, D.<sub>20</sub> 0,9310, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5248, mit 25% Ausbeute hergestellt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 104—05. Jan. 1948. Mittelasiat. Staatl. Univ., Labor. für organ. Chem.)

V. KUTEPOW. 1960

John S. Meek und James W. Ragsdale, *Die Kondensation von Piperlylen mit Acrylonitril und Acrylsäuremethylester*. (Vgl. auch FRANK, EMMICK u. JOHNSON, C. 1948. II. 481). Die DIELS-ALDER-Rk. von Piperlylen (I) mit Acrylonitril (II) liefert von den möglichen *cis*- u. *trans*-Tetrahydrotoluylnitrilen ausschließlich *cis*-1.2.5.6-Tetrahydro-*o*-toluylnitril (III). Analog liefert die Addition von Acrylsäuremethylester (IV) an I *cis*-1.2.5.6-Tetrahydro-*o*-toluylsäuremethylester (V), dessen Konst. durch Verseifen, Überführen in das Säurechlorid u. in *cis*-1.2.5.6-Tetrahydro-*o*-toluylsäureamid (VI), das auch aus III mit NaOH u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten werden konnte, sichergestellt werden konnte. Bei dem Vers., V mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> zu Amidieren, wurde *trans*-1.2.5.6-Tetrahydro-*o*-toluylsäureamid (VII) erhalten. Diese Umlagerung findet auch statt, wenn das durch Hydrieren von VI erhaltene *cis*-Hexahydro-*o*-toluylsäureamid (VIII) mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> behandelt wird; das erhaltene *trans*-Hexahydro-*o*-toluylsäureamid (IX) ist mit dem aus VII durch Hydrieren erhaltenen Prod. identisch. Die ausschließliche Bldg. von *cis*-*o*-Isomeren bei der beschriebenen Dien-Addition konnte mit den elektronentheoret. Forderungen in Übereinstimmung gebracht werden.

Versuche: V, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus IV u. I in Ggw. von wenig Hydrochinon bei 200° u. H<sub>2</sub> unter Druck, Kp.<sub>622</sub> 181—183°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,432; liefert *o*-Toluylsäure, durch Dehydrieren mit Pd-Kohle, identifiziert als *p*-Bromphenacyltester. — III, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N, analog aus II u. I bei 130°, Kp.<sub>620</sub> 190—191°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4710. — VI, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, aus V durch Verseifen mit wss. methanol. KOH, Überführen der nach dem Ansäuern u. Extrahieren mit Ae. erhaltenen Säure in das Chlorid mittels SOCl<sub>2</sub> u. Behandeln des Chlorids mit wss. NH<sub>3</sub>, aus W. F. 143°, Ausbeute 58%. Entsteht auch in 85%ig. Ausbeute aus III mit NaOH u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aus 10%ig. Methanol F. 143°. — *Cis*-Hexahydro-*o*-toluylsäuremethylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus V durch Hydrieren in Methanol in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, Kp.<sub>623</sub> 181—183°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,432, D.<sub>4</sub><sup>24</sup> 0,956, Ausbeute 75%. — *Cis*-Hexahydro-*o*-toluylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Ester mit wss. alkohol. KOH, Kp.<sub>9</sub> 119—121°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4572, Ausbeute 72%. — VIII, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, aus vorst. Säure über das Chlorid (erhalten mit SOCl<sub>2</sub>) oder durch Hydrieren von VI in Methanol in Ggw. von Pt, F. 150°, Ausbeute 93%. — V liefert mit NH<sub>4</sub>Cl u. NH<sub>3</sub> bei 80—100° im Rohr (24 Stdn.) in 5%ig. Ausbeute ein



Prod. vom F. 120—122°, das beim Hydrieren die für ein Tetrahydro-*o*-toluylsäureamid berechnete Menge H<sub>2</sub> aufnimmt u. dabei in ein *Hexahydro-*o*-toluylsäureamid*, F. 141,5°, übergeht. — VII, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, aus V in einer sd. Mischung von NaH u. NH<sub>3</sub>, aus 10%ig. Methanol F. 166°, Ausbeute 5%. — IX, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, aus VII durch Hydrieren in Methanol, aus W. F. 180°, oder aus VIII mit NaH u. NH<sub>3</sub> bei 90° im Rohr, F. 180°, Ausbeute 15%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2502—04. Juli 1948. Boulder, Colo., Univ., Dep. of Chem.)

GOLD. 2010

C. M. Robb und E. M. Schultz, *Diphenylacetonitril*.  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -phenylacetonitril (durch Einw. von 1,1 Mol. Brom auf 1 Mol. *Benzylcyanid* bei 105—110°) wird mit Bzl. nach FRIEDEL-CRAFTS in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> mit 50—60%ig. Ausbeute zu *Diphenylacetonitril* umgesetzt; F. 74—75° (aus Isopropanol). (Org. Syntheses 28. 55—57. 1948.)

HELLMANN. 2410

H. H. Hodgson, A. P. Mahadevan und E. R. Ward, *1,4-Dinitronaphthalin*. In 52—60%ig. Ausbeute wird *1,4-Dinitronaphthalin* erhalten durch Umsetzung von 4-Nitronaphthalin-1-diazoniumsulfat (durch Zutropfen von 4-Nitronaphthylamin zu Nitrosylschwefelsäure unterhalb 20° gewonnen) mit NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von Kupfersulfat; F. 134° (aus wss. Alkohol). (Org. Syntheses 28. 52—54. 1948.) HELLMANN. 2700

A. F. Hardman, *Die Darstellung und einige Reaktionen von  $\alpha$ -[ $\omega$ -Cyanäthyl]- $\beta$ -naphthol*. Die Kondensation von Acrylonitril (I) mit  $\beta$ -Naphthol (II) in Bzl. in Ggw. von NaOH liefert das Na-Salz des  $\alpha$ -[ $\omega$ -Cyanäthyl]- $\beta$ -naphthols (III); die Rk. ist für II spezif. (vgl. auch z. B. LANGLEY u. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 44. [1922] 2326). III wird leicht zur *2-Oxy-1-naphthalinpropionsäure* (IV) hydrolysiert, die beim Erwärmen in das entsprechende Lacton (V) übergeht. Aus V entstehen mit NH<sub>3</sub> u. Aminen die Amide der IV; die Alkohololyse liefert die Ester der IV, die bei der Dest. in V übergehen. III reagiert als typ. Nitril unter Bldg. von Amidinen.

Versuche: III, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON, aus I, II u. NaOH in sd. Bzl., nach dem Ausschütteln mit W. u. Ansäuern der wss. Anteile aus A. Kristalle, F. 142°. — IV, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus III in sd. 10%ig. wss. NaOH, nach dem Ansäuern aus Bzl. F. 121°. V, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus IV in sd. Toluol, Kp.<sub>5</sub> 210—220°, aus Bzl. + PAe. F. 69—70°. — *2-Oxy-1-naphthalinpropionsäureamid*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus V in Bzl. durch Einleiten von NH<sub>3</sub> als Nd., F. 171 bis 172° (Zers.), Ausbeute fast quantitativ. Analog wurden folgende Amide erhalten: IV-*Cyclohexylamid*, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 172—173°, IV-*Diäthylamid*, F. 124°, IV-*Athanolamid*, F. 142—143°, IV-*Äthylendiamid*, F. 188°, IV-*Anilid*, F. 173—174°, IV-*p-Oxyanilid*, F. 142—143°, IV- $\alpha$ -*Naphthylamid*, F. 205—206°, IV- $\beta$ -*Naphthylamid*, F. 193—194° u. IV-*Amid des p,p'-Diaminodiphenylmethan*, F. 207°. — *2-Oxy-1-naphthalinpropionsäuremethylester*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus V in sd. Methanol u. wenig Na-Methylat, aus Methanol F. 122—123°. — *2-Oxy-1-naphthalinpropio-N,N'-diphenylamidin*, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, aus III in sd. Anilin unter Entw. von 86% der berechneten Menge NH<sub>3</sub>, nach dem Eingießen des Rk.-Prod. in A. aus Xylol F. 150—151°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2119—20. Juni 1948. Akron, O., Goodyear, Tire & Rubber Co., Res. Labor.)

GOLD. 2700

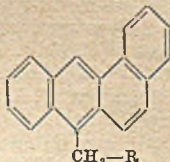
E. O. Woolfolk und Milton Orchin, *2,4,7-Trinitrofluorenon*. Das in Eisessig gelöste Fluorenon wird mit roter rauchender HNO<sub>3</sub> + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nitrirt zu *2,4,7-Trinitrofluorenon*, F. 175,2—176°, Ausbeute 75—78%. (Org. Syntheses 28. 91—93. 1948.)

HELLMANN. 2750

George Rieveschl jr. und F. E. Ray, *Fluorenon-2-carbonsäure*. In einer Ausbeute von 67—74% wird *Fluorenon-2-carbonsäure* erhalten bei Oxydation von 2-Acetylfluorenon mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig; F. 339—341°. (Org. Syntheses 28. 63—65. 1948.)

HELLMANN. 2750

Orrie M. Friedman und Arnold M. Seligman, *Derivate des 10-Methyl-1,2-Benzanthracens, die mit den blasenziehenden Verbindungen des Stickstoff- und Schwefel- $\beta$ -chloräthyls verwandt sind*. Die Beobachtung, daß Methyl-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin u. Tri-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin lymphocidale Wirksamkeit besitzen u. sich im klin. Vers. gegen maligne Zellen tox. erwiesen, veranlaßte Vff. nach Verbh. zu suchen, denen die blasenziehenden Eig. vom Typ der  $\beta$ -Chloräthylaminverbh. eigen sind. Es wurden Verbh. hergestellt, die neben dieser Wrkg. spezielle biol. Eig. besitzen. 10-Methyl-1,2-benzanthracen (XII), das selbst carcinogene u. Tumorwachstum verzögernde Eig. hat, wird mit Stickstoff-u. Schwefel-

I R = N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>II R = SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ClIII R = CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>IV R = NHCON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>V R = NHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl

Lost kondensiert. Nach bekannten Methoden wurden I—V dargestellt. I—V erwiesen sich bei interperitonealer Injektion ungefähr wie XII wirksam. Über die Größenordnung der Wirksamkeit wird nichts berichtet.



Versuche: 1.2-Benzanthranyl-(10)-[methyl-bis-( $\beta$ -oxyäthyl)-amin] (VII), C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus 10-Chlormethyl-1.2-benzanthracen (VI) (vgl. BADGER u. COOK, C. 1939. II. 1483; F. 190,5—191,5°) u. Diäthanolamin, Nadeln, F. 141—142°; Ausbeute 96%. Hydrochlorid, F. 217—218°. — 1.2-Benzanthranyl-(10)-[methyl-bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin] (I), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NCl<sub>2</sub>, aus VII u. SOCl<sub>2</sub> in Chlf.; das erhaltene Hydrochlorid (aus Chlf., F. 163 bis 164°) wird durch Lösen in Methanol u. Behandlung mit aktiviertem Al in die freie Base übergeführt; aus A./PAc. Nadeln, F. 103—104°; Ausbeute 84%. — 1.2-Benzanthranyl-(10)-[methyl-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfid] (II), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClS, aus dem Na-Salz des  $\beta$ -Mercaptoäthanolis u. VI in Aceton über das rohe Oxyäthylsulfid, das wegen seiner Unbeständigkeit ohne weitere Reinigung mit SOCl<sub>2</sub> u. einer Spur Pyridin behandelt wird, aus Bzl./Ligroin, F. 139—140°; Ausbeute 60%. — N.N-Bis-[ $\beta$ -oxyäthyl]-1.2-benzanthranyl-(10)-acetamid (VIII), C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, aus I mit KCN in Aceton + W. zum 10-Benzanthranylacetonitril, das mit alkoh. KOH zur Säure vom F. 280—281° verseift wird; hieraus mit SOCl<sub>2</sub> 1.2-Benzanthranyl-(10)-acetylchlorid (IX), das mit Diäthanolamin kondensiert wird, F. 179—180°; Ausbeute 69%. — N.N-Bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-1.2-benzanthranyl-(10)-acetamid (III), C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>ONCl<sub>2</sub>, a) aus VIII mit SOCl<sub>2</sub>, aus Chlf. u. Bzn. F. 181—183°; Ausbeute gering; b) aus IX u. 2.2'-Dichlordiäthylamin in Bzl., F. 184 bis 185°; Ausbeute 82%. — N.N-Bis-[ $\beta$ -oxyäthyl]-1.2-benzanthranyl-(10)-methylharnstoff (XI), C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 1.2-Benzanthranyl-(10)-methylisocyanat (X), das aus IX u. Natriumazid nach CURRIS erhalten wird, u. Diäthanolamin, gelbes Pulver, F. 198 bis 199°; Ausbeute 78%. — N.N-Bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-1.2-benzanthranyl-(10)-methylharnstoff (IV), C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus X u. 2.2'-Dichloräthylamin, aus Aceton/Ligroin, F. 162—163°, Ausbeute 72%. Die Darst. aus XI u. SOCl<sub>2</sub> war unbefriedigend. — 1.2-Benzanthranyl-(10)-methylcarbaminsäure- $\beta$ -chloräthylmercaptoäthyl-ester (V), C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NClS, aus X u. Thiodiglycol in Chlf. zum 1.2-Benzanthranyl-(10)-methylcarbaminsäure- $\beta$ -oxyäthylmercaptoäthyl-ester, u. Behandlung des Oxyesters mit SOCl<sub>2</sub>, aus Chlf./Ligroin, F. 143—144°; Ausbeute 63%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3082—85. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Surgery of Beth Israel Hospital, Chem. Labor. u. Harvard Medical School.) W. LORENZ. 2950

A. Robertson, Tetrahydrofuranhydroperoxyd. Während sonst die bei der Luftoxydation gebildeten Peroxyde wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden können, gelang dies Vf. bei dem aus Tetrahydrofuran durch Stehenlassen an der Luft entstandenen Tetrahydrofuranhydroperoxyd (I). I ist fl., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.6933, leicht lösl. in W. u. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., von 70—80° an zers. es sich unter Bldg. von  $\gamma$ -Butyrolacton (II). Auch bei der durch FeSO<sub>4</sub> oder NaOH katalysierten Zers. entsteht II. Da andererseits I die Polymerisation von Styrol u. Methacrylsäuremethyl-ester katalysiert, also Radikale bildet, erfolgt bei der Zers. wahrscheinlich neben der W.-Abspaltung auch eine homolyt. Spaltung der O-O-Bindung. (Nature [London] 162. 153. 24/7. 1948. Billingham, Durham, Imperial Chem. Ind., Ltd.) KRESSE. 3061

E. C. Horning, M. G. Horning und D. A. Dimmig, 3-Carbäthozycumarin. Die Mischung von 61 g (0,5 Mol) Salicylaldehyd, 88 g (0,55 Mol) Malonester, 200 ccm absol. A., 5 ccm Piperidin u. 0,5 ccm Eisessig wird 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, mit 330 ccm heißem W. versetzt u. abkühlen lassen, wobei 3-Carbäthozycumarin auskrist.; Umkrst. aus A./W., F. 92—94°; Ausbeute 79—85 g (73—78%). (Org. Syntheses 28. 24—25. 1948.) HELLMANN. 3061

H. J. Backer, Cyclothesen mit Schwefligsäureanhydrid. Zusammenfassender Vortrag über die Rkk. von Dienen mit SO<sub>2</sub>. — 24 Literaturangaben eigener u. 3 fremder Arbeiten. (Ind. chim. Belge 13. 75—80. Mai/Juni 1948.) SPAETH. 3071

Samuel Z. Cardon und Herman P. Lankelma, Die Acyloinkondensation von 2-Thiophenalddehyd. Vff. fanden, daß der Thiophenring gegen wss.-alkoh. KCN beständig ist. Sie konnten im Gegensatz zu GRISCHKEWITSCH, TROCHIMOWSKI u. MATSCHUREWITSCH (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. phys.-chem. Ges.] 44. [1912.] 570) 2-Thiophenalddehyd (I) durch Kochen mit wss.-alkoh. KCN-Lsg. in 2.2'-Thenoin (II) umwandeln, das weiter in 2.2'-Thenil (III) u. 2.2'-Thenilsäure (IV) übergeführt wurde. I wurde aus 2-Chlormethylthiophen dargestellt, dieses nach der Meth. von BLYCKE u. BURCKHALTER (C. 1943. I. 1155) gewonnen. Dabei kann an Stelle von gasförmigem HCl bei 0—5° auch konz. HCl bei 20—25° angewandt werden. — II, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 107—108°; mit verd. A. tiefgrüne Färbung; Oxim, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, F. 142—143°, III, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus II mit CuSO<sub>4</sub> in Pyridin + W., gelbe Nadeln aus Methanol, F. 83—84°; IV, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, aus III mit KOH in wss. A., grauweiße Kristalle aus W., Zers. ~80°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4248—49. Dez. 1948. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) KRESSE. 3071

Edgardo Giovannini und Plato Portmann, Über einige Oxindol- und Isatinderivate. 1. Mitt. über die 5- und 6-Nitroderivate. Das 5-Nitroisatin wurde einmal nach den



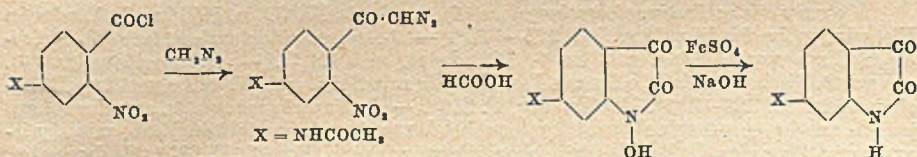
Angaben von RUPE u. KERSTEN (C. 1926. II. 1037) durch Nitriren von Isatin dargestellt, zum anderen aus dem Nitrooxindol von BAEYER (1884), das BORSCHÉ (C. 1924. II. 967) als 6-Nitro-Deriv. beschreibt. Die Oxime u. Phenylhydrazone der auf beiden Wegen erhaltenen Nitroisatine zeigten gleichen F. u. Misch.-F. (vgl. SUMPTER J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 499). Die alkal. Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lieferte in beiden Fällen 5-Nitroanthranilsäure mit gleichem F. u. Misch.-F., auch gleichem Misch.-F. der Acetyl-Derivate. Mit 4-Nitro-acetylanthranilsäure, die sich nur aus dem 6-Nitroisatin bilden kann, ergab sich eine F.-Depression von 30°, womit auch die Struktur des Nitrooxindols als 5-Nitroderiv. bewiesen war. Das 6-Nitroisatin wurde erhalten durch Chromsäureoxydation des 6,6'-Dinitroindigos, das vorher aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Eis in ganz feiner Form abgeschieden worden war.

Versuche: 5-Nitroisatinoxim, aus nitriertem Isatin, Hydroxylaminhydrochlorid u. Na-Acetat, F. 253°. — 3,3-Dibrom-5-nitrooxindol, aus 5-Nitrooxindol (BAEYER) u. Brom in sd. Chlorbenzol, schwach rosa gefärbte Nadeln, die sich bei 210° rot färben u. bei 215–216° zersetzen. — 5-Nitroisatin aus vorst. Verb. u. Na-Acetat in sd. A., F. 235°; Phenylhydrazon, F. 295°. — 6-Nitroisatin, aus 6,6'-Dinitroindigo, der aus der Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Eis in ganz feiner Form abgeschieden worden war, mit CrO<sub>3</sub> u. HNO<sub>3</sub>, feine braungelbe Nadeln, Zers. bei 288–290°; Oxim, Zers. bei 245–247°. (Helv. chim. Acta 31. 1375–80. 2/8. 1948. Freiburg, Schweiz, Univ.)

DETHLOFF. 3081

Edgardo Giovannini und Plato Portmann, Über einige Oxindol- und Isatin-derivate.

2. Mitt. über die 5- und 6-Amino-, Oxy- und Methoxyderivate (1. vgl. vorst. Ref.). Das 5-Aminoisatin wurde dargestellt durch Red. des 5-Nitroisatinoxims mit Sn u. HCl zum 3,5-Diaminooxindol, das in schwefelsaurer Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> oxydiert wurde; es fiel das schwer lösl. Sulfat des 5-Aminoisatins aus, das so der weiteren Oxydation entzogen war u. schließlich mit Borax zerlegt wurde. Beim Erhitzen in Methanol scheint diese Verb. eine Umwandlung zu erfahren, denn Löslichkeit u. Farbe ändern sich. Dieses neue in Pyridin lösl. Prod. erleidet beim Erwärmen eine weitere Umwandlung. 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwandelt zurück ins Sulfat des 5-Aminoisatins. Vff. schreiben es der Schwerlöslichkeit des bekannten 6-Acetaminooxindols zu, daß es sich nicht nitrosieren läßt zum 6-Acetaminoisatinoxim. Die leichter lösl. Tosylverb. lieferte glatt das 6-Tosylaminooxindol, u. weiter das 6-Tosylaminoisatin. Das Acetylderiv. wurde wie folgt erhalten:



(Vgl. ARNDT, EISTERT u. PORTALE, C. 1927. II. 932; HELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 39. [1906] 2344). Es gelang jedoch nicht, aus einer dieser beiden Verbb. das freie 6-Aminoisatin zu isolieren. Der Vers. einer neuen Synth. des 5-Oxyisatins nach obigem Schema mißlang. Aus dem 6-Aminooxindol-hydrochlorid wurde mit Amylnitrit das Diazoniumchlorid des 6-Aminoisatin-3-oxims erhalten, das nach therm. Zers. über das 6-Oxyisatinoxim in üblicher Weise das 6-Oxyisatin lieferte. Das 6-Methoxyisatin entstand nach obigem Rk.-Schema (X = OCH<sub>3</sub>). 5-Methoxyisatin bildete sich aus p-Anisidin u. Mesoxalester. Chloracetyl-p-anisidin ließ sich zum 5-Methoxyoxindol cyclisieren, doch die Umsetzung zum Oxim mit HNO<sub>2</sub> mißlang.

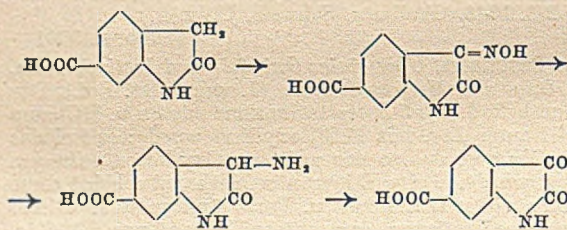
Versuche: 3,5-Diamino-oxindol-Hydrochlorid, aus 5-Nitroisatinoxim in A. mit Sn u. HCl, krist. mit 1 H<sub>2</sub>O. Diacetyl-Deriv., krist. aus verd. Essigsäure, F. 296° (Zers.). — 5-Aminoisatin, aus obigem Hydrochlorid in 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit FeCl<sub>3</sub> als Sulfat, daraus mit Borax die freie Braun bis schwarz-violette Verbindung. Acetylderiv., krist. aus Eisessig rubinfarben, Zers. bei 292°. — 6-Tosylaminooxindol, aus 6-Tosylaminooxindol in A. mit Amylnitrit u. HCl, aus A. gelbe Nadeln, F. 206–207° (Zers.). — 6-Tosylaminoisatin, durch Red. vorst. Verb. mit Sn u. HCl u. nach Abscheiden des Sn anschließende Oxydation mit FeCl<sub>3</sub>, orange Kristalle, F. 305° (Zers.). — ω-Diazo-2-nitro-4-acetaminooxybenzaldehyd, aus 2-Nitro-4-acetaminobenzoylchlorid (aus der freien Säure mit SOCl<sub>2</sub>) u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — 1-Oxy-6-acetaminoisatin, aus vorst. Verb. mit Eisessig u. Ameisensäure aus Eisessig gelbe Kristalle, die sich bei 265° zers., ohne zu schmelzen. — 6-Acetaminoisatin, aus vorst. Verb. mit FeSO<sub>4</sub>, orange Kristalle, Zers. 350°. — 2-Nitro-5-benzoyloxybenzaldehyd, aus 2-Nitro-5-oxybenzaldehyd u. Benzylchlorid mit Na-Alkoholat, aus A., F. 71°. — 2-Nitro-5-benzoyloxybenzoesäure, aus vorst. Verb. in Aceton mit KMnO<sub>4</sub>, aus CCl<sub>4</sub>, F. 143–144°. — 2-Nitro-5-tosyloxybenzoesäure, analog



der vorst. Verb., F. 155–156°. — *6-Oxyisatinoxim*, durch Eintropfen der alkoh. Lsg. von 6-Aminooxindol-Hydrochlorid in Amylnitrit in A. + HCl u. Zers. des erhaltenen Diazoniumchlorids in sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus W. orangegelbe Nadeln mit 1H<sub>2</sub>O, zers. sich wasserfrei bei 255–256°. — *6-Oxy-3-aminooxindol, Hydrochlorid*, aus vorst. Verb. mit Sn + HCl, kleine Nadeln mit 2H<sub>2</sub>O. — *6-Oxyisatin*, aus vorst. Verb. mit FeCl<sub>3</sub>, orange Kristalle aus Methanol, Zers. 325°. — *ω-Diazo-2-nitro-4-methoxyacetophenon*, aus 2-Nitro-4-methoxybenzoylchlorid u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, kleine blaßgelbe Würfel, Zers. bei 126°. — *1-Oxy-6-methoxyisatin*, aus vorst. Verb. mit Eisessig + Ameisensäure, aus Eisessig blaßgelbe Nadeln, Zers. bei 191°. — *6-Methoxyisatin*, aus vorst. Verb. mit FeSO<sub>4</sub>, aus W. gelbe Nadeln, F. 229–230°. — *5-Methoxyoxindol*, aus Chloracetyl-p-anisidin mit AlCl<sub>3</sub> bei 225°, aus A., Zers. bei 270°. (Helv. chim. Acta 31. 1381–91. 2/8. 1948.)

DETHLOFF. 3081

Edgardo Giovannini und Plato Portmann, *Über einige Oxindol- und Isatinderivate*. 3. Mitt. *Die Isatin-5- und -6-carbonsäuren*. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Einheitlichkeit der Isatincarbonensäure-(6) von WALDMANN (C. 1937. I. 2595) aus m-Aminobenzoessäure, Chloralhydrat u. Hydroxylamin angezweifelt u. gemäß nebenstehendem Schema eine sichere Synth. durchgeführt, die ein Prod. liefert, das fast 40° höher



schmilzt (vgl. LANGENBECK, C. 1933. I. 429). Auch die direkte Oxydation der Oxindolcarbonensäure-(6) (I) mit SeO<sub>2</sub> gelang. Die Darst. von I wird nach folgendem Schema modifiziert: 4-Bromacetanilid → 4-Brombenzonnitril → 3-Nitro-4-brombenzonnitril → 2-Nitrohomoterephthalsäure → I (vgl. J. prakt. Chem. [2] 45. [1912.] 563). Zur Darst.

der Isatincarbonensäure-(5) wurde im Gegensatz zu WALDMANN die freie p-Aminobenzoessäure mit Hydroxylamin u. Chloralhydrat umgesetzt u. über das Oxim gereinigt.

Versuche: *Isatinoximcarbonensäure-(6)*, aus I mit NaNO<sub>2</sub> u. HCl in sd. A. oder in Eisessig, gelbe Nadeln, Zers. bei 325–330°. — *3-Aminooxindolcarbonensäure-(6)-Hydrochlorid*, aus vorst. Verb. mit Sn + HCl, krist. mit 1H<sub>2</sub>O. — *Isatincarbonensäure-(6)*, aus vorst. Verb. mit FeCl<sub>3</sub> oder aus I in Eisessig mit SeO<sub>2</sub>, aus W. gelbe verfilzte Blättchen, Zers. bei 328–330°. *Methylester*, F. 218°. — *Isatincarbonensäure-(5)*, aus der rohen, jedoch aus freier p-Aminobenzoessäure nach WALDMANN dargestellten Verb. mit Hydroxylamin über das Oxim, das wie oben die reine Verb. liefert, F. 295°. (Helv. chim. Acta 31. 1392–96. 2/8. 1948.)

DETHLOFF. 3081

R. J. S. Beer, K. Clarke, H. G. Khorana und A. Robertson, *Das Melaninproblem: Synthese von 5,6-Dioxyindol*. Nachdem durch Red. von 2,β-Dinitro-5-acetoxystyrol mit Fe-Pulver u. Essigsäure u. anschließende Verseifung die Synth. des 5-Oxyindols gelungen war, wurde diese Meth. auch mit Erfolg zur Synth. des 5,6-Dioxyindols benutzt, das bisher nicht in krist. Form bekannt war u. von RAPER (C. 1928. I. 1881) als Zwischenprod. bei der enzymat. Oxydation von Tyrosin zu Melanin angenommen worden ist. — *5,6-Diacetoxindol*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, halbkreisförmige Büschel, F. 135–136°. — *5,6-Dioxyindol*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln, F. 140°. Gab bei der Methylierung mit Dimethylsulfat das *5,6-Dimethoxyindol*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, von RAPER; F. 155°. Während das krist. 5,6-Dioxyindol sehr beständig ist, oxydiert es sich schon in schwach alkal. Lsg. leicht zu Melanin. (Nature [London] 161. 525. 3/4. 1948. Liverpool, Univ.) OHLE. 3081

R. J. S. Beer, Kenneth Clarke, H. G. Khorana und Alexander Robertson, *Die Chemie der Melanine*. 1. Mitt. *Die Synthese von 5,6-Dioxyindol und verwandter Verbindungen*. (Vgl. auch vorst. Ref.) *5,6-Dioxyindol* (IV) wird aus *2-Nitro-4,5-dioxybenzaldehyd* über das mit Nitromethan gewonnene *β,2-Dinitro-4,5-diacetoxystyrol* dargestellt. IV geht ebenso wie das analog dargestellte *2-Methylderiv.* bei Oxydation leicht in Melanin-ähnliche Prodd. über.

Versuche: (Ausbeuten in Klammern): *2-Nitro-4,5-dioxybenzaldehyd* (*2-Nitroprotocatechualdehyd*, I), aus 2-Nitropiperonylidiacetat mit HNO<sub>3</sub> (D. 1.50) + Acetanhydrid bei –14°, nach 1 std. Erhitzen mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbliche Prismen aus W., F. 203° (Zers.). — *β,2-Dinitro-4,5-diacetoxystyrol* (II), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Nitromethan in A. durch Zugabe von KOH bei 0°, u. Erwärmen des nach 16 Stdn. erhaltenen Prod. mit Acetanhydrid + Na-Acetat für 15 Min., hellorange Nadeln aus verd. A., F. 133



bis 134°. — 5.6-Diacetoxyindol (III), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus II mit Fe + Eisessig in absol. A. in 12 Min. unter Erwärmen, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 134—136°. — 5.6-Dioxyindol (IV), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. mit Na-Dithionit + NaOH in Methanol bei 0° in 15 Min., nach Aufarbeitung in N<sub>2</sub> Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 140° (46%). An der Luft, bes. in alkal. Lsg., unbeständig. — 5.6-Dimethoxyindol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. unter Luftausschluss, Nadeln nach Sublimieren bei 100—110°/0,05 mm<sup>2</sup>, F. 154—155°. — β.2-Dinitro-4.5-diacetoxy-β-methylstyrol, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus I mit Nitroäthan wie bei II, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 119°. 5.6-Diacetoxy-2-methylindol, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, aus vorst. Verb. wie bei III, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 134°. — 5.6-Dioxy-2-methylindol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. mit Na-Dithionit + NaOH wie oben, Kristalle aus Bzl. + PAe.; wird ab 180° dunkel, bei 200° schwarz; leicht oxydierbar. — β.2-Dinitro-4-acetoxy-5-methoxystyrol, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Nitroanillin u. Nitromethan mit KOH in A. in 12 Std., nach Acetylieren hellgelbe Prismen aus A., F. 188°. — 6-Acetoxy-5-methoxyindol, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus vorst. Verb. wie bei III, Nadeln aus PAe., F. 135°. — 6-Oxy-5-methoxyindol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. mit Na-Dithionit + NaOH wie oben oder nach dem „Methanol-NH<sub>3</sub>-Verf.“, Nadeln aus PAe., F. 111°. — β.2-Dinitro-5-acetoxy-4-methoxystyrol, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Nitroisovanillin mit Nitromethan wie bei II, gelbe Platten aus A., F. 162° (70%). — 5-Acetoxy-6-methoxyindol, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus vorst. Verb. wie bei III, Platten aus PAe., F. 118°. — 5-Oxy-6-methoxyindol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. wie oben, Nadeln aus PAe., F. 113° (63%). (J. chem. Soc. [London] 1948, 2223—26. Dez.) K. FABER. 3081

H. Burton und J. A. Duffield, *Das Melaninproblem. Eine Synthese von 5.6-Dioxyindol und seinen Derivaten*. Wegen einer Veröffentlichung von ROBERTSON u. Mitarbeitern (vgl. vorvorst. Ref.) unter diesem Titel geben Vff. kurz ihre Ergebnisse u. beabsichtigten Arbeiten auf dem gleicher Gebiet bekannt. Sie haben 5.6-Dioxyindol (I) synthetisiert durch Kondensation von Piperonal (III) mit Nitromethan zu 2'-Nitro-3.4-methylenedioxytyrol, Nitrierung dieser Verb. in Essigsäure zu 6.2'-Dinitro-3.4-methylenedioxytyrol u. dessen Red. zu 5.6-Methylenedioxyindol (IV). Behandlung dieser Verb. mit Pyridinhydrochlorid ergab I in schlechter Ausbeute. Analog wurde 5.6-Dioxy-2-methylindol (II) dargestellt, ausgehend von III u. Nitroäthan, über 2'-Nitro-2'-methyl-3.4-methylenedioxytyrol, 6.2'-Dinitro-2'-methyl-3.4-methylenedioxytyrol und 5.6-Methylenedioxy-2-methylindol (V). Mit kaltem EHRLICH-Reagenz gibt IV blaurote, V rote Färbung. I u. II werden in alkal. Lsg. durch Luft zu Melaninen oxydiert. (Nature [London] 161, 725. 8/5. 1948. London, Kings Coll. of Household and Social Science.)

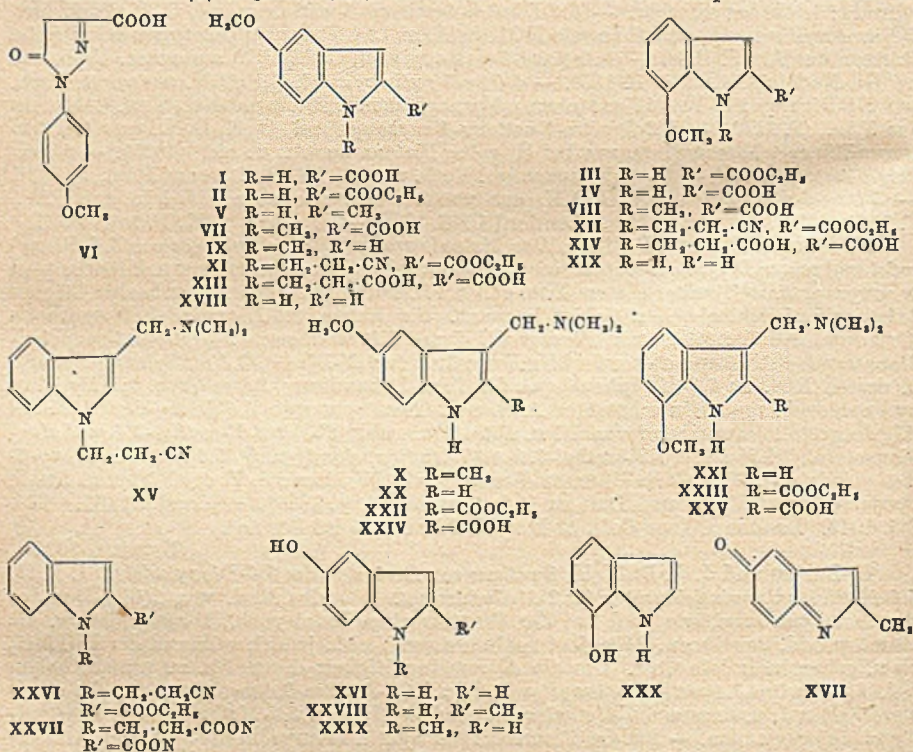
KRESSE. 3081

H. Burton und J. A. Duffield, *Synthese von Derivaten des 5.6-Dioxyindols*. 1. Mitt. 5.6-Methylenedioxyindol und sein 2-Methylderivat. Bei der Red. von 2(6).β-Dinitrostyrolen kann man, wie auch bei der FISCHERSCHEN Indolsynth., Diaminoderivv. als Primärprodd. annehmen. Wie dort spalten diese Verb. jedoch während der Rk. NH<sub>2</sub> ab u. gehen in Indole über. Um die Allgemeingültigkeit dieser Rk. zu prüfen, haben Vff. 6.β-Dinitro-3.4-methylenedioxytyrol (I) u. 6.β-Dinitro-3.4-methylenedioxy-β-methylstyrol (II) red. u. daraus 5.6-Methylenedioxyindol (III) bzw. 5.6-Methylenedioxy-2-methylstyrol (IV) gewonnen. — Bei der FISCHERSCHEN Synth. können im übrigen nach Ansicht der Vff. genau so gut wie Diaminoverbb. auch Tetrahydrocinnolinderivv. als Zwischenprodd. auftreten. — Die Nitrostyrole wurden aus den Piperonalen (1 Mol) u. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (1,5 Mol) in A. mit wss.-alkoh. KOH (2 Mol) bei —5° dargestellt, sie fielen beim Ansäuern krist. aus. Nebenher gebildete ölige Prodd. wurden mit N-Acetat in sd. Acetanhydrid zu den Styrolen dehydratisiert. — Während hier KOH der beste Katalysator ist, werden bei den einfachen p-Oxybenzaldehyden Kondensationen mit CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> am wirksamsten durch Methylamin oder Anilin katalysiert. — β-Nitro-3.4-methylenedioxytyrol (V), gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 159°, aus Piperonal u. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (40—50% Ausbeute). I, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Prismen, F. 118° (A.), aus 6-Nitropiperonal u. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> oder durch Nitrieren von V in Essigsäure mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) unterhalb 0°. — β-Nitro-3.4-methylenedioxy-β-methylstyrol (VI), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Nadeln, F. 95° (A.), aus Piperonal u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. — II, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 155° (A.), analog I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> oder aus VI. — III, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, F. 110° (PAe. vom Kp. 40—60°), aus I in 80%ig. Essigsäure mit Fe-Pulver u. Eingießen in NaHSO<sub>3</sub>-Lösung. — IV, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 150° (PAe.), analog III aus II. — Beide Indole geben blaurote bzw. rote Färbungen bei EHRLICH'S Reagenz, durch trocknes Pyridin-HCl werden sie gespalten zu 5.6-Dioxyindol (VII), F. 140° (Zers.) bzw. 5.6-Dioxy-2-methylindol (VIII), F. — 180° (Zers.). Die FF. von VII u. VIII sind in alkalifreiem Glas bestimmt, bei Ggw. von Alkalien werden beide Verb. durch die Luft zu Melaninen oxydiert (vgl. auch vorst. Referat). (J. chem. Soc. [London] 1949, 78—79. Jan. Kings Coll. of Household and Soc. Science.)

KRESSE. 3081



John B. Bell jr. und H. G. Lindwall, *Die Synthese und die Reaktionen von Methoxyindolverbindungen*. Die Darst. einiger Methoxyindole u. ihre Umwandlung in Oxyindole wird beschrieben. Ausgehend von m-Kresol konnte über die Stufen 2-Nitroso-5-oxytoluol, 2-Nitro-5-methoxytoluol u. 2-Nitro-5-methoxyphenylbrenztraubensäure-5-Methoxyindolcarbonsäure-(2) (I) in 25%ig. Ausbeute erhalten werden (vgl. KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. 66, [1944.] 2019); ausgehend von p-Anisidin entstand I über das p-Methoxyphenylhydrazon des Brenztraubensäureäthylesters u. 5-Methoxyindolcarbonsäure-(2)-äthylester (II) mit 47% Ausbeute. Analog lieferte das nach der JAPP-KLINGEMANN-Rk. (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 21, [1888.] 549 u. FAVREL, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 47, [1930.] 1290) erhältliche o-Methoxyphenylhydrazon 7-Methoxyindolcarbonsäure-(2)-äthylester (III), der beim Verseifen in die entsprechende Säure IV



übergang. 2-Methyl-5-methoxyindol (V) wurde aus Aceton-p-methoxyphenylhydrazon nur mit ZnCl<sub>2</sub> bei 110° im Vakuum in 20%ig. Ausbeute erhalten. — Während das p-Methoxyphenylhydrazon des Oxalessigsäurediäthylesters mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1-[p-Methoxyphenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (VI) liefert, entstehen aus den N-Methyl-p- u. -o-methoxyphenylhydrazonen des Oxalessigsäurediäthylesters N-Methyl-5- bzw. -7-methoxyindoldicarbonsäure-(2,3)-äthylester (?), die beim Verseifen in N-Methyl-5- u. -7-methoxyindolcarbonsäure-(2) (VII u. VIII) übergehen; VII konnte zu N-Methyl-5-methoxyindol (IX) decarboxyliert werden. — 2-Methyl-3-dimethylaminomethyl-5-methoxyindol (X) entstand aus V nach der MANNICH-Rk. in geringer Ausbeute zusammen mit harzigen Nebenprod.; II u. III reagieren unter diesen Bedingungen nur langsam. II u. III sind der Cyanäthylierung zugänglich u. liefern N-β-Cyanäthyl-5- u. -7-methoxyindolcarbonsäure-(2)-äthylester (XI u. XII), die zu β-[2-Carboxy-5- u. -7-methoxyindolyl-(1)]-propionsäure (XIII u. XIV) verseift werden konnten. N-β-Cyanäthyl-3-dimethylaminomethylindol (XV) konnte sowohl nach der MANNICH-Rk. aus N-β-Cyanäthylindol, als auch durch Cyanäthylierung von Gramin erhalten werden. — Die Entalkylierung der Methoxyindole mittels AlCl<sub>3</sub> oder N-Methylanilinhydrobromid war mit großen Schwierigkeiten verbunden. Selbst beim Arbeiten unter N waren die Ausbeuten an 5-Oxyindol (XVI) nur gering. Die Entmethylierung von V unter Zutritt von Luft lieferte ein Prod., für das die Konst. eines 2-Methylpseudoindolon-(5) (XVII) zumindest zweifelhaft erscheint.



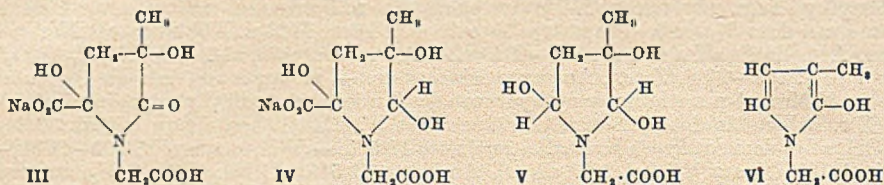
Versuche: VI,  $C_{11}H_{10}O_4N_2$ , aus p-Methoxyphenylhydrazin vom F. 63–64° u. Oxalessigsäurediäthylester in wss. alkoh. Essigsäure durch Zugabe von Na-Acetat u. Erwärmen des öligen Hydrazons mit 10%ig.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad, aus wss. A., F. 250–251°, Ausbeute 87,2%. — VII,  $C_{11}H_{11}O_3N$ , aus unsymm. N-Methyl-p-methoxyphenylhydrazin, erhalten aus N-Methyl-p-anisidin, u. Brenztraubensäure in verd. Essigsäure auf dem Wasserbad, späterer Zugabe von konz. HCl u. Abkühlen als Nd., aus wss. A. hellgelbes Pulver, F. 215–216° (Zers.), Ausbeute 33,2%. — VIII,  $C_{11}H_{11}O_3N$  analog, F. 199–200° (Zers.), Ausbeute sehr gering. — VII auch aus dem als Öl erhältlichen N-Methyl-p-methoxyphenylhydrazon des Oxalessigsäurediäthylesters in sd. alkoh. HCl u. Behandeln des nach dem Verdünnen mit W. erhärtlichen Sirups mit sd. 30%ig. KOH, nach dem Ansäuern Kristalle, Ausbeute 11,5%. — VIII, analog, F. 200–201°. — IX,  $C_{10}H_{11}ON$ , aus VII bei 200° als Öl, Ausbeute 71,5%; *Pikrat*,  $C_{10}H_{14}O_6N_4$ , aus wss. A. rotorange Nadeln, F. 97–98°. — 5-Methoxyindol (XVIII),  $C_9H_9ON$ , F. 54–55°, Ausbeute 65%. — 7-Methoxyindol (XIX),  $C_9H_9ON$ , Ausbeute 53%; *Pikrat*,  $C_{15}H_{12}O_8N_4$ , F. 155–156°. — 3-Dimethylaminomethyl-5-methoxyindol (5-Methoxygramin) (XX),  $C_{12}H_{16}ON_2$ , aus XVIII u. wss. Dimethylamin in Eisessig mit Formalin bei 0°, nach dem Verdünnen mit W. u. Fällen des Filtrats mit  $NH_3$  als Nd., aus wss. Aceton, wss. A. oder PAc. Nadeln, F. 127,5–128°, Ausbeute 72%, neben in W. erschwerer lösl. Polymeren (vgl. auch WIELAND u. HSING, Liebigs Ann. Chem. 526. [1936.] 118). — X,  $C_{13}H_{18}ON_2$ , F. 112–114°, Ausbeute 8%. 3-Dimethylaminomethyl-7-methoxyindol (XXI),  $C_{12}H_{10}ON_2$ , F. 105–106°, Ausbeute 53%. — 3-Dimethylaminomethyl-5-methoxyindolcarbonsäure-(2)-äthylester (XXII),  $C_{15}H_{20}O_3N_2$ , F. 123,5–124,5°, Ausbeute 76%. — 3-Dimethylaminomethyl-7-methoxyindolcarbonsäure-(2)-äthylester (XXIII),  $C_{15}H_{20}O_3N_2$ , F. 110–112°, Ausbeute 62%. — XV,  $C_{14}H_{17}N_3$ , Ausbeute 79%; *Pikrat*,  $C_{20}H_{20}O_7N_8$ , F. 140–142°. — 3-Dimethylaminomethyl-5-methoxyindolcarbonsäure-(2) (XXIV),  $C_{13}H_{16}O_3N_2$ , aus XXII mit sd. 20%ig. NaOH, aus wss. A. oder A. + Isopropyläther F. 197–198° (Zers.), Ausbeute 35,5%. — 3-Dimethylaminomethyl-7-methoxyindol-2-carbonsäure (XXV),  $C_{13}H_{16}O_3N_2$ , F. 196–197°, Ausbeute 28%. — XI,  $C_{16}H_{16}O_3N_2$ , aus II in Dioxan mit Acrylonitril in Ggw. von Triton B (Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) bei 50°, aus A. Nadeln, F. 112°, Ausbeute 82,7%. XII,  $C_{16}H_{16}O_3N_2$ , F. 110–112°, Ausbeute 72%. — 1-Cyanäthylindolcarbonsäure-(2)-äthylester (XXVI),  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , F. 86–87°, Ausbeute 90%. — XV, Ausbeute 90%, *Pikrat*, F. 140–142°. — XIII,  $C_{13}H_{13}O_5N$ , F. 208–209°, Ausbeute 88%. — XIV,  $C_{13}H_{13}O_5N$ , F. 200–201°, Ausbeute 81%. —  $\beta$ -[2-Carboxyindolyl-(1)]-propionsäure (XXVII),  $C_{12}H_{11}O_4N$ , F. 215°, Ausbeute 92%. Die Verseifung von XV liefert nur Zeretzungsprodukte. — XVI,  $C_9H_7ON$ , aus XVIII in sd. Bzl. mit  $AlCl_3$  unter  $N_2$ , Zers. mit W. u. Kristallisieren des Verdampfungsrückstandes der benzol. Lsg. aus PAe., nach der Sublimation F. 107–108°, Ausbeute 6,1%. — 2-Methyl-5-oxyindol (XXVIII),  $C_9H_9ON$ , F. 134–136°, Ausbeute 14%. XVI, aus XVIII mit N-Methylanilinhydrochlorid bei 220° unter  $N_2$ , nach dem Verdünnen mit W. u. Sublimieren im Vakuum F. 107–108°, Ausbeute 16%. — XXVIII analog in 21%ig. Ausbeute. — 1-Methyl-5-oxyindol (XXIX),  $C_9H_9ON$ , aus IX, F. 42–45°, Ausbeute 15%. Die Überführung von XIX in 7-Oxyindol (XXX) konnte nicht einwandfrei durchgeführt werden. (J. org. Chemistry 13. 547–53. Juli 1948. New York, N. Y., Univ., William H. Nichols Labor.)

GOLD. 3081

A. M. Kusin und A. R. Gussewal, Über die Kondensation der Brenztraubensäure in Gegenwart von Glykokoll. 8%ig. Lsgg. von Brenztraubensäure (I), mit Bicarbonat auf  $pH$  6–6,3 gebracht, werden mit der äquivalenten Menge Glykokoll (II) versetzt u. 72 Stdn. bei 37° gehalten. Nach der Meth. von SIMON u. PIAUX (Bull. Soc. Chim. biol. 6. [1929.] 477) werden dann nur noch 0–5% freier I gefunden, während im II-freien Kontrollansatz noch 92% der Ausgangsmenge I nachweisbar sind. Vom II sind noch etwa 85% unverändert nachweisbar. — Das zwischen I u. II gebildete Kondensationsprod. IV wird nach 3 verschied. Methoden in Form eines Ca-Salzes isoliert: 1. Fällung mit Pb-Acetat, Zerlegung des Pb-Salzes mit  $H_2S$ , Eindunsten im Vakuum, Ca-Salzabscheidung unter A.-Zusatz. 2. Eindampfen der Reaktionslsg. im Vakuum bei 30°, Zugabe der dem Na äquivalenten Menge HCl, Extraktion des Trockenrückstandes mit 96%ig. A., Extraktion des Rückstands der A.-Lsg. mit absol. A., Ca-Salz-fällung. 3. Zugabe der dem Na entsprechenden Menge  $H_2SO_4$ , Ausfällung von II u.  $Na_2SO_4$  mit A., Eindampfen auf kleines Vol., erneute Fällung mit absol. A., Zugabe des gleichen Vol. Ae. (zur Fällung von II-Spuren u. Schmierem), Eindampfen im Vakuum, Ca-Salz-fällung. Die Zus. der 3 Ca-Salze entspricht in befriedigender Übereinstimmung der Formel  $C_8H_{13}O_8N_2Ca$ . — Folgende Entstehungsweise wird für IV angenommen: 2·I (Na-Salz)  $\rightarrow$   $Na_2O \cdot C \cdot COCH_2C(CH_3)OH \cdot CO_2Na$  + II  $\rightarrow$  III + 2H (auf Kosten red. Nebenprodd.)  $\rightarrow$  IV. Wird aus IV über das Pb-Salz (mit  $H_2S$ ) die freie, sirupöse Säure dargestellt, so verliert diese in Lsg., zum Teil schon bei Zimmertemp.,  $CO_2$  unter Bldg. von V, welche beim



Erhitzen mit  $ZnCl_2$  u.  $Zn(OH)_2$  in VI übergeht. Das *Pyrrrol-Deriv.* VI gibt typ. Farbrkk. mit Dimethylaminobenzaldehyd u. mit Vanillin u. HCl. VI wurde mit Na in absol. Amylalkohol zu *Pyrrolidin* (VII) reduziert. Letzteres wurde als Chloroplatinat identifiziert. Erhitzen von VII mit Zn-Staub gab Pyrrrol, das durch die oben erwähnten wie



auch die Fichtenspankr. nachgewiesen wurde. — Es wird auf die Verss. von SCHEMIN u. RITTENBERG (J. biol. Chem. 159. [1945.] 567) mit N-markiertem II hingewiesen, dessen N bei Einführung in den Organismus hauptsächlich in den Pyrrrolkernen des Hämoglobins auftrat. Hierbei wie auch bei der Alkaloid-Bldg. in Pflanzen kann die untersuchte Kondensationsrkk. mit I maßgebend beteiligt sein. (БИОХИМИЯ [Biochimia] 13. 27—31. Jan./Febr. 1948. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Chemie der Pflanzenstoffe.) FRANKE. 3081

H. D. Porter und A. Weissberger, *1-Phenyl-3-amino-5-pyrazolon*. In 43—47%ig. Ausbeute wird *1-Phenyl-3-aminopyrazolon-(5)* durch Kondensation von Cyanessigester u. Phenylhydrazin mittels  $C_2H_5ONa$  (16 Stdn. 120°) erhalten. F. 216—218°. (Org. Syntheses 28. 87—89. 1948.) HELLMANN. 3122

W. A. Sexton und A. Spinks, *Das Oxymethylderivat des 2-Mercaptobenzthiazols*. Durch Vgl. der UV-Absorptionsspektren von *Oxymethyl-2-mercaptobenzthiazol* (I) u. *Piperidinomethyl-2-mercaptobenzthiazol* (II) mit den von MORTON u. STUBBS (C. 1939. II. 4214) für *2-Mercaptobenzthiazol* in Lsg. mitgeteilten Daten ergibt sich, daß es sich bei I u. II um N-substituierte u. nicht um S-substituierte Deriv. handelt, wie in verschied. Patenten behauptet wurde (E. PP. 361 971, 377 253, 410 454).

Versuche: *2-Thio-3-oxymethylbenzthiazolon* (I),  $C_8H_7ONS_2$ , aus *2-Mercaptobenzthiazol* (III) u. wss.-alkoh.  $H_2CO$  durch  $1\frac{3}{4}$ std. Kochen, Kristalle aus Toluol, F. 125—130°. — *2-Thio-3-piperidinomethylbenzthiazolon* (II),  $C_{12}H_{16}N_2S_2$  aus III u. Piperidin in Ggw. von wss.  $H_2CO$  in Aceton, gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 159 bis 161°. — *2-Thio-3-chlormethylbenzthiazolon*,  $C_8H_6NClS_2$ , aus I mit  $PCl_3$  in sd. Äthylchlorid, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 127—128°. — UV-Absorptionsmaxima s. Original. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1717. Okt. Blackley, Manchester, Imp. Chem. Ind. Ltd., Res. Labor.) K. FABER. 3142

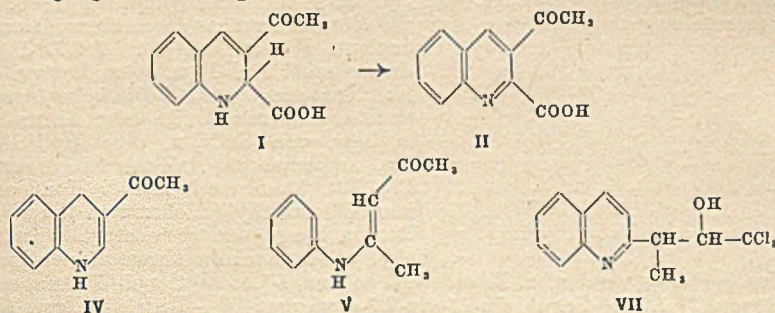
W. E. Parham und L. J. Reed, *Äthoxymethylenmalonester*. Darst. gemäß Formelschema:  $CH_2(COOC_2H_5)_2 + HC(OC_2H_5)_3 + 2(CH_3CO)_2O \rightarrow C_2H_5OCH = C(COOC_2H_5)_2 + 2CH_3COOC_2H_5 + 2CH_3COOH$ . 1000 g Orthoameisensäureester, 1260 g Acetanhydrid, 960 g Malonester u. 0,5 g wasserfreies  $ZnCl_2$  werden zusammen erhitzt u. zwar 2,5 Stdn. auf 102—115°, 7 Stdn. auf 115—127°, 2 Stdn. auf 127—145° u. 2 Stdn. auf 145—155°; nach 8 Stdn. werden 250 g Acetanhydrid u. 200 g Orthoameisensäureester zugesetzt. Isolierung des *Äthoxymethylenmalonesters* durch Dest., Kp.<sub>0,25</sub> 108—110°; Ausbeute 50—60%. (Org. Syntheses 28. 60—62. 1948.) HELLMANN. 3231

Charles C. Price und Royston M. Roberts, *4,7-Dichlorchinolin*.  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -[*m-chloranilino*]-acrylsäureester (I), durch 1 std. Erhitzen von 1 Mol *m-Chloranilin* mit 1.1 Mol Äthoxymethylenmalonester (vgl. vorst. Referat). *7-Chlor-4-oxo-3-chinolin-carbonsäure* (II), durch Ringschluß von I bei 1 std. Erhitzen in Diphenyläther u. Verseifen des gebildeten Esters mit 10%ig. wss. NaOH. Abscheiden der freien Säure durch HCl-Zusatz, F. 266°, Ausbeute 85—98%. *4,7-Dichlorchinolin*, durch Decarboxylieren von II zum *7-Chlor-4-chinolinol* beim Erhitzen in Diphenyläther u. anschließendes Chlorieren mit  $POCl_3$ ; F. 84—85° (Hexan); Ausbeute 55—60%. (Org. Syntheses 28. 38—41. 1948.) HELLMANN. 3231

R. B. Woodward und Edmund C. Kornfeld, *Die Einwirkung von Alkali auf Chloralchinaldin*. Das beim Behandeln von *Chloralchinaldin* mit alkoh. NaOH nach EINHORN (1886, 1895) neben  $\beta$ -[*2-Chinoly*]-acrylsäure entstehende orange Na-Salz der Formel  $C_{12}H_{10}O_2NNa \cdot 3H_2O$  wurde als Na-Salz der *3-Acetyl-1,2-dihydrochinolin-2-carbonsäure* (I) auf Grund folgender Rkk. u. durch Vgl. der UV-Absorptionsspektren erkannt: Oxidation mit  $KMnO_4$  in wss. Pyridin gibt *3-Acetylchinolin-2-carbonsäure* (II), Acylierung die *N-Acylderiv.*; über das *Brucinsalz* konnte I in die opt. Antipoden gespalten werden. Bei der Pyrolyse von I entsteht *3-Acetylchinolin* (III) u. daneben eine *Verb.*  $C_{11}H_{11}ON$



(IV), die mit  $\text{KMnO}_4$  in W. zu III oxydiert werden kann. III läßt sich mit RANEY-Ni/ $\text{H}_2$  wieder in IV zurückverwandeln. Auf Grund der Ähnlichkeit seines UV-Absorptionsspektr. mit dem von *Acetylacetonanil* (V) wird IV als *3-Acetyl-1.2-dihydrochinolin* bezeichnet. I erleidet an der Luft spontane Oxydation zu III. Ein Mechanismus für die Bldg. von I aus Chloralchinaldin wird erörtert. *Chloral-2-äthylchinolin* (VII) geht unter den Bedingungen der I-Bldg. in n. Rk. in  $\beta$ -2-Chinolylerotonsäure über.



Versuche (Ausbeuten in Klammern): Chloralchinaldin nach BACHMANN (J. Amer. chem. Soc. 57. [1935] 1284), Kristalle, F. 145–146° (71%). — *Na-Salz* der *3-Acetyl-1.2-dihydrochinolin-2-carbonsäure* (I), nach EINHORN (l. c.), Kristalle, F. 123 bis 125° (Zers.) (35–45%). — *Akt. linksdrehendes Na-Salz* von I,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NNa}$ , aus vorst. durch Kristallisation des *Brucinsalzes*, Kristalle aus verd. A., F. 187–191°,  $[\alpha]_D^{25}$  –430° ( $c = 0,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 \text{ W.}$ ,  $l = 2 \text{ dm}$ ). — *3-Acetyl-1.2-dihydrochinolin-2-carbonsäureäthylester* (VI),  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , aus I mit absol. A. + HCl, 12 Stdn. bei 0°, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 110,5–111,5° (65%). *Methylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , analog, goldgelbe Prismen aus verd. Methanol, F. 140–141°. — *N-Benzoyl-3-acetyl-1.2-dihydrochinolin-2-carbonsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , aus vorst. mit Benzoylchlorid in Pyridin, hellgelbe Kristalle aus Methanol, F. 140–141°. — *N-Benzoyl-3-acetyl-1.2-dihydrochinolin-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , aus vorst. mit konz. HCl bei 20°, Kristalle aus Dioxan, F. 198–199° (Zers.). Hydrolyse bei 100° gibt Benzoesäure (55%) neben einem nicht identifizierten Öl. — *1.3-Diacetyl-1.2-dihydrochinolin-2-carbonsäureäthylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , aus VI mit Acetanhydrid in Pyridin, hellgelbe Prismen aus A., F. 131–132° (50%). — *3-Acetylchinolin* (III), a. aus I-Na-Salz mit Chromschwefelsäure in Eisessig, b. aus I durch Luftoxydation bei 20°, Kristalle aus W., F. u. Misch-F. 96–98°. — *3-Acetylchinolin-2-carbonsäure* (II), aus I-Na-Salz mit  $\text{KMnO}_4$  in wss. Pyridin, Nadeln aus W., F. u. Misch-F. 141–142° (Zers.). — *3-Acetylchinolin-2-carbonsäureäthylester*, aus VI analog, Nadeln aus A., F. u. Misch-F. 93–94,5° (50%). — *3-Acetyl-1.4-dihydrochinolin* (IV), a. aus I durch Erhitzen auf 180–190°, b. aus III mit RANEY-Ni/ $\text{H}_2$  in absol. A., Plättchen aus verd. A., F. 177–181° (40%). Gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in wss. Aceton III (50%). —  $\alpha$ -Anilinoacetobrenztraubensäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$ , aus Acetobrenztraubensäureäthylester u. Anilin in Ao., 3 Tage bei 20°, Fl., Kp.<sub>8</sub> 170 bis 171° (66%). —  $\alpha$ -[*o*-Toluidino]-acetobrenztraubensäureäthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , analog mit *o*-Toluidin, Fl., Kp.<sub>3</sub> 154–155° (57%). — *2-Dimethylamino-5-methylbenzaldehyd*, aus *2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol* (Kp.<sub>8</sub> 125–127°) mit Benzophenon in Ggw. von *Na-tert*-Butylat in Bzl., 23 Stdn. Rückfluß, Fl., Kp.<sub>16</sub> 138–142° (40%); daneben *Dimethyl-*p*-toluidin*, Fl., Kp.<sub>12-15</sub> 90–97° (35%). *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ , orange Prismen aus A., F. 185–186°. *Azin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4$ , mit Hydrazinhydrat in wss. A., orange Platten aus A., F. 147–148°. — *2-Äthylchinolin*, aus Äthyllithium u. Chinolin in absol. Ae. durch Erhitzen des zunächst entstandenen *1.2-Dihydro-2-äthylchinolin* in Nitrobenzol 5 Min. auf 200°, gelbes Öl, Kp.<sub>15</sub> 125–130° (30%). *Pikrat*, F. 147–149°. — *Chloral-2-äthylchinolin* (VII),  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ONCl}_3$ , aus vorst. u. Chloral in Pyridin, 1,5 Stdn. bei 105°, Kristalle aus Methanol, F. 117–118° (57%). —  $\beta$ -2-Chinolylerotonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus vorst. mit wss.-alkoh. NaOH, Kristalle aus Dioxan, F. 204–206° (Zers.) (79%). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2508–15. Juli 1948. Ames, Iowa.)

K. FABER. 3231

W. R. Vaughan, *2.4-Dimethylchinolin*. Darst. in 80–90%ig. Ausbeute durch Abspaltung von  $\text{CH}_4$  aus „Acetonanil“. Eine Mischung von 0,6 Mol Anilin, 4,6 g Na u. 0,2 g Cu-Pulver wird vorsichtig erhitzt bis zur Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entw., mit 2 Mol „Acetonanil“ (vgl. REDDELIEN u. THURM, C. 1932. II. 3095) versetzt u. gekocht (230°), bis kein  $\text{CH}_4$  mehr entweicht. Isolierung des *2.4-Dimethylchinolin* durch Vakuumdest., Kp.<sub>13</sub> 135–140°. (Org. Syntheses 28. 49–51. 1948.)

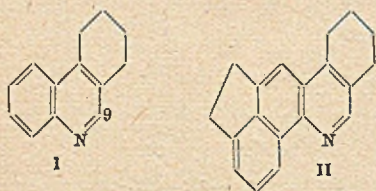
HELLMANN. 3231



Thomas L. Jacobs, S. Winstein, Gustav B. Linden, Jean H. Robson, Edward F. Levy und Dexter Seymour, *2-Oxyinchenonsäure*. Darst. durch 1std. Kochen von N-Acetylsatin in 0,4nNaOH; F. 346—347°; Ausbeute 70—73%. (Org. Syntheses 28. 70—72. 1948.)

HELLMANN. 3231

B. L. Hollingsworth und V. Petrow, *Synthesen von heterocyclischen Verbindungen*. 9. Mitt. *Tetrahydrophenanthridine*. (8. vgl. J. chem. Soc. [London] 1946. 888.) Im Zusammenhang mit Arbeiten über



die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. analopt. Wrkg. werden 5.6.7.8-Tetrahydrophenanthridin (I) u. seine Deriv. durch Kondensation von 2-Diäthylaminomethylcyclohexanon mit Anilin oder Anilinderiv. in Ggw. von SnCl<sub>4</sub> u. dem Hydrochlorid des angewandten Anilinderiv. dargestellt. Die Rk. kann auch durch Kondensation von Chlormethylcyclohexanon oder durch Red. u. Ringschluß geeigneter Aryliminomethylcyclohexanone mit wasserfreier Ameisensäure durchgeführt werden, z. B. entsteht so aus 1-Acenaphthyl-(5)-iminomethyl-cyclohexanon-(2) 1.2.3.4-Tetrahydro-11-aza-6.7-dacechrysen (II). Durch Rk. mit NaNH<sub>2</sub> in sd. Diäthylanilin können die Tetrahydrophenanthridine in 9-Stellung aminiert werden.

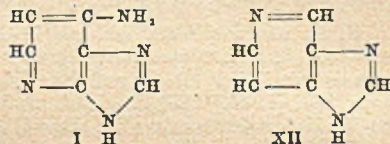
Versuche (Alle FF. korrr., Ausbeuten in Klammern): 5.6.7.8-Tetrahydrophenanthridin (I), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N, auf dem durch Erhitzen von Cyclohexanon, Diäthylaminhydrochlorid u. wss. H<sub>2</sub>CO-Lsg. erhaltenen MANNICH-Base mit Anilin, Anilinchlorhydrat u. Stannichloridhydrat, 16 Std. Rückfluß, nach Reinigung über das Pikrat Platten aus Leichtbzn., F. 63°. Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 212—213° (Zers.). — 1-Methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin (III), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N, analog mit o-Toluidin, Platten aus Leichtbzn., F. 80—81°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 201—202° Zers. (40%). — 2- (oder 4)-Methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N, aus m-Toluidin, hellgelbes Öl, Kp.<sub>20</sub> 210°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, lange Nadeln aus A., F. 226° (Zers.) (15%). 3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N, aus p-Toluidin, Plättchen aus Leichtbzn., F. 72°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Kristalle aus A., F. 231° (Zers.) (50%). — 7-Methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N, analog aus 5-Methyl-1-diäthylaminocyclohexanon-(2), Platten aus Leichtbzn., F. 45°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 196—197° (Zers.) (12%). — 1.3-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N, aus m-Xylidin, Platten aus PAe., F. 50—51°. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus A., F. 212 bis 213° (Zers.) (20%). — 1.4-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N, aus p-Xylidin, gelbliche Nadeln aus PAe., F. 63—64°. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 181—182° (Zers.) (20%). — 1-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON, gelbliche Plättchen aus Leichtbzn., F. 106°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 214° (Zers.) (25%). — 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON, aus p-Anisidin, Nadeln aus Leichtbzn., F. 109—110,5°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 240—241° (50%). — 3-Nitro-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus p-Nitranilin, Kristalle aus Aceton, F. 172—173°. Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Aceton+A., F. 203° (Zers.) (50%). — 3-Chlor-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NCl, aus p-Chloranilin, Nadeln aus PAe., F. 90°. Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 213° (30%). — 3-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N, Kristalle aus wss. A., F. 122—123°. Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 235° (Zers.) (70%). — 5.6.7.8-Tetrahydro-1.2-benzphenanthridin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, aus 1-[Naphthyl-(1)-iminomethyl]-cyclohexanon-(2) durch 20std. Kochen in wasserfreier HCOOH, Nadeln aus Leichtbzn., F. 118—119°. Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Kristalle aus A., F. 218° (Zers.) (60%). — 5.6.7.8-Tetrahydro-3.4-benzphenanthridin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, aus 1-[Naphthyl-(2)-iminomethyl]-cyclohexanon-(2), Nadeln aus Leichtbzn., F. 100—101°. Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 252—253° (Zers.) (75%). — 1-[Acenaphthyl-(5)-iminomethyl]-cyclohexanon-(2), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON, aus 5-Aminoacenaphthen mit Formylcyclohexanon, orange Nadeln aus A., F. 137—138°. — 1.2.3.4-Tetrahydro-11-aza-6.7-dacechrysen (II), C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N, aus vorst., Nadeln aus wss. A., F. 134—135°. Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 229° (Zers.) (50%). — 9-Amino-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus I in Diäthylanilin mit NaNH<sub>2</sub> durch 5std. Erhitzen auf 170°, nach Zers. mit W. Platten aus wss. A., F. 165°. Acetat, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus Leichtbzn., F. 212—213°. — 5.6.7.8-Tetrahydrophenanthridin



thridon, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON, aus vorst. durch Diazotieren u. Verkoehen, Nadeln aus wss. A., F. 272° (75%). — 9-Amino-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Platten aus wss. A., F. 121—122° (45%). — 9-Amino-3-methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus A.+Leichtbz., F. 169—170° (50%). Acetat, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Platten aus A.+Leichtbz., F. 204—205° (90%). — 9-Amino-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus A.+Leichtbz., F. 136—137° (60%). — 9-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-3.4-benzphenanthridin, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus A.+Leichtbz., F. 241—242° (80%). — 1-Methylphenanthridin, aus III mit Se-Pulver bei 300° in 5 Stdn., Platten aus A.+Leichtbz., F. 95°. Pikrat, F. 233—234° (Zers.) (85%). — 9-Amino-1-methylphenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit NaNH<sub>2</sub> in Diäthylanilin, 4 Stdn. bei 160°, Nadeln aus A.+Leichtbz., F. 116—117° (50%). — 9-Amino-3-methylphenanthridin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus A.+Leichtbz., F. 170—171° (60%). — 9-Amino-1.3-dimethylphenanthridin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus wss. A., F. 142—143° (55%). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1537—47. Okt. London, Univ., Queen Mary Coll.)

K. FABER. 3231

F. Kögl, G. M. van der Want und C. A. Salemink, *Über 1-Desazaadenin (7-Amino-1-imidazo-[b]-pyridin)*. 1. Mitt. über Desazapurin-Derivate. Als Hemmstoffe für das Wachstum von Tumoren können Strukturanaloga der Nucleotidbasen, vor allem Variationen des Adenins, in Frage kommen. Zur Prüfung der Wrkg. solcher Stoffe haben Vff. 1-Desazaadenin (7-Amino-1-imidazo-[b]-pyridin) (I) dargestellt. Als Ausgangstoff für die Synth. diente 2.3.4-Triaminopyridin (II), das nach WEIDENHAGEN (C. 1944. I. 1085) mit H<sub>2</sub>CO u. Cu-Acetatlg. oder nach KENNER (J. chem. Soc. [London] 1946. 852) mit Na-Dithioformiat u. Pyridin unter Ringschluß zu I kondensiert wurde. — II



konnte nicht durch Abbau der Pyridin-2.3.4-tricarbonensäure (III) nach HOFMANN oder CURTIUS erhalten werden, die Umwandlung des  $\beta$ -Methylesters von III, auch des 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyridins in das entsprechende Hydrazid gelang ebensowenig. Oxydation von Nitrokollidin (IV) ergab nur ein Gemisch von Säuren, auch aus 6(?) -Styryl-2.4-dimethyl-3-nitropyridin (V) entstand dabei nur wenig von der benötigten 6-Carbonensäure Va; Oxydation von 2.3.4-Trichlorchinolin bzw. 2.4-Dichlor-3-nitrochinolin mit KMnO<sub>4</sub> führte nur in geringer Ausbeute zu den entsprechenden Pyridin-5.6-dicarbonensäuren. Die Synth. von II gelang schließlich von 2.4-Dioxy-5-carbäthoxyppyridin (VI) aus, das durch Nitrierung, Verseifung u. Decarboxylierung in 2.4-Dioxy-3-nitropyridin (VII) übergeführt werden konnte. Gleichzeitige Verseifung u. Decarboxylierung nach ERRERA [1898], lieferte bei 160° geringe Ausbeute an VII, bei 195° erfolgte NH<sub>4</sub>Cl-Abspaltung. Am günstigsten war die Eliminierung der Carbäthoxygruppe aus VI nach ERRERA u. Nitrierung des entstandenen 2.4-Dioxyppyridins (VIII) zu VII. Der weitere Weg der Synth. von II erfolgte nach bekannten Methoden. — Die Konst. des aus II gewonnenen I als 1-Desazaaderiv. wurde bewiesen durch Überführung von I in 1-Desazapurin u. Vgl. mit einem Präp., das analog dem 3-Desazapurin von WEIDEMANN dargestellt war. Das UV-Spektr. von I-Dihydrochlorid in NaOH, HCl u. W. ist angegeben.

Versuche: 2.4-Dimethyl-3-nitropyridin-6(?) -carbonensäure (Va), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus IV in verd. KOH mit KMnO<sub>4</sub>, Reinigung über Ag-Salz, aus 50%ig. A., F. 136°. Daneben entstanden Säuren vom F. 225—227° u. F. 185°. — 6(?) -Styryl-2.4-dimethyl-3-nitropyridin (V), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IV mit Benzaldehyd u. ZnCl<sub>2</sub> im CARIUS-Rohr bei 140°, hellgelbe Nadeln aus A., F. 110—112°; schwer wasserdampflich, geht bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in Va über. — 2.3.4-Trichlorpyridin-5.6-dicarbonensäure, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>, aus 2.3.4-Trichlorchinolin in KOH mit KMnO<sub>4</sub>; aus W. F. 190—191°. — 2.4-Dioxy-3-nitro-5-carbäthoxyppyridin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus VI in Eisessig mit HNO<sub>3</sub> (1.4) auf dem Wasserbad, hellgelbe Nadeln aus W., F. 236—237°. — 2.4-Dioxy-3-nitropyridin-5-carbonensäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus der vorst. Verb. mit 10%ig. KOH oder aus 2.4-Dioxyppyridin-5-carbonensäure u. HNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>; Semihydrat, gelbe Nadeln aus W. mit HCl, F. 253°. — 2.4-Dioxy-3-nitropyridin (VII), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus der vorst. Verb. in W. im CARIUS-Rohr bei 140° während 72 Stdn. oder aus VIII mit HNO<sub>3</sub> (1.4) auf dem Wasserbad, zitronengelbe Prismen aus W., F. 266°. — 2.4-Dichlor-3-nitropyridin, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus VII mit POCl<sub>3</sub> während 3½ Stdn. auf dem Wasserbad, Abdest. des POCl<sub>3</sub> im Vakuum, Zers. mit Eis u. Neutralisieren mit NH<sub>3</sub>, Nadeln, F. 61.5—62°. Bei geringerer Reaktionsdauer u. ohne Neutralisieren entstanden daneben größere Mengen Monochlorverb., C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, hellgelbe Nadeln aus A., F. 215—218°. — 2.4-Diamino-3-nitropyridin, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus der vorst. Verb. mit gesätt. alkoh. NH<sub>3</sub> im



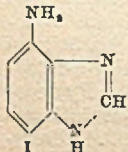
CARIUS-Rohr bei 100°, gelbe Nadeln aus wss. NH<sub>3</sub>, F. 212°. — 2.3.4-Triaminopyridin (II), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus der vorst. Verb. mit wss. Na<sub>2</sub>S auf dem Wasserbad; Pikrat, orangefote Nadeln, F. 253°; Dihydrochlorid (IIa), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus dem Pikrat in Aceton + A. (1:4) mit konz. HCl, Prismen, F. 259°. — 1-Desaza-adenin (I), aus IIa mit 40%ig. Formalinlsg. u. Cu-Acetat beim Erhitzen u. Zers. des entstandenen grauen Cu-Komplexes mit H<sub>2</sub>S oder aus IIa mit Na-Dithioformiat bei 10std. Erhitzen in Pyridin; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>7</sub>, gelb, aus W. F. 312°; Dihydrochlorid (Ia), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus dem Pikrat in Aceton mit konz. HCl, aus W. F. 325—328°. — 6-Chlor-1-desazapurin, aus Ia mit NaNO<sub>2</sub> u. konz. HCl; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Cl, hellgelbe Nadeln aus W., F. 175—177°. — 1-Desazapurin (IX), aus der vorst. Verb. u. Na-Acetat durch Hydrierung in Methanol bei Ggw. von PdCl<sub>2</sub>, oder aus Ia in Eisessig mit NaNO<sub>2</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb 5° u. Zusatz von Cu<sub>2</sub>O in A.; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, gelbe Nadeln aus W., F. 187—189°. — IX konnte aus 2.3-Diaminopyridin (X) mit Na-Dithioformiat in W. [→ Thioformylverb. von X (XI), hellgelbe Nadeln aus A., F. 143—144°; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>S, aus W., F. 195—196°] u. Kochen von XI in absol. Pyridin erhalten werden. — Thioformylverb. des 3.4-Diaminopyridins, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S, analog wie XI, aus 50%ig. A., F. 154°; Pikrat, aus W. F. 192°. — 3-Desazapurin (1-Imidazo-[c]-pyridin) (XII), analog wie IX aus der vorst. Verb.; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 231—232°. — 2.3-Diaminopyridinpikrat, hellorangebraune Nadeln, F. 247—249°. — 3.4-Diaminopyridinpikrat, dunkelrote Nadeln, F. 232°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 29—44. Jan. 1948. Utrecht, Rijksuniv.) KRESSE. 3231

G. M. van der Want, Über 4(7)-Aminobenzimidazol. 2. Mitt. über Desazapurin-Derivate. (1. vgl. vorst. Ref.) Als weiteres Analogon des Adenins hat Vf. das 4(7)-Aminobenzimidazol (I) dargestellt. Die unter diesem Namen von WOOLLEY (J. biol. Chem. 152. [1944.] 225) beschriebene Verb. besitzt nach Unters. des Vf. die Konst. des 5(6)-Aminobenzimidazols (II). Das UV-Absorptionsspektr. von I- u. II-Dihydrochlorid in HCl, NaOH u. W. ist angegeben. — 5(6)-Nitrobenzimidazol, Darst. nach BAMBERGER [1893] oder FÄRES (Liebigs Ann. Chem. 454. [1927.] 211, 227); Pikrat F. 215 (Zers.). — II, aus der vorst. Verb. mit FeSO<sub>4</sub> oder durch Kondensation von Triaminobenzoldihydrochlorid mit Ameisensäure, Dihydrat rotbraune Kristalle, F. 108,5—109° (Zers.);

Pikrat, dunkelgelbe Nadeln aus W., F. 205,5° (Zers.). — 1.2-Diamino-3-nitrobenzol, aus 2.6-Dinitranilin in Methanol mit Na<sub>2</sub>S u. NaHCO<sub>3</sub>, aus A. F. 157—158°. — 4(7)-Nitrobenzimidazol, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus der vorst. Verb. mit 85%ig. HCOOH, hellgelbe Nadeln, F. 238—239° (Zers.), Pikrat, hellgelbe Nadeln, F. 184—185°. — Formylderiv. von I, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>, aus 1.2.3-Triaminobenzol mit 85%ig. HCOOH, Nadeln aus 50%ig. A., F. 209°; Dihydrochlorid von I, aus der Formylverb. mit konz. HCl, Prismen aus Methanol, F. 274—249° (279° (?) der Referent) (Zers.); färbt sich an der Luft violett; I-Pikrat, orange Nadeln aus W., Zers. > 250°; I, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus dem Dihydrochlorid in Chlf. mit NH<sub>3</sub>, F. 120—121°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 45—51. Jan. 1948.) KRESSE. 3231

R. F. Homer, Hilda Gregory und L. F. Wiggins, Die Umwandlung von Rohrzucker in Pyridazin-Derivate. 3. Mitt. Untersuchungen über die Konstitution der Chlorierungsprodukte von 2.6-Dimethyl-3-pyridazon. (2. vgl. C. 1948. I. 693.) Das aus Rohrzucker über Laevulinsäure erhältliche 2.6-Dimethylpyridazin gibt bei der Chlorierung 4 verschied. Chlorierungsprodd., von denen zwei als 5-Chlor- bzw. 4.5-Dichlor-2.6-dimethylpyridazon-(3) identifiziert werden konnten.

Versuche (Ausbeuten in Klammern) 2.6-Dimethylpyridazon-(3) (I), aus 6-Methylpyridazon-(3) mit CH<sub>3</sub>J in sd. Methanol in Ggw. von NaOCH<sub>3</sub> in 2 Stdn. oder im Autoklaven in 3½ Stdn. bei 130° oder in fl. NH<sub>3</sub>, Kristalle aus Ligroin, F. 50—51°, Kp. 109—112°, UV-Absorptionsmaximum λ<sub>max</sub> = 2940 Å, ε<sub>max</sub> 7.48%, ca. 2460 in A. (40—48%). — Chlorierung von I bei 100°. Das Chlorierungsprod. wird mit kaltem W. extrahiert. Aus dem wss. Filtrat auf Zugabe von NaOH 5-Chlor-2.6-dimethylpyridazon-(3) (II), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 80°, λ<sub>max</sub> = 3060 Å, ε<sub>max</sub> 8.82%, ca. 3750 in Alkohol. Aus dem ungelöst gebliebenen Rückstand von II durch Extraktion mit sd. W. 4.5-Dichlor-2.6-dimethylpyridazon-(3) (III), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 116,5°, λ<sub>max</sub> = 3060 Å, ε<sub>max</sub> 4.0%, ca. 4000. Aus den Mutterlagen von III durch Chlf.-Extraktion x-Chlor-2.6-dimethylpyridazon-(3) C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Kp. 220°; hat keinen scharfen F. (vielleicht Isomerenmisch(?)). Aus dem in sd. W. unlöslichen Teil durch Wasserampf-Dest. x-Chlor-2.6-dimethylpyridazon-(3), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 114—115°. — 2.6-Dimethylpyridazon-(3)-carbonsäure-(5), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus II mit KCN + CuCN in A., 5 Stdn. bei 200°, nach Erhitzen des gebildeten Cu-Komplexes (F. 317°, Zers.) mit verd. HNO<sub>3</sub> Kristalle, F. 183—185°. — 6-Methylpyridazon-(3)-carbonsäure-(4) (IV), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Methylpyridazon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester mit Br in Eisessig in 24 Stdn. bei 20°, Kristalle aus W., F. 182—183°. Methyl ester, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus W., F. 161—162°. — 2.6-Dimethylpyridazon-(3)-carbonsäure-(4),





$C_7H_8O_3N_2$ , aus IV mit  $CH_3J$  in Methanol +  $NaOCH_3$ , 2 Stdn. Rückfluß, Kristalle, F. 150–153°. — 2-Methylpyridazon-(3)-carbonsäure-(6),  $C_8H_8O_3N_2$ , aus I mit  $K_2Cr_2O_7$  in konz.  $H_2SO_4$  in 1 Stde. bei 70°, Nadeln aus W., F. 239°. Methyl ester,  $C_9H_9O_3N_2$ , aus vorst. mit 2%ig. methanol. HCl oder aus V mit  $CH_3J$  in Methanol +  $NaOCH_3$ , 1 Stde. Rückfluß, lange Nadeln aus Ligroin, F. 103°. — Pyridazon-(3)-carbonsäure-(6)-methyl ester (V),  $C_8H_8O_3N_2$ , aus Pyridazon-(3)-carbonsäure-(6) mit 2%ig. methanol. HCl, Nadeln aus Methanol, F. 188° (98%). — 5-Chlor-2-methylpyridazon-(3)-carbonsäure-(6),  $C_8H_7O_3N_2Cl$ , aus II mit  $K_2Cr_2O_7$  in konz.  $H_2SO_4$ , zunächst bei 0°, dann 1 Stde. bei 60°, Nadeln aus Aceton + Ligroin, F. 188°. — 4,5-Dichlor-2-methylpyridazon-(3)-carbonsäure-(6),  $C_8H_6O_3N_2Cl_2$ , aus III mit  $K_2Cr_2O_7$  in  $H_2SO_4$ , zunächst bei 0°, dann bei 20°, Kristalle, F. 203–204°. — 4,5-Dichlor-2-methylpyridazon-(3),  $C_8H_4ON_2Cl_2$ , aus vorst. beim Erhitzen über den F. oder aus Mucocochlorsäure (dargestellt nach SIMONIS [1899]) u. Hydrazinhydrat in alkoh. NaOH, 2 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus wss. A., F. 91° (97%). (J. chem. Soc. [London] 1948. 2191–94. Dez. Birmingham, Edgbaston, Univ., A. E. Hills Labors.) K. FABER. 3272

R. F. Homer, Hilda Gregory, W. G. Overend und L. F. Wiggins, Die Umwandlung von Rohrzucker in Pyridazin-Derivate. (4. Mitt. Weitere Sulfanilamide, die sich von 6-Methylpyridazon-(3) ableiten. (3. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von 6-Methyl- bzw. 2,6-Dimethylpyridazon-(3) wurden 3-Sulfanilamidopyridazin (I) u. 5-Sulfanilamido-2,6-dimethylpyridazon-(3) (II) dargestellt. I ist gegenüber Streptococcus haemolyticus oral ebenso wirksam wie Sulfanilamid, intraperitoneal dagegen unwirksam. II hat in vitro keine bes. bakteriostat. Wirkung.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): 5-Amino-2,6-dimethylpyridazon-(3),  $C_8H_9ON_3$ , aus 5-Chlor-2,6-dimethylpyridazon-(3) mit wss.  $NH_3$  (D. 0,88) in 60 Stdn. bei 160° im Autoklaven, Kristalle aus Aceton, F. 163° (58%). Hydrochlorid,  $C_8H_9ON_3 \cdot HCl$ , Kristalle aus absol. A., F. ca. 245° (Zers.). Pikrat,  $C_{12}H_{12}O_9N_6$ , gelbe Nadeln aus W., F. 130°. Acetylderiv.,  $C_8H_{11}O_2N_3$ , Nadeln aus W., F. 227° (60%). — 5-p-Acetamidobenzolsulfonamido]-2,6-dimethylpyridazon-(3),  $C_{14}H_{19}O_5N_4S$ , aus vorst. Verb. mit p-Acetamidobenzolsulfochlorid (VI) in trockenem Pyridin in 1 Stde. bei 40°, Mikrokristalle aus A. + Eisessig, F. 263°. — 5-Sulfanilamido-2,6-dimethylpyridazon-(3) (II),  $C_{12}H_{14}O_3N_4S$ , aus vorst. Verb. mit sd. 10%ig. NaOH-Lsg. in  $\frac{3}{4}$  Stde., Kristalle, F. 207°. Monohydrat,  $C_{12}H_{14}O_3N_4S \cdot H_2O$ , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 113–123°. Hydrochlorid,  $C_{12}H_{14}O_3N_4S \cdot H_2O \cdot HCl$ , hellgelbe Nadeln aus Methanol + HCl, F. 180° (Zers.). Acetylderiv., F. 262°. — Pyridazon-(3)-carbonsäure-(6) (V),  $C_6H_4O_3N_2 \cdot H_2O$ , aus 6-Methylpyridazon-(3) (VII) mit 10%ig.  $HNO_3$  in 5 Stdn. bei 160° oder mit  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$  in 2 Stdn., Nadeln aus W., F. 257° (68–72%). — Pyridazon-(3)-carbonsäure-(6)-aethyl ester,  $C_8H_8O_3N_2$ , aus vorst. Verb. oder aus IV mit sd. 2%ig. alkoh. HCl in 6 Stdn., Kristalle, F. 122° (84%). Monohydrat,  $C_8H_8O_3N_2 \cdot H_2O$ , Kristalle aus W., F. 102°. — 6-Carbamylpyridazon-(3),  $C_6H_5O_2N_3$ , aus vorst. Verb. mit alkoh.  $NH_3$  bei 0° in 12 Stdn., Kristalle aus W., F. 304° (Zers.). — 3-Chlorpyridazin-6-carbonsäure (IV),  $C_5H_5O_2N_2Cl$ , aus 3-Chlor-6-methylpyridazin (III) mit  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$  bei 50° in 2 Stdn. oder aus V mit  $POCl_3$ ,  $\frac{1}{2}$  Stde. Rückfluß, Kristalle aus W., F. 146° (Zers., 65,3 bzw. 38%). Bei der Oxydation von III mit 5%ig.  $HNO_3$  bei 160° entsteht VII. — Pyridazon-(3), aus IV beim trockenen Erhitzen, Nadeln aus Aceton + A. + Bzn., F. 103° (88%). — 3-Chlorpyridazin, aus vorst. Verb. mit  $POCl_3$  in 2 Stdn. bei 67°, Kristalle aus Ae. + Bzn., F. 29° (Zers., 70,8%). Hydrochlorid, Kristalle aus absol. A., F. 122°. — 3-Aminopyridazin,  $C_4H_5N_3$ , aus vorst. Verb. mit methanol.  $NH_3$  bei 175° in 2 Tagen, Kristalle, F. 169 bis 170° (65%). — 3-[p-Acetamidobenzolsulfonamido]-pyridazin,  $C_{12}H_{11}O_3N_4S$ , aus vorst. Verb. u. VI in Pyridin in 24 Stdn. bei 20°, Kristalle aus W., F. 106–107° (60,7%). — 3-Sulfanilamidopyridazin (I),  $C_{10}H_{10}O_2N_4S$ , aus vorst. Verb. mit sd. 10%ig. NaOH in  $\frac{1}{2}$  Stde. oder mit sd. 2nHCl in 1 Stde., gelbe Kristalle aus W., F. 175° (52 bzw. 60,7%). Löslichkeit in W. bei 20° 0,192 mg/100 cm<sup>3</sup> Lösung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2195–99. Dez.) K. FABER. 3272

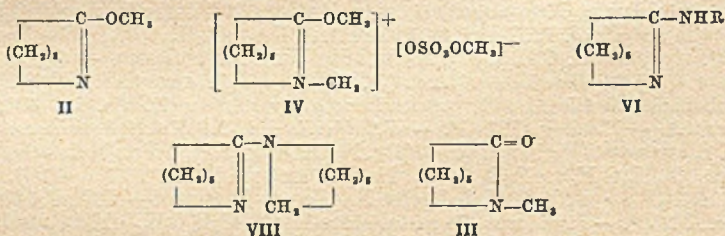
Hilda Gregory, W. G. Overend und L. F. Wiggins, Die Umwandlung von Rohrzucker in Pyridazin-Derivate. 5. Mitt. Versuche zur Synthese von 3-Amino-6-methylpyridazin und seines Sulfanilamido-Derivats. (4. vgl. vorst. Ref.) 3-Mercapto-6-methylpyridazin wurde aus 6-Methylpyridazon-(3) (III) sowie aus 3-Chlor-6-methylpyridazon (II) dargestellt. III kann nach BUCHERER in 3-Amino-6-methylpyridazin übergeführt werden. II geht beim Verschmelzen mit p-Acetamidobenzolsulfonamid in 3-[p-Acetamidobenzolsulfonamido]-6-methylpyridazin über.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): 3-Mercapto-6-methylpyridazin (I),  $C_6H_8N_2S$ , aus 3-Chlor-6-methylpyridazin (II) mit NaHS in A. in 3 Stdn. bei 150° oder aus 6-Methylpyridazon-(3) (III) mit  $P_2S_5$  in sd. Xylol oder beim Überleiten über heißes



Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> im Hochvakuum, Nadeln aus A., F. 203,5—205° (52,5 bzw. 19,6 bzw. 4%). — 3-Amino-6-methylpyridazin, aus I oder nachst. Verb. mit wss. NH<sub>3</sub> oder aus III mit NH<sub>3</sub> + NaHSO<sub>3</sub> nach BUCHERER in 72 Stdn. bei 240°, gelbe Nadeln aus W., F. u. Misch. F. 224°. — 3-Äthylmercapto-6-methylpyridazin, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, aus I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in alkoh. NaOH, 2 Stdn. Rückfluß, Nadeln aus Ac., F. 41°. — 3-[p-Acetamidobenzolsulfonamido]-6-methylpyridazin, aus II u. p-Acetamidobenzolsulfonamid beim Verschmelzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kristalle aus Eisessig + W., F. 246—247° (10%). (J. chem. Soc. [London] 1948. 2199—2201. Dez.) K. FABER. 3272

Richard E. Benson und Theodore L. Cairns, *Chemische Reaktionen des Caprolactams*. Während unter n. Bedingungen die Umsetzung von Caprolactam (I) mit Dimethylsulfat O-Methylcaprolactim (II) liefert (vgl. A. P. 2 356 622, C. 1945. II. 1115) entstehen neben II wachsende Mengen N-Methylcaprolactam (III), wenn durch die Versuchsanordnung Dimethylsulfat im Überschuß gehalten wird. Es wird angenommen, daß die Bldg. von III durch eine Umlagerung, über das Sulfat IV, erfolgt. Die Umlagerung konnte auch durch Erhitzen bewerkstelligt werden (vgl. hierzu PROCHAZKA, C. 1944. I. 349). II wird durch sd. W. in eine Mischung von I u. ε-Aminocapronsäure (V) übergeführt, mit Aminen entstehen die entsprechenden Amidine (VI). Die Hydrierung von II in Ggw. von RANEY-Ni, Rutheniumoxyd oder Ba-Cu-Chromit liefert Hexamethylenimin (VII), in Ggw. von Pt entsteht das Amidin 2-[1'-Azacycloheptyl]-1-aza-1-cyclohepten (VIII) aus II u. VII. — Weitere N-substituierte I-Derivv. konnten durch Umsetzung von I mit ungesätt. Verb., z. B. Acrylonitril (IX) u. mit Formaldehyd u. Säureanhydriden (vgl. PROCHAZKA, l. c.) erhalten werden. — Die Hydrolyse von III mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert entgegen den Angaben von LUKES u. SMOLEK (C. 1940. II. 205) N-Methyl-ε-aminocapronsäure (X).

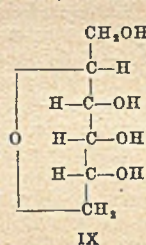
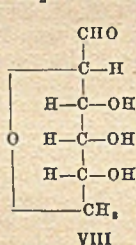
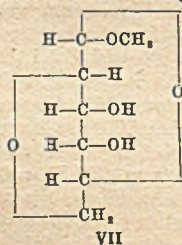
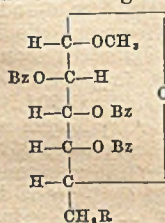


Versuche: II, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON, aus einer sd. benzol. Lsg. von I mit 1 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nach dem Waschen mit Sodalslg. Kp.<sub>23</sub> 65—67°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4610, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9598, Ausbeute 68%, neben 1,3% III, Kp.<sub>23</sub> 133—135°. — O-Äthylcaprolactim, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, analog, Kp.<sub>23</sub> 81—82°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4564, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9440, Ausbeute 52%. — Die Hydrolyse von II mit sd. W. liefert 15% I, F. 69—70° u. 45% V, aus wss. A. F. 192—194°. — III, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>, in 70%ig. Ausbeute aus I mit überschüssigem (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus II mit 10 Mol-% (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. Bzl. oder in 67%ig. Ausbeute aus II im Rohr bei 285°, Kp.<sub>10</sub> 110—112°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4818 bzw. 1,4833, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,0154. — N-Äthylcaprolactim, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, aus O-Äthylcaprolactim bei 180—250° unter N<sub>2</sub>, Kp.<sub>6,5</sub> 97°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4777, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9850, Ausbeute 85%. — 2-[p-Anisidino]-1-aza-1-cyclohepten, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus II u. p-Anisidin bei 175° (3 Stdn.) unter Abdest. des Methanols, aus Hexan + Ä. Nadeln, F. 85—87°, Ausbeute 83%. — 2-[o-Anisidino]-1-aza-1-cyclohepten, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus Hexan + Ä. F. 86—88°, Ausbeute 83%. — 2-[o-Chloranilino]-1-aza-1-cyclohepten, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, analog bei 190° (3,5 Stdn.) + wenig 10%ig. KOH, aus Aceton F. 127—128°, Ausbeute 45%. — 2-Cyclohexylamino-1-aza-1-cyclohepten, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, analog bei 100—110° (65 Stdn.), aus Aceton F. 129—130°, Ausbeute 36%. — 2-Octadecylamino-1-aza-1-cyclohepten, C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>, analog bei 165° (4 Stdn.), aus Ä., F. 73—74°, Ausbeute 85%; Oxalat, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A. F. 105,5—107°. — 2-Hydrazino-1-aza-1-cyclohepten, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, analog auf dem Wasserbad (30 Min.), aus Bzl. F. 103,5—104,5°, Ausbeute 88%. — Bis-[2-(1-aza-1-cycloheptenyl)]-hydrazin, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>, wie vorst. beschrieben, aus Aceton F. 125,5—126,5°, Ausbeute 50%. — N-N-Bis-2-[1-aza-1-cycloheptenyl]-1,6-diaminohexan, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>, in sd. Methanol (17 Stdn.), aus Bzl., F. 160—160,5°, Ausbeute 78%. — 2-Amino-1-aza-1-cyclohepten-hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus II u. NH<sub>4</sub>Cl in absol. A. (3 Tage) bei Zimmertemp., aus absol. A. + Ä. F. 159,5—160,5°, Ausbeute 35%. — VIII, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, aus II u. VII durch Kochen am Rückfluß, Kp.<sub>25-28</sub> 165—170°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5242, Ausbeute 78%, oder durch Hydrieren von II in absol. A. in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 98—105°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5248, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9956, Ausbeute 45%; Jodmethylat, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>J, F. 194,5—196° bzw. 193,5 bis 194,5°. — Die Druckhydrierung von II bei 150° in Ggw. von Ba-Cu-Chromit liefert 70% VII, Kp. 134—137°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4645, D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8806; Pikrat, F. 144—145; p-To-

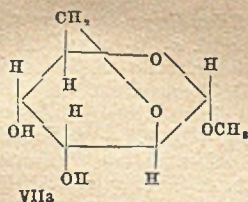
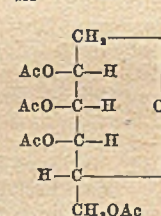
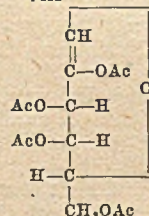
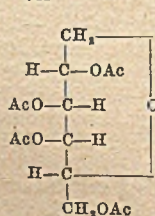


luolsulfonimid, F. 75—76°. In Ggw. von RANEY-Ni bei 140° entstehen 49% u. in Ggw. von Ru-Katalysatoren bei 125° 31% VII. — *N*-[β-Cyanäthyl]-caprolactam, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus I u. IX in Dioxan in Ggw. von Triton B (Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) bei 30—35°, Kp.<sub>1,6-1,8</sub> 153—158°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4903, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,074, Nadeln, F. 32—34°, Ausbeute 65%. — 4-Azasebacinsäure, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus dem Vorst. durch Hydrolyse mit sd. 26%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aus 95%ig. A. F. 177—178°, Ausbeute 40%. — *N*-[1,1-Dioxotetrahydrothienyl-(3)]-caprolactam, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS, aus I, 2,5-Dihydrothiophen-1-dioxyd u. wenig KOH bei 65°, später bei 65—75° (7 Stdn.), aus A. + Ä. Nadeln, F. 108—109,5°, Ausbeute 16,5%. — *N*-Methylolcaprolactam, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus I, Paraformaldehyd mit Trockeneis + Aceton als kristalline M., aus Methanol F. 65—66°, Ausbeute 67%. — *N*-[Äthylmercaptomethyl]-caprolactam, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ONS, aus der vorst. beschriebenen alkoh. Reaktionslg. mit konz. HCl u. Äthylmercaptan, Kp.<sub>5-6</sub> 138—141°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5180, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,0689, Ausbeute 65%. — *N*-[Benzothiazolyl-(2)-mercaptomethyl]-caprolactam, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus einer bei 80—90° dargestellten Mischung von I u. Paraformaldehyd mit 2-Mercapto-benzthiazol bei 130—140°, nach dem Eingießen in 5%ig. Soda als gelbe Kristallmasse, aus 95%ig. A. u. Methanol F. 157°, Ausbeute 51%. — *N*-Acetylcaprolactam, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus I mit sd. Essigsäureanhydrid, Kp.<sub>26-27</sub> 134—136°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4885, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,094, Ausbeute 83,5%. — *N*-[o-Carboxybenzoyl]-caprolactam, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus I u. Phthal-säureanhydrid bei 180—195°, Kp.<sub>0,2-0,25</sub> 206—208°, aus Hexan + A. u. aus Bzl. F. 107,5—108°, Ausbeute 80% (vgl. auch PROCHAZKA, l. c.). — *X*-Dihydrat, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N · 2 H<sub>2</sub>O, durch Verseifen von III mit sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 Stdn.), Fälln der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. Einengen des Ba-freien Filtrats, aus absol. A. + Ä. kristalline M., F. 66 bis 67°; *X*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 129—131°. Liefert bei der Dest. III, Kp. 234°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4818. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2115—18. Juni 1948. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Exp. Station, Chem. Labor.) GOLD 3370

David A. Rosenfeld, Nelson K. Richtmyer und C. S. Hudson, 2,6-Anhydro-α-methyl-D-altrosid und andere neue Derivate des Methyl-α-D-altrosids. In Fortsetzung früherer Unterr. stellen Vff. eine Reihe neuer Deriv. des Methyl-α-D-altrosids dar, insbes. das 2,6-Anhydro-methyl-α-D-altrosid (VII), das gegen verd. Säuren wesentlich beständiger ist als die 3,6-Anhydroglykoside anderer Hexosen (Glucose, Mannose, Galaktose). Die Ringstruktur von VII wurde durch Oxydation mit NaJO<sub>4</sub> bewiesen. VII wird von diesem Reagenz gespalten ohne Bldg. von H<sub>2</sub>CO oder H·COOH, während ein



- I R = O·SO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> (p)  
 II R = J  
 III R = H  
 IV R = O·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 V R = O·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
 VI R = Br



3,6-Anhydrohexosid unangegriffen bleiben müßte.— Durch Red. der freien 2,6-Anhydro-altrose (VIII) mit RANEY-Ni wurde 2,6-Anhydro-D-altrit (1,5-Anhydro-D-taliti) (IX) gewonnen, dessen Tetraacetylderiv. (X) sich als ident. erwies mit der Verb., die FREUDENBERG u. ROGERS (C. 1937.

II. 3884) durch katalyt. Hydrierung von 2,3,4,6-Tetraacetyl-2-oxo-D-galaktal (XI) erhalten haben. 2,3,4,6-Tetraacetyl-1,5-anhydro-D-galaktit (-dulciti) (XII), der gleichfalls bei dieser Hydrierung entstehen könnte, wurde in anderem Zusammenhang hergestellt u. war von X verschieden.



Versuche: Bei Wiederholung der Darst. des Methyl- $\alpha$ -D-altrosids aus Methyl- $\alpha$ -D-glucosid wurde eine 2. Modifikation des 2,3-Ditosyl-4,6-benzyliden-methyl- $\alpha$ -D-glucosids, C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>, erhalten. Aus Aethylendichlorid dicke Prismen, F. 154—155°; sie hat die gleiche Drehung  $[\alpha]_D^{20} + 11,8^\circ$  (Chlf.; c = 6) wie die bekannte Modifikation vom F. 147—148°. Beide sind durch Umkristallisieren aus Aethylendichlorid u. Animpfen ineinander überföhrbar. Ferner beschreiben Vff. ein vereinfachtes Verf. zur Darst. des 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-D-altrosids ohne Isolierung des Vorprod., des 2,3-Ditosyl-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-D-glucosids. — 2,3,4,6-Tetrabenzoyl- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (IV), C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>, aus dem Altrosid mit Benzoylchlorid in Pyridin 24 Stdn. bei 20°. Aus A. groÙe, glänzende Prismen, F. 94—96°;  $[\alpha]_D^{20} + 32,6^\circ$  (Chlf.; c = 4). — 2,3,4-Triacetyl-6-trityl- $\alpha$ -methyl-D-altrosid, C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub>, aus dem Altrosid mit Triphenylchloromethan in Pyridin u. anschließende Methylierung. Aus Chlf. mit Ae. + Isopentan, dann aus A. Prismen, F. 165—166°;  $[\alpha]_D^{20} + 44,8^\circ$  (Chlf.; c = 2). — 2,3,4-Tribenzoyl-6-trityl- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (V), C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>, Darst. analog der vorst. Verb.; aus Ae. mit Isopentan groÙe Prismen mit 1 Mol Kristalläther, F. 83—85° (Gas-Entw.); aus Chlf. mit absol. A. Plättchen, F. 139—140°,  $[\alpha]_D^{20} + 15,2^\circ$  (Chlf.; c = 4). — 2,3,4-Tribenzoyl-6-tosyl- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (I), C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>S, aus  $\alpha$ -Methyl-D-altrosid in Pyridin mit 1,1 Mol p-Toluolsulfochlorid u. anschließende Benzoylierung oder aus V durch Abspaltung des Tritylrestes mit HBr-Eisessig u. anschließende Tosylierung; aus A. zugespitzte Prismen, F. 149—150°;  $[\alpha]_D^{20} + 30,3^\circ$  (Chlf.; c = 3). — 2,3,4-Tribenzoyl-6-jod-6-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (II), C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>J, aus I mit NaJ in Acetylonylacetone 18 Stdn. bei 70°; aus Aceton mit W. zugespitzte Prismen, F. 143—145°;  $[\alpha]_D^{20} + 2,5^\circ$  (Chlf.; c = 4). — 6-Jod-6-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-altrosid, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>J, aus vorst. Verb. durch katalyt. Umsetzung mit Ba-Methylat; aus Chlf. mit Ae. oder Isopentan rechteckige Prismen, F. 105—106°,  $[\alpha]_D^{20} + 91,4^\circ$  (Chlf.; c = 1); -79,3° (W.; c = 1). — 2,3,4-Tribenzoyl-6-brom-6-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (VI), C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>Br, aus V in Chlf. mit PBr<sub>3</sub> + Br<sub>2</sub>; aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 146—147°;  $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$  (Chlf.; c = 8). — 2,3,4-Tribenzoyl-6-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (III), C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, aus II oder VI in Methanol durch Hydrierung mit RANEY-Ni in Ggw. von Diäthylamin bei gewöhnlichem Druck; aus CH<sub>3</sub>OH kleine dicke Prismen, F. 134—135°,  $[\alpha]_D^{20} - 15,5^\circ$  (Chlf.; c = 3). — 2,6-Anhydro- $\alpha$ -methyl-D-altrosid (VII), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aus I in Methylcellosolve mit 4,4 Mol nNaOCH<sub>3</sub>-Lsg. 1 Stde. bei 100°; aus Aceton mit Ae., dann aus Essigester lange Prismen, F. 97—98°;  $[\alpha]_D^{20} + 44,6^\circ$  (W.; c = 2). — Die analoge Umsetzung von II oder VI führte zu keinem krist. Prod., dagegen die Umsetzung von 6-Brom- bzw. 6-Jod-6-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-altrosid mit wss. NaOH. Die Ausbeuten an VII waren jedoch schlecht. — 3,4-Diacetyl-2,6-anhydro- $\alpha$ -methyl-D-altrosid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, aus VII mit Acetanhydrid in Pyridin; aus Chlf. mit Pentan lange Prismen, F. 100—101°,  $[\alpha]_D^{20} + 32,5^\circ$  (Chlf.; c = 2). — Hydrolysegeschwindigkeit von VII. Gegen 0,1 n HCl bei 20° ist VII innerhalb von 19 Stdn. prakt. beständig, bei 100° ist dagegen die Hydrolyse in 1 Stde. vollständig. Für 0,01 n HCl u. 2% ig. Lsg. bei 98° ist K (monomolekular) = 0,0062, Halbwertszeit 40 Minuten. Für n HCl, 4% ig. Lsg. u. 20° K = 0,00011; Halbwertszeit 2712 Min.; die Hydrolyse erfolgt ~90mal so schnell wie die von  $\alpha$ -Methyl-glucosid, während die des Rohrzuckers etwa 22mal schneller ist als die von VII. — Die bei der Hydrolyse von VII entstehende 2,6-Anhydro-D-altrose kristallisierte nicht. Gibt nur langsame Rotfärbung mit SCHIFFS-Reagenz;  $[\alpha]_D^{20} - 21^\circ$  (W.). — Tetraacetyl-1,5-anhydro-D-talit (X), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, aus VIII durch katalyt. Red. mit RANEY-Ni 6 Stdn. bei 100°. 1500 lbs./sq. in. u. anschließende Acetylierung von IX in Pyridin; aus Ae., dann aus Chlf. + Pentan lange Prismen, F. 106—107°,  $[\alpha]_D^{20} - 15,2^\circ$  (Chlf.; c = 5). — 1,5-Anhydro-D-talit (IX), aus X durch katalyt. Umesterung mit NaOCH<sub>3</sub>, Sirup,  $[\alpha]_D^{20} - 11,4^\circ$  (W.; c = 4,85). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2201—06. Juni 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health.)

OHLE. 3400

Karl Freudenberg und Fritz Cramer, Die Konstitution der Schardinger-Dextrine  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Die Konst. der gut kristallisierenden Stärkeabbauprod.  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Dextrin wurde durch kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen der Methyläther von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Dextrin in Cyclohexanol sowie durch Röntgenanalysen (vgl. nachst. Ref.) ermittelt. Die drei Dextrine sind sämtlich aus Glucoseeinheiten aufgebaut, die zu einem Ring geschlossen sind. —  $\alpha$ -Dextrin = Cyclohexaglucon ( $\alpha$  1,4), (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>6</sub>,  $[\alpha]_D + 148^\circ$ . —  $\beta$ -Dextrin = Cycloheptaglucon ( $\alpha$  1,4), (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>7</sub>,  $[\alpha]_D + 158^\circ$ . —  $\gamma$ -Dextrin = Cyclooctaglucon ( $\alpha$  1,4), (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>8</sub>,  $[\alpha]_D + 169^\circ$ . (Z. Naturforsch. 3b. 464. Nov./Dez. 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

HENKEL. 3400

Werner Borchert, Röntgenographische Untersuchungen an Schardinger-Dextrinen. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Ermittlung der Anzahl der Glucoseeinheiten in den einzelnen SCHARDINGER-Dextrinen wurden röntgenograph. Mol.-Gew.-Bestimmungen durchgeführt. Für die Berechnung dienten die Bruttoformel, die D., die Abmessungen der Elementar-



zelle sowie die möglichen Zähligkeiten der von den Schwerpunkten der Ringe besetzten Punktlagen als Grundlage. (Einzelheiten vgl. Original.) (Z. Naturforsch. 3b. 464—65. Nov./Dez. 1948. Heidelberg, Univ., Mineralog.-Petrograph. Inst.) HENKEL. 3400

Maurice-Marie Janot und Marcel Chaigneau, *Fluorozirkonate von Alkaloiden*. Analog den Fluorsilicaten (vgl. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. [1948], 982) werden durch Umsetzung von  $K_2ZrF_6$  mit lösl. Salzen der nachst. Alkaloide deren Fluorozirkonate dargestellt, die bis auf das Spartein-Salz (AB) der Zus.  $AB_2$  entsprechen. (A =  $H_2ZrF_6$ , B = Alkaloid). Die Zahl der Moll. Kristallwasser ist in Klammern angegeben; alle  $[\alpha]_D$ -Werte beziehen sich auf 5%ig. wss. Lösungen: *Chinin* (5),  $[\alpha]_D - 133^\circ$ ; *Chinin* (0),  $[\alpha]_D + 176^\circ$ ; *Cinchonin* (0),  $[\alpha]_D + 152^\circ$ ; *Cinchonidin* (5),  $[\alpha]_D - 103^\circ$ ; *Strychnin* (1),  $[\alpha]_D - 33^\circ$ ; *Brucin* (7),  $[\alpha]_D - 29^\circ$ ; *Morphin* (2),  $[\alpha]_D - 95^\circ$ ; *Kodein* (0),  $[\alpha]_D - 99^\circ$ ; *Thebain* (1),  $[\alpha]_D - 177^\circ$ ; *Corynanthin* (4),  $[\alpha]_D - 61^\circ$ ; *Corynanthein* (0),  $[\alpha]_D + 11^\circ$ ; *Sparteine* (0). — Der  $[\alpha]_D$ -Wert von Chinin- $H_2SiF_6$  (vgl. l. c.) wird zu  $-175^\circ$  berichtigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1402—03. 20/12. 1948.) Bort. 3500

Edward F. Rogers, Frank R. Koniuszy, John Shavel jr. und Karl Folkers, *Pflanzeninsekticide*. 1. Mitt. *Ryanodin*, ein neues Alkaloid aus *Ryania speciosa* Vahl. Aus Wurzeln u. Stammholz von *Ryania speciosa* Vahl. (Flacourtiaceae) wird durch Extraktion mit W. oder Chlf. ein starkinsekticides Alkaloid *Ryanodin* (1),  $C_{25}H_{35}O_4N$  oder  $C_{28}H_{37}O_4N$ , F. 219—220°,  $[\alpha]_D + 26^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH), isoliert. I ist ein in W., A., Aceton, Ae. u. Chlf. lösl., in Bzl. schwer lösl., in PÄe. unlösl. Neutralstoff, der keine Salze bildet u. mit den üblichen Alkaloidfällungsmitteln keine Ndd. liefert. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt I beständige blaue, mit konz. HNO<sub>3</sub> vergängliche purpurrote, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rote → grünbraune Farbreaktion. Es enthält 7 (oder 6) akt. H-Atome u. mindestens 3 C-CH<sub>3</sub>-Gruppen, aber keine OCH<sub>3</sub>-, NCH<sub>3</sub>- oder Acetylgruppen. Aus den Farbrkk. u. der Fichtenspanrk. der Dämpfe ist auf die Anwesenheit eines Pyrrolkerns zu schließen, wodurch der nichtbas. Charakter des N-Atoms erklärt werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3086—88. Sept. 1948. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Laborr.) Bort. 3500

G. R. Clemo, R. Raper und W. Short, *Synthese von l-Sparteine*. Angesichts der Synth. des dl-Sparteins durch LEONARD u. BEYLER (C. 1949. I. 695) wird mitgeteilt, daß sich l-Sparteine durch Red. von l-Oxysparteine mit LiAlH<sub>4</sub> darstellen läßt. (Nature [London] 162. 296. 21/8. 1948. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham, King's College.) Bort. 3500

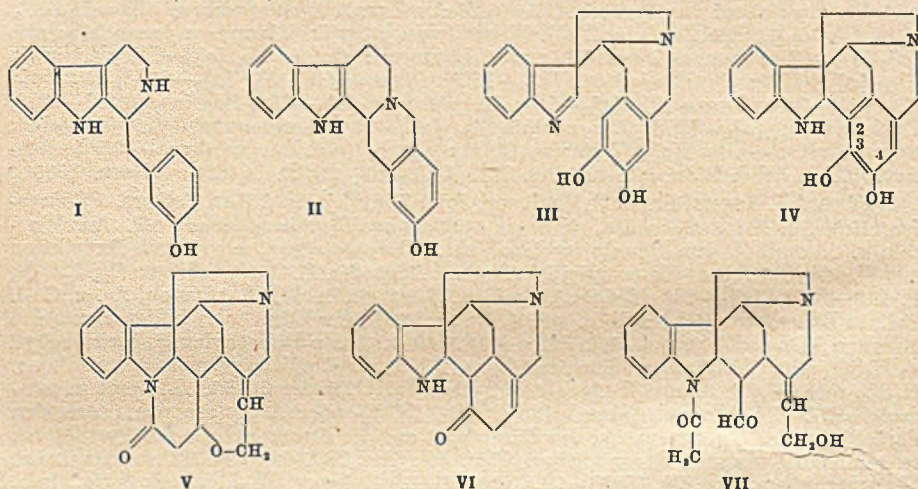
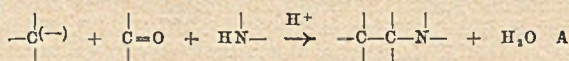
Léo Marion und Stuart W. Fenton, *Papilionaceen-Alkaloide*. 6. Mitt. *Lupinus pusillus* Pursh. (5. vgl. C. 1949. II. 1202.) Aus *Lupinus pusillus* Pursh. werden durch Extraktion mit CH<sub>3</sub>OH isoliert: *d-Sparteine* ( $[\alpha]_D + 16,6^\circ$  [absol. A.]; *Perchlorat*, F. 170—173°; *Dipikrat*, F. 208,5°), *Anagyrin* (Rhombinin, *Perchlorat*, F. 315° (Zers.); *Pikrat*, F. 253°), *l-Lupanin* (*Perchlorat*, F. 213°,  $[\alpha]_D - 40,1^\circ$  [W.] u. ein neues, dem Sparteine ähnliches Alkaloid *Pusillin* (1),  $C_{15}H_{23}N_2$ ,  $[\alpha]_D - 15,3^\circ$  (absol. A.), mit 1 NCH<sub>3</sub>-Gruppe; *Perchlorat*,  $C_{15}H_{23}N_2 \cdot HClO_4$ , F. 219,5°. *l-Jodmethylat*,  $C_{15}H_{23}N_2 \cdot CH_3J$ , F. 260°, liefert bei der Behandlung mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O I zurück. (Alle FF. kor.) (J. org. Chemistry 13. 780—81. Sept. 1948. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council, Div. of Chem.) Bort. 3500

Henry Gilman und H. Smith Broadbent, *2[-p-Oxyphenyl]-chininsäure*. Aus p-Anisidin u. p-Oxybenzaldehyd wird *N-[-p-Oxybenzyliden]-p-anisidin*, F. 214—215°, erhalten. Daraus entsteht mit Brenztraubensäure in Ggw. von A. 2-[-p-Oxyphenyl]-chininsäure,  $C_{17}H_{13}O_4N$ , gelblichrot, Zers. bei 305—310°, Ausbeute 47,2%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3963. Nov. 1948. Ames, Iowa, Iowa State Coll.) NOUVEL. 3500

R. B. Woodward, *Biogenese der Strychnos-Alkaloide*. Bezüglich der Biogenese des Yohimbin-Gerüsts wird die Kondensation von 3-Oxyphenylacetaldehyd (IX) (oder eines IX-Äquivalents) mit der  $\alpha$ -Stellung des Tryptamins nach dem Schema A zu I u. dessen Kondensation mit HCHO (bzw. HCHO-Äquivalent) nach dem gleichen Schema zu II angenommen (vgl. HAHN u. HANSEL, C. 1939. I. 670). Durch eine analoge Rk. von 3,4-Dioxyphenylacetaldehyd (Abbauprod. von 3,4-Dioxyphenylalanin) mit der  $\beta$ -Stellung des Tryptamins, die gleichfalls anionide Reaktivität besitzt, u. nachfolgende Umsetzung mit HCHO würde III entstehen, das durch Ringschluß zwischen der  $\alpha$ -Stellung des Indolenin-Kerns u. der anioniden 2-Stellung des Carboeyclus (eine Rk., die wegen der Äquivalenz von  $-CH=N-$  u.  $-CHO$  H<sub>2</sub>N- wiederum dem Schema A entspricht) in IV oder eine tautomere Verb. geringerer Spannung übergehen könnte. Die Erweiterung des 6gliedrigen Carboeyclus zu dem im Strychnin (V) vorliegenden 7gliedrigen Ätherring ist auf dem Wege über eine Aufspaltung zwischen den HO-tragenden C-Atomen 3 u. 4 denkbar. Durch Acetylierung am N<sub>2</sub>-Atom u. Kondensation der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Acetylrestes mit der OC(3)-Gruppe würde schließlich

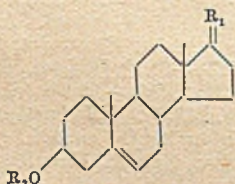


V gebildet werden. Bzgl. der Art u. Aufeinanderfolge der einzelnen Reaktionsstufen besteht selbstverständlich eine gewisse Variationsmöglichkeit. So könnte, ausgehend von IX, an Stelle von IV das Keton VI u. aus diesem (nach Acetylierung) durch Auf-



spaltung VII entstehen; VII würde in einer dem Schema A entsprechenden Rk. v. liefern. — Nachwort von Robert Robinson. (Nature [London] 162. 155—56. 24/7. 1948. Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) Borr. 3500

Robert H. Levin und J. L. Thompson, *Dimercaptole von Dehydroisoandrosteron*. Dehydroisoandrosteron (I) wurde mit Benzylmercaptan (II) in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> u. Na-Acetat zum Dibenzylmercaptol III kondensiert u. mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert (IV). Analog wurde I mit Thioglykolsäure (V) zum Dimercaptol VI kondensiert.



III R<sub>1</sub> = (SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = H

IV R<sub>1</sub> = (SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = COCH<sub>3</sub>,

VI R<sub>1</sub> = (SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = H

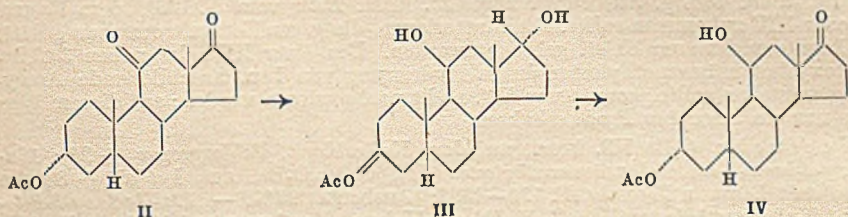
Versuche: *Dibenzylmercaptol des Dehydroisoandrosterons* (III), C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>OS<sub>2</sub>. Eine Mischung von ZnCl<sub>2</sub>, Na-Sulfat u. I wurde mit II versetzt, in Eis-W. gegossen u. mit Ae. extrahiert; aus Hexan, F. 184—186°; Ausbeute 65%. — *Dibenzylmercaptol des Dehydroisoandrosteronacetats* (IV), C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus III mit Acetanhydrid in Pyridin, aus Aceton + W. Nadeln, F. 150—152°. — VI, C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. V analog III, aus Essigester Nadeln, F. 177—179; Ausbeute 73%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3140 bis 3141. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp., Res. Div.) SCHORRE. 3700

Lewis Hastings Sarett, *Teilsynthese von Aetiocholen-(9)-ol-(3α)-on-(17)*. Durch starke katalyt. Red. von Actiocholanol-(3α)-dion-(11.17)-acetat (II) erhielt Vf. *Aetiocholantriol-(3α.11β.17α)acetat-(3)* (III), das mit tert. Al-Butylat in Aceton in *Aetiocholandiol-(3α-11β)-on-(17)-acetat-(3)* (IV) übergeht. Mit POCl<sub>3</sub> liefert III das Δ<sup>9</sup>-Deriv., das durch Verseifung *Aetiocholen-(9)-ol-(3α)-on-(17)* (I) ergibt.

Versuche (Alle FF. korr.): *Aetiocholantriol-(3α.11β.17α)-acetat-(3)* (III), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, durch Red. von II in Essigsäure mit Pt/H<sub>2</sub> 3 Stdn. unter Schütteln, Einengen im Vakuum zur Trockne u. Reinigung, aus A. u. Aceton + PAe., F. 198—200°. — *Aetiocholantriol-(3α.11β.17α)*, C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifen von III, aus Aceton u. Bzl. F. 205—206°. — *Aetiocholantriol-(3α.11β.17α)-diacetat-(3.17)*, C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>, durch Erhitzen von III in Pyridin u. Acetanhydrid (15 Min. auf dem Dampfbad) u. Zugabe von W., aus PAc. F. 161—162°. — *Aetiocholandiol-(3α.11β)-on-(17)-acetat-(3)* (IV), C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, durch Rückflußkochen von III in wasserfreiem Aceton, trockenem Bzl. u. Al-Isopropylat



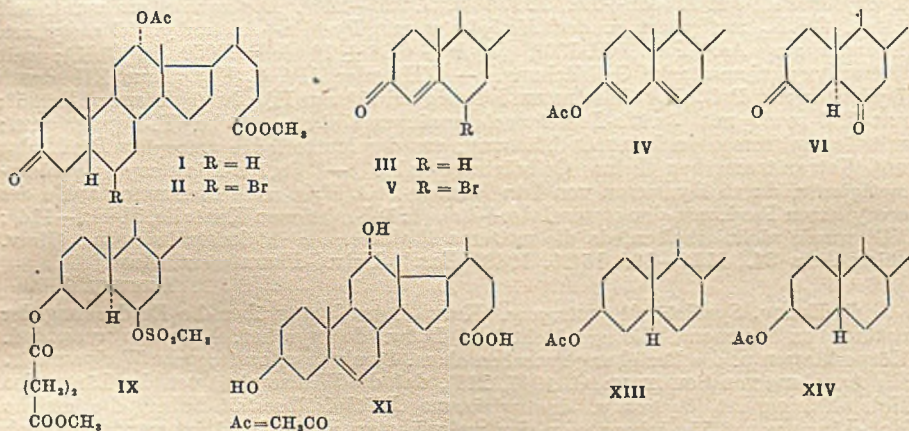
über Nacht, Reinigen u. Einengen, Lösen in Methanol u. Behandlung mit GIRARDS Reagenz u. Essigsäure. Nach 30 Min. Kochen am Rückfluß wird in Eiswasser u. Ac. gegossen, die wss. Schicht entfernt, mit 4nHCl angesäuert u. mit Ac. extrahiert, nach



Einengen der Rest mit Pyridin u. Acetanhydrid erhitzt. Nach Zugabe von W. Kristalle, die an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert werden, Eluierung mit Ae. u. Ae.+Chlf., aus Aceton u. Bzl. F. 237–238°. — *Aetiocholandiold-(3α-11β)-on-(17)*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifung von IV, aus Aceton F. 237,5–239°. — *Aetiocholen-(9)-ol-(3α)-on-(17) I*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. IV wird in Pyridin mit POCl<sub>3</sub> behandelt, über Nacht stehen gelassen, mit W. verd., mit Ae. extrahiert, eingeengt u. chromatographiert, die eluierte Fraktion (farbloses Öl) in Methanol gelöst, mit wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> behandelt, über Nacht stehen gelassen, konz. u. mit W. versetzt. Aus A. u. Ac. + PAe. F. 169–171°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 155,5° ± 2° (c ≈ 1,0 in Aceton). (J. biol. Chemistry 173. 185–87. März 1948. Rahway, N. J., Merck u. Co., Inc.)

SCHORRE. 3700

N. L. Wendler und T. Reichstein, 3β.12α-Dioxycholen-(5)-säure. Gallensäuren und verwandte Stoffe. 46. Mitt. (45. vgl. C. 1948. I. 468.) Vff. haben 3β.12α-Dioxycholen-(5)-säure (XI) ausgehend von 3-Keto-12α-acetoxycholan säuremethylester (I) dargestellt. Die Formulierung stützt sich auf den analogen Verlauf in früher untersuchten Fällen (JEANLOZ, PRINS u. v. EUW, Helv. chim. Acta 30. [1947.] 374). Konstitutionsbeweise für Zwischen- u. Endprodd. werden nicht, die spez. Drehung nur z. T. gegeben. — Der nach REICHSTEIN u. SORKIN (C. 1942. II. 2146) bereitete Ester I wurde bromiert u. der Bromester II mit Pyridin erhitzt. Der hierdurch erhaltene Keloester III lieferte mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid das Enolacetat IV, das mit N-Bromacetamid in das Bromketon V überging. Verkothen von V mit HCl in Methanol u. Nachacetamidierung des Rohprod. gab 12α-Acetoxy-3.6-diketoallocholansäuremethylester (VI) ohne Iso-



lierung der Zwischenprodd. IV u. V in 52%ig. Ausbeute. Hydrierung in 2 Stufen, zunächst mit sehr wenig, dann mit viel PtO<sub>2</sub> in Eisessig gab in guter Ausbeute den krist. Methylester C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, von dem Vff. annehmen, daß er in der Hauptsache aus 3β.6β-Dioxy-12α-acetoxyallocholansäuremethylester (VII) besteht. Erwärmen mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin lieferte das krist. Monosuccinat (VIII), dessen Methylierung mit Diazomethan den entsprechenden Methylester, der nicht krist. u. direkt mit Mesylchlorid in Pyridin in das krist. Mesylat IX übergeführt wurde. Erwärmen mit Pyridin



gab krist. X, das mit KOH zur freien  $3\beta$ . $12\alpha$ -Dioxycholen-(5)-säure (XI) verseift wurde. Die rohe Säure zeigt Doppelschmelzpunkt. Zur Charakterisierung wurde sie in das Methylsterdiacetat (XII) übergeführt. Bei der Hydrierung von XII mit PtO<sub>2</sub>-Eisessig entstand in ca. 15%ig. Ausbeute ein gesätt. krist. Ester vom F. 125°, dem Formel XIII oder XIV zukommen sollte. Die Mutterlauge, die gegen Tetranitromethan gesätt. war, konnte nicht zum Krist. gebracht werden. Der Ester XIV, der neben  $3\alpha$ . $12\alpha$ -Diacetoxycholansäuremethylster durch Hydrierung von I u. anschließende Acetylierung entstehen sollte, konnte von Vff. nicht nachgewiesen werden; auf diesem Weg wurde nur ein amorphes Prod. erhalten.

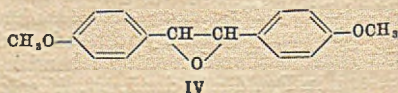
Versuche (Alle FF. kor., auf dem Koflerblock, Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ ):  $12\alpha$ -Acetoxy-4-brom-3-ketocholansäuremethylster (II), C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>5</sub>Br, aus I ( $[\alpha]_D + 83^\circ$  in Aceton) mit Brom in Eisessig, F. 130—132°; (Ausbeute) 97%. —  $12\alpha$ -Acetoxy-3-ketocholen-(4)-säuremethylster (III), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>, aus II durch Erwärmen auf 136° mit Pyridin im Vakuum (Einschmelzrohr), Prismen, F. 130—132°,  $[\alpha]_D + 114^\circ$  (in Aceton); 53%. —  $3.12\alpha$ -Diacetoxycholadien-(3.5)-säuremethylster (IV), aus III durch 5std. Kochen mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand wird in Aceton innerhalb von 10 Min. mit einer Lsg. von reinem N-Bromacetamid u. Na-Acetat-trihydrat in wss. Eisessig versetzt u. 1 1/2 Stdn. bei 18° stehen gelassen:  $12\alpha$ -Acetoxy-6-brom-3-ketocholen-(4)-säuremethylster (V), C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>Br, Probe aus Aceton+Ac. in wolligen Nadeln, F. 161°. —  $12\alpha$ -Acetoxy-3.6-diketoallocholansäuremethylster (VI), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>, durch Verseifen des rohen V in Methanol+HCl (4 Stdn. Rückfluß), Kochen des nach Aufarbeitung erhaltenen Rückstands mit wss. Eisessig, Behandeln mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ac., Acetylieren mit Pyridin+Acetanhydrid bei 18° (16 Stdn.) u. anschließend 3std. Kochen, aus Ae. Prismen, aus Aceton+Ac. F. 174—175°; 52% (bezogen auf III). —  $12\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ .6 $\beta$ -dioxyallocholansäuremethylster (VII), C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> aus VI durch Hydrieren mit PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in reinstem Eisessig bei Zimmertemperatur. Nach Aufnahme von etwas mehr als 1 Mol H<sub>2</sub> Zugabe von weiterem PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Aus Ae. Nadeln, F. 181 bis 182°. —  $12\alpha$ -Acetoxy-6 $\beta$ -oxy-3 $\beta$ -succinoxyallocholansäuremethylster (VIII), C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub>, aus VII samt den zugehörigen Mutterlauge durch 3std. Erwärmen mit Bernsteinsäureanhydrid u. Pyridin auf 100°, F. 128°. —  $12\alpha$ -Acetoxy-6 $\beta$ -mesyloxy-3 $\beta$ -succinoxyallocholansäuredimethylster (IX), C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>11</sub>, aus rohem VIII durch Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Ester in absol. Pyridin gelöst, bei 0° mit Mesylchlorid versetzt u. 18 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 5° stehen gelassen, aus Ae. grobe Prismen, F. 110°. —  $12\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ -succinoxycholen-(5)-säuredimethylster (X), C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>, aus IX durch 15std. Erhitzen auf 136° mit absol. Pyridin im Einschmelzrohr. Probe des rohen Neutralprod. aus Ae.+PAe. F. 110°. —  $3\beta$ . $12\alpha$ -Diacetoxycholen-(5)-säuremethylster (XII), C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, aus roher X durch 4std. Kochen mit methanol.-KOH; Dioxyssäure XI aus Aceton+Ac., F. 135° u. F. 220—240°. Die rohe Säure wurde mit äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> methyliert u. der Methylster mit Pyridin+Acetanhydrid acetyliert, Prismen aus Ac.+PAe., F. 130°,  $[\alpha]_D^{19} + 6.8^\circ \pm 1^\circ$  (c = 2,059 in Chlf.); mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung. — XIII oder XIV, C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>, aus XII durch Hydrieren mit PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in reinstem Eisessig bei 18°, aus PAe. bei 0° Prismen, F. 125°; mit XII sowie mit  $3\alpha$ . $12\alpha$ -Diacetoxycholansäuremethylster starke F.-Depression; mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung; aus der Mutterlauge amorphes Prod., das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gibt. —  $3\alpha$ . $12\alpha$ -Diacetoxycholansäuremethylster, durch Hydrieren von I in Eisessig-PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, nach Chromatographie des acetylierten Prod. mit den ersten PAe.+Bzl. (1:1)-Fraktionen Kristalle, F. 112—114°; XIV wurde nicht erhalten, da die weiteren Fraktionen nicht kristallisierten. (Helv. chim. Acta 31. 1713—19. 15/10. 1948. Basel, Univ., Pharmazent. Anst.)

HECKER. 3700

G. Henne, *Synthetische Oestrogene*. Kurze Betrachtung über die Entdeckung der natürlichen Hormone, die geschichtliche Entw. der synthet. Hormone verschied. Körperklassen u. die Beziehung zwischen chem. Struktur u. oestrogenen Wirksamkeit. Die Annahme von SCHUELER (C. 1947. 211), daß die Wirksamkeit von der Länge des Mol. abhängig ist (Oestron u. das wirksame Diäthylstilboestrol haben die gleiche Mol.-Länge von 8,55 Å) konnte in den aufgeführten Fällen bestätigt werden. Auch *trans-p*-Dioxyazobenzol u. das entsprechende Azomethin passen sich in dieses Schema ein. (Ind. chim. belge 13. 187—93. Nov./Dez. 1948. Löwen, Univ., Labor. de Chim. Org.)

GOLD. 3750

G. Henne und A. Bruylants, *Neue synthetische Oestrogene*. Zur Prüfung auf ihre oestrogene Wirksamkeit werden einige Derivv. in der Reihe des Diphenyläthans dargestellt:





Versuche: *Chlordesoxyanisoin* (I), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus *Anisoin* (II) in Bzl. mit SOCl<sub>2</sub> bei 50° (2 Stdn.), nach dem Einengen der benzol. Lsg. schwach gelbe Kristalle, aus Bzl. + Bzn. (1:3), F. 80–81°, neben in Bzl. schwer lösl. *Anisil* (III). *Di-[p-methoxy]stilbenoxyd* (IV), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus I in Bzl. mit Al-Isopropylat in Isopropanol bei 70–74° u. Abdampfen des Lösungsm., aus dem alkoh. Extrakt kleine Tafelchen, aus A. F. 141–142°. *Bromdesoxyanisoin* (V), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Br, aus I in Chlf. mit PBr<sub>3</sub> bei 50° (2 Stdn.), aus Bzl. + Bzn. (1:2) Nadeln, F. 103–104°; liefert bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig auf dem Wasserbad (4 Stdn.) III, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 130 bis 131°, Ausbeute 75%. *Hydroanisoin* (VI), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus II oder III mit Al-Isopropylat in Isopropanol (5 Stdn.), aus A. Tafelchen, F. 173–174°, Ausbeute 85%. — *1,2-Dibrom-1,2-di-[p-methoxyphenyl]-äthan* (VII), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus VI in Chlf. mit PBr<sub>3</sub> bei 50° (2 Stdn.) u. Abkühlen der Chlf.-Lsg., aus absol. Bzl. Tafelchen, die sich bei 178–179° zers. u. in den üblichen organ. Lösungsmm. wenig lösl. sind. — *1,2-Dichlor-1,2-di-[p-methoxyphenyl]-äthan*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, analog mit PCl<sub>3</sub>, zers. sich bei 183–184°. — *Diacetyldiäthylstilboestrol*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, durch Acetylieren von Diäthylstilboestrol (IX) mit Essigsäureanhydrid, aus A. F. 122–123°. *1,2-Dibrom-1,2-diäthyl-di-[p-acetoxyphenyl]äthan* (Xa), C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus dem Vorst. in CS<sub>2</sub> mit Brom, aus Aceton Tafelchen, die sich bei 155–156° unter Schwarzfärbung zersetzen. IX addiert unter diesen Bedingungen kein Brom. *1,2-Dichlor-1,2-diäthyl-di-[p-acetoxyphenyl]äthan* (Xb), C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, analog, aus CS<sub>2</sub> kleine Kristalle, die sich bei 155–156° zersetzen. — Die von J. Férin nach ALLEN-DOZSY ausgeführten Testverss. ergaben: II, IV, V, VII, VIII sind unwirksam; bei den übrigen nimmt die Wirksamkeit in der Reihenfolge III < VI < I < X (a oder b) zu. (Bull. Soc. chim. Belgique 57. 320–31. Sept. 1948. Löwen, Univ., Labor. für allg. Chemie u. Entbindungsanst.) Goldn. 3750

Gustav J. Martin, Souren Avakian und Jack Moss, *Untersuchungen über die Verdrängung von Pyridoxin*. Verschied. Analoge von Pyridoxin (I) werden nach bekannten Methoden dargestellt. *2-Methyl-3-oxy-4-oxymethylpyridin* u. *2-Aethyl-3-amino-4-aethoxymethyl-5-aminomethylpyridin* unterdrücken ebenso wie *Desoxyypyridoxin* die Vitamin-Wrkg. bei *Saccharomyces cerevisiae* G. M.

Versuche: *2-Oxy-3,5-bis-[dimethylaminomethyl]-toluol*, aus o-Kresol, 40%ig. wss. H<sub>2</sub>CO u. 33%ig. Dimethylamin unter Rühren bei 25–30° (1 Stde.) u. dann bei 90–95° (1,5 Stdn.), Kp.<sub>0,3</sub> 115–117°. — *2-Acetoxy-3,5-diacetoxymethyltoluol*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. mit Acetanhydrid, 2 Stdn. bei 90–95°, dann 1,5 Stdn. Rückfluß, Fl., Kp.<sub>0,3</sub> 158–159°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4997. — *4-Acetoxy-methyl-3-acetoxy-2-methylpyridin*, aus *4-Diäthylaminomethyl-3-oxy-2-methylpyridin* mit Acetanhydrid durch 3std. Kochen, Fl., Kp.<sub>0,3</sub> 135–136°. *Hydrochlorid*, F. 161–162°. — *2-Methyl-3-oxy-4-oxymethylpyridinhydrochlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N·HCl (I), aus vorst. mit 2nHCl durch 12std. Kochen, Kristalle aus A., F. 165–166°. — *2-Methyl-3-oxy-4-dimethylaminomethylpyridin*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus *2-Methyl-3-oxypyridin*, Dimethylamin u. Formaldehyd, durch 12std. Stehenlassen, Fl., Kp.<sub>0,5</sub> 75–76°. *Hydrochlorid*, F. 223–224°. — *1-Aethoxyhexandion-(2,4)*, aus Methyläthylketon u. Aethoxyessigsäureäthylester in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> durch 2std. Kochen in Ae., nach Reinigung über das Cu-Salz (Kristalle aus Methanol, F. 137–138°), Fl., Kp.<sub>13</sub> 93–95°. — *2-Aethyl-4-aethoxymethyl-5-cyanpyridin-(6)*, aus vorst. u. Cyanacetamid durch 12std. Stehenlassen in Ggw. von Piperidin, Kristalle aus A., F. 174 bis 175°. — *2-Aethyl-3-nitro-4-aethoxymethyl-5-cyanpyridin-(6)*, aus vorst. mit rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig in Ggw. von etwas Harnstoff bei 5–10°, dann für 0,5 Stdn. bei 25–30°, F. 127–128°. — *2-Aethyl-3-nitro-4-aethoxymethyl-5-cyan-6-chlorpyridin*, aus vorst. mit PCl<sub>5</sub> in sd. Chlorbenzol, F. 52–53°. — *2-Aethyl-3-amino-4-aethoxymethyl-5-cyan-6-chlorpyridin*, aus vorst. mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in A. unter Druck, Kristalle aus A., F. 121 bis 122°. — *2-Aethyl-3-amino-4-aethoxymethyl-5-aminomethylpyridindihydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>·2HCl (II), aus vorst. mit PtO<sub>2</sub> u. Pd-Kohle/H<sub>2</sub> in Eisessig-Na-Acetat unter Druck, Kristalle aus A. + Aceton, F. 214–215°. — *2-Aethyl-3-oxy-4,5-dibrommethylpyridindihydrobromid*, aus vorst. durch Diazotieren, Verkothen u. 0,5std. Erhitzen mit 48%ig. HBr, Kristalle aus Alkohol. — Einzelheiten der biol. Prüfungen von I u. II siehe Original. — (J. biol. Chemistry 174. 495–500. Juni 1948. Philadelphia, Nat. Drug Comp., Res. Labor.) K. FABER. 3800

E. Schauenstein, Inge Oehsenfeld-Lohr, Helga Puxkandl und Margaret Stampfer, *Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure*. 1. Mitt. Die Einw. verschied. Oxydationsmittel auf Ascorbinsäure (I), die zur Bldg. der Dehydro-I führt, wird absorptionsspektrograph. verfolgt, um einen Einblick in den Ablauf der biol. wichtigen Autoxydation der I zu erhalten. Die Oxydation wird nach 3 Verf. vorgenommen: 1. mit p-Benzochinon, 2. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 3. elektrochem. (Pt-Netzanode). Wahrscheinlich hat die reversibel oxydierte I Triketof orm u. damit die Formel HOCH<sub>2</sub>·CHOH·

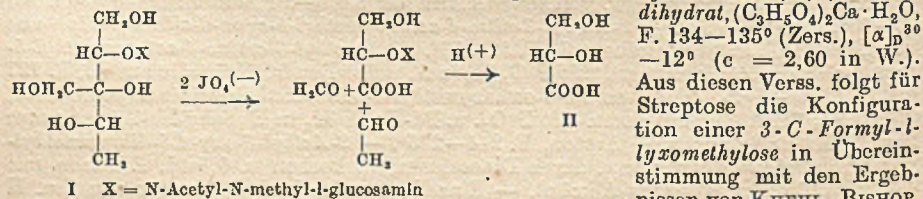


CH·CO·CO·CO. Diese Form der I hat sich auch im Tiervers. als biol. wirksam erwiesen. (Mh. Chem. 79. 487—98. Dez. 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chem.) FREE. 3800

Nelson R. Trenner und Rudolf P. Buhs, *Eine kristalline Form der Benzylpenicillinsäure*. Durch Extraktion einer NaCl-gesätt., auf pH 2—2,5 angesäuerten wss. Lsg. von *Na-Benzylpenicillinat*, das mit anderen Penicillinarten vermischt sein kann, wird in 60—70%ig. Ausbeute ein aus Diisopropyläther umkristallisierbares *Benzylpenicillindisopropylätherat* (I) erhalten, das durch biol. Test (1420 E/mg), Infrarot- u. UV-Absorptionsspekt., N-Äthylpiperidiniumsalztest, opt. Aktivität ( $[\alpha]_D^{23} + 241^\circ$  für  $c = 1,0$  in 0,1 mol. p<sub>H</sub> 7-Puffer), potentiometr. Titration u. Röntgen-Kristallanalyse gekennzeichnet wurde. I ist nicht hygroskop. u. unter n. Bedingungen völlig stabil, so daß es als Urstandard geeignet erscheint. In nicht wss. Lsg. ist es ziemlich instabil. Seine Darst. eignet sich zur Trennung von den anderen Homologen. — Mit Diäthylcellulosolve, 2-Methylfuran, Dihydropyran, Äthyl-tert.-butyläther, Dioxan u. Maltol wurden keine krist. Aetherate erhalten, so daß möglicherweise in (I) kein Oxoniumsalz vorliegt, sondern nur ein durch den Diisopropyläther als Kristallsolvens begünstigtes Gittersystem. — I, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S, erweicht bei 80°; bei 87° verdampft der Isopropyläther unter Hinterlassung eines porösen Glases. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2897—2900. Sept. 1948. Rahway, N. J., Merck u. Co.) GIBIAN. 3850

Frederick H. Carpenter, *Das Benzylpenicillinanhydrid*. Wie aus als Modell benutzter p-Nitrobenzoesäure oder Zimtsäure konnte aus *Benzylpenicillin* (I) oder dessen Triäthylammoniumsalz in Chlf. unter Pyridinzusatz mit SOCl<sub>2</sub> das entsprechende Anhydrid erhalten werden. Mit Alkoholen werden die entsprechenden Ester gebildet, mit Dimethylaminoäthanol entsteht aus I-Anhydrid ein bei pH 7 leicht hydrolysierender, als Hydrochlorid kristallisierender Ester. Bei pH 6,0 tritt Hydrolyse ein, so daß die beobachtbare biol. Aktivität auf das freie I zurückzuführen ist. — I-Anhydrid, C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>,  $[\alpha]_D^{22} + 175^\circ$  ( $c = 1,0$  in Chlf.), aus 1,8 Millimol Na-Benzylpenicillinat nach Überführung in 30 cm<sup>3</sup> Chlf. (A.-frei!) u. Zusatz von 1,35 Millimol SOCl<sub>2</sub> u. 11 Millimol Pyridin in 4,44 cm<sup>3</sup> Chlf., 5 Min. Stehenlassen, Zusatz von 145 cm<sup>3</sup> Chlf. u. Auswaschen mit 2 mol. Phosphatpuffer pH 1,6 u. pH 7,0, Trocknen durch Ausfrieren, Einengen im Vakuum unter O<sub>2</sub>-Ausschluß u. schließlich Fällen mit Hexan. — Einw. von Puffer pH 6 überführt in als *Triäthylammoniumsalz* kristallisierbares I. —  $\beta$ -*Dimethylaminoäthylesterhydrochlorid* des I, C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S·HCl, krist. aus A./Ac., F. 138—139° (Zers.),  $[\alpha]_D^{21} + 202^\circ$  ( $c = 1,1$  in A.), aus dem Anhydrid mit Dimethylaminoäthanol in Chlf., nach Waschen mit 2 mol. Phosphatpuffer pH 7, Extraktion mit wss. HCl bis zum pH 3,0, Gefriertrocknen u. Umkrist. aus Aceton/Aether. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2964—66. Sept. 1948. New York, Cornell Univ., Med. Coll.) GIBIAN. 3850

M. L. Wolfrom und C. W. DeWalt, *Die Konfiguration von Streptose*. Kristallisiertes *N-Acetyldihydroäthylthiostreptobiosaminid* (vgl. KUEHL, FLYNN, BRINK u. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2096) wurde mit wss. HgCl<sub>2</sub> umgesetzt u. das Reaktionsprod. mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> bei 95° u. 100 atü in 7 Stdn. hydriert zu *N-Acetyltetrahydrostreptobiosamin* (I), C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>10</sub>N·H<sub>2</sub>O, F. 78—80°,  $[\alpha]_D^{20} - 104^\circ$  ( $c = 0,838$  in W.). Daraus entstehen mit 2 Mol Perjodat u. durch anschließende saure Hydrolyse *N-Methyl-l-glucosamin*, 1 Mol H<sub>2</sub>CO, 1 Mol CH<sub>3</sub>CHO u. *l-Glycerinsäure* (II) (Ca-Salz-



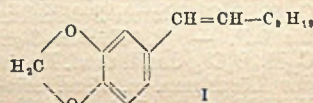
dihydrat, (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca·H<sub>2</sub>O, F. 134—135° (Zers.),  $[\alpha]_D^{30} - 12^\circ$  ( $c = 2,60$  in W.). Aus diesen Verss. folgt für Streptose die Konfiguration einer *3-C-Formyl-l-lyxomethylose* in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von KUEHL, BISHOP, FLYNN u. FOLKERS (C. 1949. II. 991). — (J. Amer. chem. Soc. 70. 3148—49. Sept. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.) K. FABER. 3850

M. L. Wolfrom und W. J. Polglase, *Abbau-Studien an Streptomycin*. Der Abbau von *Dihydrostreptomycin* mit Ba(OH)<sub>2</sub> unter den Bedingungen, die Streptidin in Streptamin umwandeln (vgl. PECK u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 776) führt zu einem amorphem BaCl<sub>2</sub>-haltigen, nicht antibiot. wirksamen Prod., das mit Acetanhydrid + Pyridin eine krist. Verb. gibt, die auf Grund ihrer Rkk. als *Dekaacetyldidequanyldihydrostreptomycin*, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub> (I), F. 261,5—262,5°,  $[\alpha]_D^{23} - 84^\circ$  ( $c = 1, \text{W.}$ ), bezeichnet wird. Methanolyse von I u. nachfolgende Reacetylierung

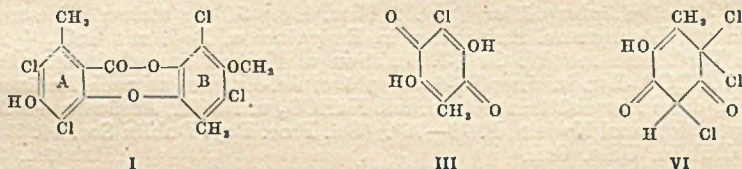


gibt *Hexaacetylstreptamin* (II), F. 341—345° u. *Methylpentaacetyl-dihydro- $\alpha$ -l-streptobiosamid* (III), F. u. Misch-F. 194—195°,  $[\alpha]_D^{23}$ —120° (c = 0,5, Chlf.). Durch partielle Deacetylierung von I, II u. III mit 0,05nNaOH-W.-Dioxanlsgg. werden wss. Lsgg. von *N.N.N-Tetraacetyldidequanyldihydrostreptomycin* (IV), *N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-Diacetylstreptamin* u. *N-Acetyldihydro- $\alpha$ -l-streptobiosaminid* gewonnen. Bei der Oxydation dieser Lsgg. mit gepufferter Perjodat-Lsg. bei pH 4,9 u. 20° ergibt sich, daß IV eine  $\alpha$ -Glykolgruppierung enthält, die ihren Sitz im Streptaminteil hat. Daraus folgt die Richtigkeit der von FOLKERS u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1234) behaupteten Verknüpfung von Streptobiosamin mit dem C<sub>4</sub> von Streptidin. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2835—36. Aug. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.) K. FABER. 3850

V. G. Gokhale, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide, *Chemische Untersuchung der Früchte von Piper Longum L. (Familie der Piperaceen)*. 250 g des Ac.-Extrakts aus 5 kg getrockneter Früchte des langen Pfeffers (Pimpli) enthalten 12,5 g eines mit Wasserdampf flüchtigen Öles (Kp. 260—280°) u. einen nicht flüchtigen Anteil, der mit Pae. in 30 g krist. *Piperin* (aus A. F. 129—130°) u. eine in Pae. lösl. Fraktion (100 g) getrennt werden kann. Letztere ergab bei der Dest. *Palmitinsäure* vom F. 61°, *Tetrahydropiperinsäure* vom F. 100—101°, *Tetrahydropiperinsäurepiperidid* vom Kp.<sub>12</sub> 245—250° u. *Undecylenyl-3,4-methylenedioxybenzol* (I), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 38°, als neutralen Bestandteil. I lieferte bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in sd. Aceton als mit Wasserdampf flüchtiges Oxydationsprod. *Caprinsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>710</sub> 269—270°, *Anilid*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON, F. 67°, u. *Piperonylsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, F. 132—133°, als Rückstand. Der Vers., I aus Methylenedioxybenzol u. Undecylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> darzustellen, verlief ergebnislos. Dagegen konnte aus n-Decylmagnesiumjodid u. Piperonal ein Alkohol erhalten werden, der beim Dehydratisieren mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>I vom F. 35—36° liefert. Aus dem Vgl. der beiden Prodd. konnte geschlossen werden, daß die C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>-Seitenkette des natürlichen I verzweigt sein muß. Das Vorliegen einer weiteren leicht polymerisierenden Säure im Ac.-Extrakt konnte wahrscheinlich gemacht werden. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5, Sect. A. 47—52. März 1948. Poona, Sir Parashurambhau Coll., Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.) GOLD. 3900



Thomas J. Nolan, Joseph Algar, Eugene P. McCann, William A. Manahan und Niall Nolan, *Die chemischen Bestandteile von in Irland gefundenen Flechten. Buellia canescens*. 3. Mitt. *Die Konstitution des Diploicins*. (2. vgl. C. 1937. I. 365.) Vff. weisen nach, daß dem aus *Buellia canescens* isolierten *Diploicin* die Struktur I zukommt. Die Stellung der Substituenten im Ring B läßt sich wie folgt beweisen: I gibt



beim Erhitzen mit HBr in Essigsäure unter Spaltung der Lactonbrücke u. gleichzeitiger Decarboxylierung sowie Entmethylierung *2,4,3',5'-Tetrachlor-3,2',4'-trioxy-5,6'-dimethyldiphenyläther* (II), dessen Behandlung mit methylalkoh. Pottasche unter O<sub>2</sub>-Einleiten ein *Monochlordioxytoluchinon* (III) ergibt, dessen Identität durch Synth. der drei in Frage kommenden *Dichlortrioxytoluole* u. deren Oxydation erbracht wird.

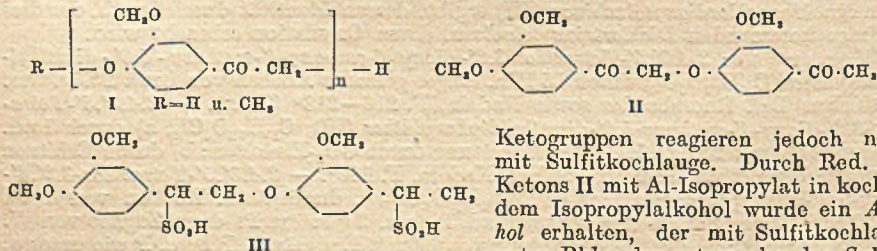
Versuche: *2,4,3',5'-Tetrachlor-3,2'-dioxy-6-carboxy-4'-methoxy-5,6'-dimethyldiphenyläther*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, durch 15 Min. langes gelindes Kochen von I mit 2%ig. wss. NaOH, aus Bzl. Rhomboeder sowie Nadeln, F. 216—218° (Zers.). — *2,4,3',5'-Tetrachlor-3,2'-dioxy-4'-methoxy-5,6'-dimethyldiphenyläther* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, a) durch 1std. Kochen von I mit 2%ig. NaOH, Aufarbeitung durch CO<sub>2</sub>-Einleiten; b) durch Erhitzen der vorst. Verb. über ihren F., aus Bzl. Nadeln, F. 186°. — *2,4,3',5'-Tetrachlor-3,2',4'-trioxy-5,6'-dimethyldiphenyläther* (II), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, a. durch 8std. Kochen von 1 g I mit 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure, 16 cm<sup>3</sup> konstant sd. HBr u. 2 g rotem P, dann Zugabe von W. u. etwas NaHSO<sub>3</sub>; b. durch Behandlung von IV mit Essigsäure, HBr u. P wie unter a, aus A. u. Bzl. sechseckige Kristalle, F. 235°. — *Monochlordioxytoluchinon* (III), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl, durch Erwärmen (3 Stdn.) von II mit 5%ig. methylalkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 60° unter Durchleiten von O<sub>2</sub>; das beim Stehen ausfallende K-Salz wird in W. aufgenommen, Ae.-Extraktion nach HCl-Zugabe, aus Essigester + viel Chlf. granatfarbene, hexagonale Kristalle, F. 264° (Zers.; Sintern u. Schwarzwerden ab 230°); Violett-färbung mit 1%ig. wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. — *4-Chlor-2,3,5,6-tetraoxytoluol*, durch Stehen-



lassen einer mit SO<sub>2</sub> gesätt. wss. Suspension von III, Ac.-Extraktion, F. 183°. *Tetraacetat* (V), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>Cl, durch Einw. von Acetanhydrid in Ggw. von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Bzl. + Ligroin Prismen, F. 219°. — *Ketochlorid* VI, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> · 1½ H<sub>2</sub>O (vgl. HENNRICH u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 1427 sowie bzgl. der Struktur ZINCKE u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 417. [1918.] 236). Zu einer gekühlten Mischung von Essigsäure + konz. HCl wird 2-Aminoocrin gegeben u. Cl<sub>2</sub> bis zur Sättigung eingeleitet, Wasserzugabe nach Absaugen des überschüssigen Cl<sub>2</sub>, aus Bzl. bei Zugabe von ganz wenig W. Nadeln, F. 96–98°. — 2,4-Dichlor-3,5,6-trioxytoluol (VII), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Zu einer Lsg. von VI in Essigsäure wird langsam in konz. HCl gelöstes SnCl<sub>4</sub> gegeben, aus Bzl. blaß rosabraune Nadeln, F. 168–172°. — VII liefert bei Behandlung mit methylalkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Durchleiten von O<sub>2</sub> bei 40–50° III, das nach Red. u. Acetylierung V ergibt. — 3,4,5-Trioxytoluol. Der durch Red. nach ROSENMUND aus Galloylchloridtrimethyläther erhaltene Gallusaldehydtrimethyläther wird mit Hydrazin in 3,4,5-Trimethoxytoluol übergeführt u. dieses mit Essigsäure + HBr o-methyliert, braune Nadeln, F. 119°. — 2,6-Dichlor-3,4,5-trioxytoluol (VIII), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Einw. von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf die vorst. Verb. in trockenem Ae., aus Bzl. rötlich-weiße Kristalle, F. 170–180°; kirschrote Färbung mit 1%ig. wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. — 2,3-Dichlor-4,5,6-trioxytoluol (IX), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Chlorieren von 2,3,4-Trioxytoluol analog VIII, aus Bzl. schwach rosa Platten, F. 120° (Zers.); Gelbfärbung mit 1%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. — Bei der Einw. von methylalkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. O<sub>2</sub> auf VIII u. IX konnten keine chinonartigen Prodd. isoliert werden. — 2,4,3',5'-Tetrachlor-3,2'-dioxy-6-carbomethoxy-4'-methoxy-5,6'-dimethyldiphenyläther (X), (vgl. 2. Mitt. 1. c.). — 2,4,3',5'-Tetrachlor-3,2'-diäthoxy-4'-methoxy-6-carbomethoxy-5,6'-dimethyldiphenyläther, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, durch Behandlung von X mit Diazoäthan, aus Methanol Kristalle, F. 94 bis 95°. — [2,4-Dichlor-3-oxy-5-methyl-phenylester der 4,6-Dichlororsellensäure (XI), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, durch 6std. Kochen von I mit AlCl<sub>3</sub> in möglichst wenig Bzl., Abdekantieren des Lösungsm. u. Zers. mit Eis + HCl, Ac.-Extraktion, Ausschütteln des Ae. mit NaHCO<sub>3</sub> u. Ansäuern, aus Bzl. blaßgelbe Prismen, F. 206°. *Triacetat*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>, aus Bzl. + Ligroin Prismen, F. 175–175°. *Trimethyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, durch Einw. von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol Prismen, F. 184°. — Einw. von 5%ig. methylalkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. O<sub>2</sub> auf XI ergibt das *Toluchinon* III, das in V übergeführt wird, sowie 4,6-Dichlororsellensäuremethylester (XII), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, F. 115–117°. *Diacetat*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, aus wss. A. Prismen, F. 93°. XII bildet sich auch bei der Einw. von in CCl<sub>4</sub> gelöstem Cl<sub>2</sub> auf in Chlf. gelöstes XI u. anschließender Red. mit SnCl<sub>2</sub> + HCl in Essigsäure. — 4,6-Dichlororsellensäuremethylester-5-monomethyläther, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Eine Lsg. von Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> wird mit in Chlf. gelöstem 2,4,3',5'-Tetrachlor-2'-oxy-6-carbomethoxy-3,4'-dimethoxy-5,6'-dimethyldiphenyläther (vgl. 2. Mitt. 1. c.) 5 Tage stehen gelassen, nach Abdampfen der Lösungsm. Aufnehmen in Essigsäure u. Red. mit SnCl<sub>2</sub> + 20%ig. HCl, nach Verdünnen mit W. Chlf.-Extraktion u. Kochen des erhaltenen Öles mit methylalkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre, Ac.-Extraktion nach Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann Ausschütteln des Ae. mit NaHCO<sub>3</sub> u. NaOH, Ansäuern der NaOH-Lsg., aus wss. Methanol Nadeln, F. 78–79°. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24. 319–34. 6/9. 1948. Dublin, Univ. Coll.)

HENKEL 3900

Holger Erdtman und Bengt Leopold, *Aromatische Keto- und Oxypolyäther als Ligninmodelle*. 1. Mitt. Die von Vif. synthetisierten Äther nebenst. Formel I mit n = 2 bis 4 geben zwar wie Lignin bei der Oxydation mit Nitrobenzol u. Alkali Vanillin, ihre



Ketogruppen reagieren jedoch nicht mit Sulfitkochlauge. Durch Red. des Ketons II mit Al-Isopropylat in kochendem Isopropylalkohol wurde ein Alkohol erhalten, der mit Sulfitkochlauge unter Bldg. der entsprechenden Sulfonsäure III reagierte, die als Ba-Salz isoliert u. analysiert wurde. (Acta chem. scand. 2. 535–37. 1948. Stockholm, TH. Org.-Chem. Inst.)

GROHN 3900

E. Adler und L. Ellmer, *Coniferylaldehydgruppen im Holz und in isolierten Ligninpräparaten*. Aus Hadromal (durch Extrahieren von entharztem Holz mittels SnCl<sub>2</sub>-Lsg. bei 70° hergestellt) u. Phloroglucin-HCl oder p-Aminobenzoesäure erzeugte Farbstoffe



haben die gleichen Absorptionskurven wie die entsprechenden Farbstoffe aus Coniferylaldehyd (I). Aus Hadromal ließ sich über die Hydrazone I (0,02% des Holzes) neben Vanillin (0,05% des Holzes) abtrennen. Nach einer noch zu beschreibenden Meth. haben Vff. den wirklichen Geh. des Holzes an gebundenem I auf 0,5–0,75% geschätzt u. für das Lignin (II) des Fichtenholzes eine I-Gruppe auf 40–60 Phenylpropangruppen errechnet. Spektrophotometr. ermittelten Vff. im mittels A. extrahierbaren nativen II eine I-Gruppe auf je 40 Methoxygruppen, in Ligninsulfonsäuren aus dialysierter Hartkochungsablage eine I-Gruppe auf 50 Methoxygruppen. Der Carbonylgruppengeh. beträgt im nativen II eine auf je 8, in den Ligninsulfonsäuren eine auf je 10 Methoxygruppen. — Vff. sehen in diesen Ergebnissen eine Stütze für die zuerst von Klason ausgesprochene Hypothese, wonach II aus I-Resten aufgebaut sei. (Acta chem. scand. 2. 839–40. 1948. Stockholm, Schwedisches Inst. für Holzfor-schung, Holzchem.-Abt.)

GROHN. 3900

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

J. W. Breitenbach und H. P. Frank, *Über die Entropie begrenzter Quellungen*. Die Aufspaltung der Verdünnungsentropie von Quellungen in einen Mischungsanteil u. einen Netzanteil erlaubt einen Vergleich des letzteren mit rechner. nach der statist. Theorie der hochpolymeren Mol.-Ketten erhaltenen Werten. Nach KUHN läßt sich die Entropie eines einseitig elast. deformierten Polymeren berechnen u. aus ihrer Änderung eine Gleichung für den Elastizitätsmodul E ableiten. Für den Netzanteil der VE gilt: ( $\gamma$  = Verformung)  $\Delta S_N = -E \cdot V_1/3 T(1-\gamma)$ . Von mit p-Divinylbenzol vernetzten Polystyrolen, die in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gequollen sind, werden mit einem umgebauten HÖPFLER-Konsistometer die Werte von E ermittelt nach:  $E \equiv l_0 K/\Delta l q_0$  ( $l_0$  = ursprüngliche Länge des Probekörpers,  $\Delta l$  die Verformung, K die wirksame Kraft,  $q_0$  Querschnitt der Probe). Es wird gezeigt, daß E bei konstantem Vernetzergeh. prakt. un-abhängig vom Quellungsgrad ist. Aus der Beziehung von E zur Netzkettenlänge er-rechnet sich für letztere ein höherer Wert als nach der STAUDINGERSCHEN Theorie, die als unvollständig angesehen wird u. durch Änderungen von FLORY, die den Einfl. inakt. Kettenteile, von Kettenverschlingungen u. freien Kettenenden berücksichtigt, verbessert wird. (Mh. Chem. 79. 554–63. Dez. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

FREE. 4000

R. S. Jessup, *Reaktionswärme und freie Energie der Polymerisation von Äthylen*. Die Rk.-Wärme H u. die freie Energie F der Polymerisation von gasförmigem Äthylen zu gasförmigem linearem Polyäthylen wird aus thermochem. u. thermodynam. Daten berechnet. Es ergibt sich für n-merer Moleküle: H = 19,592 – 22,348 n kcal; F = 8,507 – 12,186 n kcal. Aus dem vorläufigen Wert der Verbrennungswärme an festem Polyäthylen (–311,8 kcal/Grundmol.) wird die Polymerisationswärme gasförmiges Äthylen – festes Polyäthylen zu –25,4 kcal/Grundmol. berechnet. Ferner werden die Gleichgew.-Konz. von Äthylen u. allen seinen Polymeren bei verschied. Temp. für den ideal. Gaszustand bei 1 Atmosphäre graph. u. tabellar. mitgeteilt. (J. chem. Physics 16. 661–64. Juli 1948. Washington, D. C., National Bureau of Standards.)

W. BROSER. 4010

F. Leonard, W. P. Hohenstein und E. Merz, *Die Geschwindigkeitskonstanten der Mischpolymerisation des Systems 2.5-Dichlorstyrol – Acrylsäuremethylester*. 2.5-Dichlorstyrol(I) – Acrylsäuremethylester(II)-Gemische wechselnder Zus. werden bei 70° polymerisiert; im umgefällten Polymeren wird mittels einer Chlorbest. sein Geh. an beiden Grundmoll. festgestellt. Dieser ergibt, gegen die ursprüngliche Zus. der Rk.-Mischung aufgetragen, eine nach unten durchgebogene Kurve, aus der nach ALFREY, MAYO u. WALL (J. polymer. Sci. 1. [1946.] 581) die Geschwindigkeitskonstante der Mischpolymerisation berechnet werden. Es ergibt sich, daß das I-Monomere 4mal schneller als das II-Monomere mit I-Radikalen u. das II-Monomere 0,15mal schneller als das I-Monomere mit II-Radikalen reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1283–84. März 1948. Brooklyn, N. J., Polytechn. Inst.)

W. BROSER. 4010

Waldemar Broser, *Die potentiometrische Titration. Eine neue Methode zur Bestimmung der Molekülgröße von Polyamiden*. Es wird eine neue Meth. zur Best. der Mol.-Größe von Polyamiden beschrieben. Hierzu werden zunächst, ausgehend von deren chem. Konst. u. Kolloidstruktur, die elektrochem. Eigg. ihrer Lsgg. behandelt. Es ergibt sich, daß die Polyamidlöser Fl. sind, die elektrolyt. in Proton u. Mol.-Rest dissoziieren u. W. gegenüber sauer reagieren. In diesen Lösungsm. verhalten sich die Amidgruppen wie schwache, die endständigen Aminogruppen wie starke Basen, so daß durch titrimetr. Ermittlung letzterer die Mol.-Größe des Polyamidmol. bestimmt werden kann. Hierzu dient als Titrationsflüssigkeit ein Gemisch aus 80% m-Kresol u. 20% Eisessig, als Titriersäure n/10 HClO<sub>4</sub> in Eisessig u. als Indikator-elektrode eine



Glaselektrode. Das Verf. wird an Mischungen aus  $\epsilon$ -Aminocapronsäure u. Caprolactam u. an einer Reihe von Polyamiden wachsenden Mol.-Gew. geprüft, wobei sich Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Theorie ergibt. Mit der angegebenen Arbeitsweise können Mol.-Gew.-Bestimmungen bis zum Polymerisationsgrad 50 durchgeführt werden. Durch Verfeinerung der Meßmethodik kann diese Grenze bis zu einem Polymerisationsgrad von 80 heraufgeschoben werden. Ferner wird darauf hingewiesen, daß aus den Messungen die Diazoziationskonstante der Amidgruppen erhalten werden kann, deren Kenntnis für das Verständnis der Kolloidstruktur der Polyamide von Bedeutung ist. (Makromolekulare Chem. 2. 248—66. Okt. 1948. Berlin.)

W. BROSER. 4010

L. R. G. Treloar, *Spannungen und Doppelbrechung in Kautschuk, der einer allgemeinen homogenen Zugspannung ausgesetzt war.* (Vgl. C. 1948. I. 31.) Untersucht werden die Spannungen u. die Doppelbrechung in einem homogen gedehnten, vulkanisierten Kautschuk, u. zwar in trockenem Zustand sowie gequollen in Paraffin. Das quadrat. Kautschukblättchen wurde in zwei zueinander senkrechten Richtungen derart gedehnt, daß die Spannung homogen war, während die zwei Hauptdehnungsverhältnisse  $\lambda_1$  u.  $\lambda_2$  in der Ebene des Blättchens unabhängig voneinander durch zwei zusätzliche Kräfte variiert werden konnten. Gefunden wurde, daß die Doppelbrechung, wie nach der mol. Netzwerktheorie vorauszusehen war, proportional dem Unterschied der Quadrate der Hauptausdehnungsverhältnisse u. ferner proportional den Hauptspannungen im Blättchen sich änderte. Eine Unters. der Spannungen zeigte, daß sie nicht genau durch die aus der Netzwerktheorie hergeleiteten Gleichungen dargestellt werden können. Eine bessere Annäherung ergab die allg. Theorie von MOONEY (J. appl. Physics 11. [1940.] 582), deren einfache Form eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen an dem gequollenen Kautschuk ergab. Für den trockenen Kautschuk ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nicht so gut, jedoch immer noch besser als unter Zugrundelegung der Netzwerktheorie. (Proc. physic. Soc. 60. 135—44. 1/2. 1948. British Rubber Producers' Res. Association.)

GOTTFRIED. 4030

E. J. Hart und M. S. Matheson, *Die Quantenausbeute bei der Oxydation von Heveagummi und GR-S.* Die Quantenausbeute der Photooxydation von gereinigtem Heveagummi (I) u. GR-S (II) (Mischpolymerisat aus 75% Butadien u. 25% Styrol) im Wellenlängenbereich von 2537—17400 Å wurden bei Raumtemp. u. 1 at O<sub>2</sub>-Druck bestimmt. Zu Beginn der Bestrahlung ist die Quantenausbeute für  $I < 1$ , beim Fortschreiten der Photooxydation übersteigt sie bei 2537 u. 3130 Å den Wert 1. Die geringe Quantenausbeute läßt vermuten, daß zu Beginn keine Kettenrk. vorliegt, sondern daß die lichtangeregte Kautschukgruppe mit O<sub>2</sub> eine relativ beständige Zwischenverbindung bildet, die nicht unmittelbar unter Auslösung einer Kettenrk. zerfällt. Die Quantenausbeute bei II war stets geringer als bei I, daher bildet sich auch bei II zunächst eine entsprechende Zwischenverbindung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 784—91. Febr. 1948. Passaic, N. J., US. Rubber Co.)

W. BROSER. 4030

P. A. McGee, W. F. Fowler jr., C. C. Unruh und W. O. Kenyon, *Untersuchung der Eigenschaften von durch Stickstoffdioxyd oxydierter Cellulose.* 6. Mitt. *Die Einwirkung von Alkali auf Celluronsäuren.* (5. Mitt. vgl. C. 1948. II. 70.) Frühere Unters. über die Einw. von NO<sub>2</sub> auf Cellulose zeigten, daß die entstehenden Celluronsäuren alkalilösl. sind, wenn der COOH-Geh. genügend groß ist. Vff. versuchten systemat., CO-Gruppen, die schon früher als Ursache des alkal. Abbaus der Celluronsäuren angesehen wurden, durch direkte chem. Methoden zu bestimmen. Sie fanden quantitative Werte für den Abbau mit Alkali. Eine 16 Stdn. lang mit NO<sub>2</sub> oxydierte Celluronsäure enthielt 1,7% CO-Gruppen, ca. 1 CO auf je 10 Glucoseeinheiten. Potentiometr. Titration zeigte, daß Celluronsäuren in alkal. Lsg. unter Säurebildg. abgebaut werden. Mit steigender Oxydationsdauer steigt der Alkaliverbrauch der Celluronsäuren, während der N-Geh. sinkt. Die in einer konstanten Rk.-Zeit gebildete Säure scheint direkt vom CO-Gruppengh. abhängig zu sein u. ist eine exponentielle Funktion der Alkalikonzentration. Die Alkalilabilität der Celluronsäuren wird durch die CO-Gruppen hervorgerufen, die in Alkali enolisieren. Die Uronsäureeinheiten werden leicht gespalten u. die abgespaltenen Gruppen u. niedrigeren Polyuronsäurefragmente erleiden weitere Spaltung in red. u. saure Fragmente. Es tritt eine ausgedehnte Spaltung der Kette entlang ein. (Tabellen s. Original.) (J. Amer. chem. Soc. 70. 2700—05. Aug. 1948. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.)

AMELUNG. 4050

Birger Carlqvist, *Hydrolyse von Glykogen mit Salzsäure.* VI. berichtet über die Hydrolyse von Glykogen, Maltose, Stärke u. Dextran mit HCl. Die Rk. wurde durch jodometr. Titration verfolgt u. die opt. Drehungen gemessen. Die k-Werte stiegen zu



Beginn der Hydrolyse bei Glykogen schneller als bei Stärke, bei Dextran stiegen die k-Werte beständig u. bei Maltose waren sie nahezu konstant. Gärverss. mit Bäckerhefe zeigten, daß Glucose viel schneller vergoren wird als Maltose. Aus den Ergebnissen dieser Verss. werden Rückschlüsse auf die Struktur gezogen. (Tabellen s. Original.) (Acta chem. scand. 2. 759—69. 1948. Stockholm, Schweden, Univ., Inst. für organ. Chem. u. Biochem.) AMELUNG. 4050

Harry S. Owens, Jackson C. Miers and W. Dayton Maclay, *Molekulargewichtsverteilung von Pektinpropionaten*. Eine Reihe verschied. Pektine wurde zu den Propionaten verestert u. die Ester wurden fraktioniert. Die Mol.-Gewichte der einzelnen Fraktionen wurden bestimmt, wobei sich herausstellte, daß das viscosimetr. Mol.-Gewicht mit dem Gewichtsdurchschnitts-Mol.-Gewicht ident. ist. Deshalb kann die Mol.-Gewichtsverteilung durch direkten Vgl. des osmot. mit dem viscosimetr. Mol.-Gew. der unfraktionierten Proben ermittelt werden. — Die ermittelte Mol.-Gew.-Verteilung folgt einer GAUSS'schen u. nicht der logarith. Verteilung nach LANSING u. KRAEMER. Aus dem viscosimetr. Verh. folgt nach СИМОН, daß die Kette verhältnismäßig steif ist. (J. Colloid Sci. 3. 277—91. Aug. 1948. Albany, Calif, Werke Regional Res. Labor.) W. BROSER. 4050

G. Champetier, *Les molécules géantes et leurs applications*. Paris: Albin Michel, 1948. (464 S. m. 86 Abb.). W. Gaade, *Beginselen der Organisch-Chemische nomenclatuur*. Uitvoerig commentaar op de officiële regels. Tekstvoorbeelden: Oefenvoorbeelden; New York — Amsterdam — London — Brüssel: Elsevier Publishing Company, Inc. 1948. (XII+224 S.) f 4,90.

Ira D. Garard, *An Introduction to organic Chemistry*. 3rd ed. New York City: John Wiley & Sons, Inc. 1948. (XI+396 S. m. 16 Abb.) \$ 3,50.

Ludwig Gattermann und Heinrich Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*. 33. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1948. (414 S.) DM 18,—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Hermann Weyland, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Pflanze durch chemische Substanzen und ihre Bedeutung für die Beurteilung gewisser medizinischer Fragen*. An jungen Zwiebelwurzeln, Vorkeimen eines Farnes, Blütenständen des Schnittlauchs u. an einer Schaumkrautart wird der Einfl. von Nährlegg. mit Zusatz folgender Stoffe studiert: verschied. Aminosäuren, Tri- u. Tetrapeptide; Aneurin, Lactoflavin, Ascorbinsäure, p-Aminobenzoensäure, Nicotinsäureamid; Brenztraubensäure,  $\beta$ -Indolylsigsäure; Penicillin; Miracil = Diäthylaminoäthanolaminmethylthioanthron (I). Alle diese Stoffe wirken mehr oder weniger mitosehemmend, ganz bes. I. Carcinogene (Benzpyren u. o-Aminoazotoluol) u. östrogene Substanzen (Östron u. Cyren B) beschleunigen im Gegensatz dazu den Kernteilungsrhythmus. — Bei den aus den Samen der behandelten P-Generation gezogenen (unbehandelten) F<sub>1</sub>-, F<sub>2</sub>- u. F<sub>3</sub>-Generationen zeigen sich Degenerationserscheinungen verschied. Art, die beweisen, daß die in der P-Generation durch chem. Reize erzeugten Veränderungen irgendwie vererblich sind, u. zwar handelt es sich nicht (nur) um Genmutationen, sondern (z. T.) um erbliche Veränderungen des Plasmons. Vf. diskutiert diese Befunde unter Übertragung auf medizin. Probleme (Resistenzhöhung pathogener Mikroorganismen; Entstehung maligner Tumoren, mögliche Veränderungen des Erbgutes durch Chemotherapie). (Z. Krebsforsch. 56. 148—64. 1948. Köln, Univ., Botan. Inst., u. Bayer/Elberfeld.) SCHLOTTMANN. 4130

SCHLOTTMANN. 4130

Reinhard W. Kaplan, *Auslösung von Mutationen durch sichtbares Licht im vitalgefärbten Bacterium prodigiosum*. (Vgl. C. 1949. II. 324.) Verss. mit *Bacterium prodigiosum* zeigt die Auslösung von Mutationen durch sichtbares Licht bei Vitalfärbung mit Erythrosin. Nach Anfärbung stieg die Mutationsrate mit der Einstrahlung an, in ungefärbten Suspensionen nicht. Der Anstieg war stärker, als es einer Eintrefferkurve entspricht. Die Verss. zeigten ferner den Einfl. der Temp. während der Anfärbungszeit. (Naturwiss. 35. 127. 1948. Voldagsen, Erwin-Baur-Inst.) ERXLIEBEN. 4130

L.-J. Havas, *Über einige Wachstumsprobleme, die mit Hilfe des Colchicins an Pflanzen und Tieren untersucht worden sind*. Die Ergebnisse der Colchicin (I)-Forschung werden diskutiert u. es wird versucht, eine Theorie des Wirkungsmechanismus von I für Pflanzen u. Tiere aufzustellen. Die Wrkg. von I besteht darin, andere Hormone fördernd oder hemmend zu beeinflussen. I wird als „Hormon der Hormone“ bezeichnet. Es soll die im Organismus schon vorhandenen Hormone mobilisieren, die Wrkg. anderer Hormone ablenken u. inaktivieren sowie entweder synergist. oder antagonist. die körpereigenen oder experimentell zugeführten Hormone beeinflussen. (Ann. Soc. roy. Sci. méd. natur. Bruxelles 1. 57—77. 1948.) MOEWUS. 4150

MOEWUS. 4150



**Guy Deysson und Serge Laya, Wirkung des Aminothiazols (Base) auf die Mitosen.** Untersucht wurde der Einfl. von Aminothiazol (I) in verschied. Konz. (0,12—0,25%) auf das Wurzelmeristem von *Allium cepa* L. Bei den höheren Konz. hörte das Längenwachstum sofort auf, außerdem erfolgte Hemmung bzw. Ablauf weniger anomaler Zellteilungen. Die Herabsetzung der Zahl der Mitosen trat schon bei geringerer I-Menge auf als die Bldg. anomaler Teilungen. Bei 0,20% I wurde geringe Geschwulstbldg. der Wurzeln beobachtet; die Lsg. mit 0,12% I war fast wirkungslos. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1112—13. 22/11. 1948.) ERXLIEBEN. 4150

**Hans Nothdurft, Zur Theorie der primären Geschwulstursachen.** VI. diskutiert Mutationsfragen, Virusproblem usw. u. entwickelt ein Duplikantenmodell der Geschwulstzelle. — 84 Literaturangaben. (Z. Krebsforsch. 56. 176—204. 1948. Hoidelberg, Physiol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4160

**K. Junkmann, Einiges über Impfstumoren.** Statist. zusammenfassend werden die Ergebnisse der Impfung mit JENSEN-Sarkom (I), FLEXNER-Carcinom (II), WALKER-Carcinom (III), EHRLICH-(Ascites)-Carcinom (IV) u. BROWN-PEARCE-Carcinom (V) an insgesamt über 18 000 Tieren diskutiert. Der Impferfolg ist abhängig von der Art des Tumors: I 84,4, II 58,4, III 64,7% (subcutan); IV 95,7% (intraperitoneal), V 80% (als Brei in den Hoden verimpft). Impftechnik u. Ort der Implantation beeinflussen geringfügig, die Menge des verimpften Materials stärker die Impfausbute. Abhängigkeit von der Jahreszeit war nicht festzustellen. Bei allen Tumorarten ergab sich auch bei übermaximaler Beimpfung ein charakterist. Prozentsatz „immuner“ Tiere. Diese Immunität ist begründet (abgesehen von Zufälligkeiten der Impfung) durch immunisierenden Einfl. der erfolglosen Erstimpfung u. bes. durch eine individuelle nicht vererbare Eig. des betreffenden Tieres. VI. nimmt eine geweblich bedingte, nicht humoral übertragbare tumorspezif. Transplantationsimmunität an. Sie ist bei Therapieverss. bes. zu berücksichtigen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 276 bis 286. 1948. Berlin, Schering AG.) E. LEHMANN. 4160

**Hanns Fleischhacker, Blutveränderungen bei malignen Tumoren.** Übersicht ohne Literaturangaben. (Mikroskopie [Wien] 3. 113—20. 1948. Wien.) E. LEHMANN. 4160

**J. Becker, Cholinum chloratum als selbständiges Chemotherapeuticum bei malignen Tumoren.** Vorläufige Mitt. über günstige Beeinflussung menschlicher maligner Tumoren u. der Metastasen durch Dauerbehandlung mit *Cholinum chloratum* (5—15 g/Tag über ca. 2 Monate; intravenöse bzw. intrasternale Dauertropfinfusion einer 5 bis 25%ig. Lsg. in Tutofusin, 15—75 Tropfen/Minute). (Z. Krebsforsch. 56. 171—75. 1948. Heidelberg, Czerny-Krankenhaus.) SCHLOTTMANN. 4160

**G. van Veen und F. H. V. Meijer, Chemische Analyse eines Para-Amyloid-, Tumors.** Das untersuchte Amyloid wog frisch 34,5 g, nach Gefriertrocknung 4,5 g. Es enthielt etwa 80% Eiweiß, bezogen auf Trockengewicht. Sulfat wurde weder frei noch gebunden nachgewiesen, auch keine *Glucuronsäure*, so daß die *Chondroitinschwefelsäure* im Tumor selbst nicht vorkam (vgl. HANSEN, Biochem. Z. 13. [1908.] 185 u. HASS, Arch. Pathology 34. [1942.] 92). SH-Gruppen waren vorhanden. Nach Hydrolyse wurden 8,5% reduzierende Stoffe (als Hexose berechnet) gefunden, doch konnten die Zucker nicht weiter identifiziert werden. — Das Amyloid löste sich in 38%ig. HCl mit violetter Farbe. Die gleiche Färbung wurde in geringerem Maße auch bei anderen Eiweißstoffen (Casein, Tryptophan + Hexose) mit HCl erzielt. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 190—97. Juni 1948. Amsterdam, Univ., Histolog. Labor.) ERXLIEBEN. 4160

P. Christol, Précis de chimie biologique médicale. Paris: Masson & Cie. 1948. 4c éd. (652 S. m. 13 Fig.) fr. 1,150.

Martin Kamen, Radioactive Indicators in der Biologie. (Radioactive Tracers in Biology). 2. Aufl. New York: Academic Press. 1948. (281 S.) \$ 5,80.

Michel Polonov ki, P. Boulanger, M. Macheboeuf, J. Roche et C. Sannlé, Biochimie médicale. Paris: Masson & Cie. 1948. (710 S., 61 Fig. u. 1 Tafel.) fr. 1,400.

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

**W. F. Loomis und Fritz Lipmann, Reversible Hemmung der Kopplung zwischen Phosphorylierung und Oxydation.** Von verschied. Autoren sind folgende Wrkgg. von Dinitrophenol (I) festgestellt: Blockierung synthetisierender Rkk., welche mit Oxydationen einhergehen; Hemmung der N-Assimilation, Wachstum u. Differenzierung, sowie der Bldg. adaptiver Fermente; Verhinderung der Aufnahme von Phosphat durch atmende Hefezellen. Dies scheint zu zeigen, daß I an dem Grundmechanismus der Zelle angreift, durch welchen die Schaffung von Phosphatbindung gekoppelt ist mit den oxydativen Reaktionen. Dies führt zu folgenden Verss.: Mit Pufferlsg. gewaschenes Homogenat aus Rattennieren wurde mit Hexokinase (Hefe), MgCl<sub>2</sub>, NaF, Adenosin-



5-phosphat, Phosphatpuffer (p<sub>H</sub> 7,2), Fructose u. Na-Glutaminat als Substrat versetzt. Nach 6 Min. wurden Aufnahme von O<sub>2</sub> u. von Phosphat gemessen. Setzt man nun kleinste Mengen I zu, so wird die Phosphorylierung verhindert, ohne daß die Oxydation beeinträchtigt wird. Bei Verwendung sehr kleiner Mengen I kann die Wrkg. durch Auswaschen mit Puffer wiederhergestellt werden. I kann auch anorgan. Phosphat „ersetzen“, indem das von Phosphat freie Syst. durch I stark stimuliert wird, wogegen in Ggw. von Phosphat das I nur wenig fördert. — Die Ergebnisse zeigen, daß I in reversibler Weise Phosphorylierung von Oxydation „entkoppelt“. Dies kann auch mit *Alebrin* (*Mepacrin*) erzielt werden. (J. biolog. Chemistry 173. 807—08. April 1948. Boston, Harvard Med. School.)

HESSE. 4200

Ivan D. Frantz jr., Paul C. Zamecnik, J. W. Reese und Mary L. Stephenson, *Einfluß von Dinitrophenol auf die Aufnahme von Alanin, das mit radioaktivem Kohlenstoff markiert ist, in die Proteine der Schnitte aus Lebern von normalen und kranken Ratten*. Nach LOOMIS u. LIPMANN (vgl. vorst. Ref.) wird *Alanin*, mit <sup>14</sup>C in der Carboxylgruppe markiert, in die Proteine von Schnitten der Rattenleber bei Inkubation in KREBS-RINGER-Lsg. unter Zusatz von *d,l*-Alanin (WARBURG-Gefüße) aufgenommen. Dies wird verhindert, wenn *Dinitrophenol* (I) zugesetzt wird. Dabei geht die O<sub>2</sub>-Aufnahme weiter. In höheren Konz. wirkt I hemmend auf die Atmung von Schnitten bei Hepatom, nicht aber bei n. Lebern. (J. biol. Chemistry 174. 773—74. Juni 1948. Boston, Harvard Univ., Huntington Memorial Hosp., u. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

HESSE. 4200

George W. Schwert, *Notiz über die Anwendung der colorimetrischen Ninhydrin-Bestimmungen auf Untersuchungen über Enzymkinetik*. Vff. verwenden mit Erfolg die colorimetr. Meth. zur Best. der Aminosäuren nach HARDING u. MACLEAN (J. biol. Chemistry 20. [1915.] 217) zur Verfolgung der Spaltung von Peptidbindungen. Die mit *Phenylalanin* (I) auftretende Färbung ergibt im COLEMAN-Junior-Spektrophotometer ein scharfes Maximum bei 572 m $\mu$ . Ninhydrin-Pyridin-Wasser hat bei diesem Punkt ein Minimum, so daß eine Störung der Best. nicht zu befürchten ist. Es können bis zu 10 Mikromol I bei Zusatz von 2 cem 10%ig. Pyridin + 2 cem 2%ig. Ninhydrin bestimmt werden, wobei für Mengen von 0,5—10 Mikromol der Fehler für die niedrigste Konz. 0,6 Mikromol, für die höchste Konz. 0,1 Mikromol beträgt. — Die Meth. wurde an der Verfolgung des Abbaues von *Carbobenzoxyglycyl-d,l-phenylalanin* durch Carboxypeptidase bei p<sub>H</sub> 7,5 in Ggw. von I u. LiCl ausprobiert. (J. biol. Chemistry 174. 411—13. Juni 1948. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.)

HESSE. 4200

Feodor Lynen und Hans Peter Hoffmann-Walbeck, *Enzyme aus Schimmelpilzen*. 1. Mitt. *Über eine Gärungsfermente aus Penicillium notatum*. Untersucht wird der Umbau der Zucker zu Essigsäure in einem Schimmelpilz (*Penicillium notatum*), wobei bes. die von vornherein sehr wahrscheinliche Beteiligung von Phosphorsäureestern sichergestellt werden sollte. Hierzu wurden die reversible Spaltung von *Fructosediphosphat* in *Triosephosphat* unter der Einw. von *Zymohexase* (I) u. die Dehydrierung des *Triosephosphats* zum *Glycerinsäure-3-phosphat* an der *Triosephosphat-Dehydrase* (II) bestimmt. — I ist in dem Pilzmycel in hoher Konz. vorhanden. Der Fermentgeh. ändert sich während des Wachstums nur unwesentlich. Das Ferment ist ein Lyo-Enzym im Sinne von WILLSTÄTTER, könnte also zum Teil an das Nährmedium abgegeben werden; jedoch ist in der Nährlsg. I nicht nachweisbar. Die rohe I im Mycelextrakt erfährt fortschreitend Inaktivierung, so daß schon nach 4 Stdn. bei Zimmertemp. die I nicht mehr nachweisbar ist. — Der Geh. an II ändert sich bei der Züchtung erheblich mit der Zeit; die höchste Aktivität hat ein 48 Stdn. altes Mycel. Auch II verliert beim Aufbewahren der Lsg. an Wirksamkeit. Diese Einbuße ist in Ggw. von Fluorid geringer. — Zum Nachw. von *Glycerinsäurediphosphat* (als Reaktionsprod. bei der Wrkg. von I + II) wurde das zerriebene Pilzmycel mit *Fructosediphosphat*, *Codehydrase* I, *Arsenat* u. *Fluorid* unter O<sub>2</sub> geschüttelt; das *Arsenat* bewirkt, daß die Dehydrierung des *Glycerinaldehyds* in irreversibler Rk. direkt zum *Glycerinsäure-3-phosphat* (III) führt, während in umkehrbarer Rk. *Glycerinsäure-1-3-diphosphat* gebildet würde; das *Fluorid* verhindert den Abbau des III; der O<sub>2</sub> dient als Wasserstoffacceptor. Da durch dreist. Kochen mit nHCl aus *Fructosediphosphat* 93,6% der gebundenen Phosphorsäure freigesetzt werden, aus III dagegen nur 5,6%, kann auf diese Weise das gebildete III ermittelt werden. Außerdem wird die Säure noch als Ba-Salz isoliert u. dieses mit Hilfe eines Präp. aus *Pferdeniere* in *Brenztraubensäurediphosphat* umgewandelt. (Liebigs Ann. Chem. 559. 153—68. 1948. München, Univ., Chem. Labor.)

HESSE. 4210

E. Werle und A. Zabel, *Über die Verbreitung der Histaminase im Pflanzenreich*. Vff. hatten schon früher die *Histaminase* (I) in zwei Kleearten angetroffen. Weitere



Veress. zeigten, daß sie bei den Dicotylen weit verbreitet ist u. bes. reichlich in Lavendel, Jasmin u. Klee vorkam. In ruhenden Samen war I nicht nachweisbar (blockiert?), mit beginnender Keimung zeigte es sofort starke Aktivität. Im allg. war es in Stengel u. Blüten weniger wirksam als im Blatt; in I-freien Pflanzen war der höchste *Histamin*-Geh. in der Blüte zu finden. Die I-Menge während einer Vegetationsperiode blieb nicht konstant. Die Haltbarkeit von I-Extrakten war wechselnd, meist sank die Aktivität rasch ab. (Biochem. Z. 318. 554—59. 1948.) ERXLIEBEN. 4210

Gilberte Legrand, *Über die Anwesenheit einer von einem Phenol begleiteten Orthodiphenolase in der Artischocke*. Aus *Cinara scolymus* wurde durch Fällung mit Aceton eine *o*-Diphenolase gewonnen, die Brenzcatechin (I) gut, *p*-Kresol schwach u. Hydrochinon, Tyrosin, u. *p*-Phenylendiamin gar nicht oxydierte. Daneben wurde mit Hilfe von Pb-Acetat u. Zerlegung der Pb-Fällung aus wss. Extrakten der Pflanze ein Phenol erhalten, das dem I zum mindesten sehr ähnlich ist. Die Oxydase u. dieses Phenol sind wahrscheinlich wichtig für die Gewebeatmung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 600—601. 20/9. 1948.) ERXLIEBEN. 4210

R. J. McColloch und Z. I. Kertesz, *Ein ungewöhnlich hitzeresistenter pektolytischer Faktor aus Tomaten*. Vgl. KERTESZ (Food Res. 3. [1938.] 481). Aus den früher (Arch. Biochemistry 10. [1946.] 479) beschriebenen hochakt. Pektinmethylesterase-Präpp. aus Tomaten ließ sich ein pectolyt. Faktor (I) gewinnen (Dialyse, Aufnahmen von I aus dem Nd. mit gesätt. NaCl-Lsg. bei pH 5,5). I zerstörte Pectinsäure (bei pH 4,5 u. 30°), in kurzer Zeit völlig, doch zeigten sich Unterschiede gegen Pectin-Polygalakturonase aus Hefe im Red.-Vermögen u. in der großen Hitzeresistenz. Deswegen steht der Enzymcharakter von I noch nicht fest. (Arch. Biochemistry 17. 197—99. April 1948. Geneva, N. Y., Cornell Univ., Div. of Food Science a. Technol., u. New York State Agricult. Exp. Stat.) ERXLIEBEN. 4210

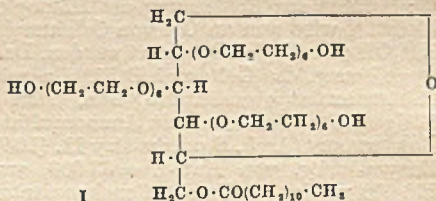
H. A. Krebs, *Hemmung von Kohlendioxidanhydrase durch Sulfonamide*. Die von MANN u. KEILIN (C. 1941. I. 2537) entdeckte Hemmung von Kohlendioxidanhydrase durch Sulfonamide (I) wird an 25 Verb. unter verschied. Bedingungen untersucht. Die hemmende Wrkg. nimmt stark mit Erhöhung der Temp. ab, wobei aber die Temp.-Koeffizienten für die verschied. I sehr unterschiedlich sind. Manometr. Messung war bei Körpertemp. nicht möglich, so daß die hierfür notwendigen Werte durch Extrapolation aus den Werten bei 0° u. 15° erhalten wurden. — Es werden für die I diejenigen Konz. ermittelt, bei welchen eine 50%ige Hemmung erfolgt. Hieraus ergeben sich Anhaltspunkte für die Beziehung zwischen Konst. u. Hemmung. Am wirksamsten waren *Prontosil rubrum* u. *Prontosil solubile* (50%ig. Hemmung durch etwa 10<sup>-8</sup> mol. Konzentration). Dann folgten: *p*-Toluolsulfonamid; *Acetylsulfanilamid*; *p*-Sulfonamidobenzoessäure; *Naphthalin-1-sulfonamid*; *Naphthalin-2-sulfonamid*; *2-Chlorpyridin-5-sulfonamid*, welche in Konz. von 1—2·10<sup>-7</sup> mol. wirken u. viel wirksamer sind als *Thiophen-2-sulfonamid*. Bei substituierten *Benzolsulfonamiden* nimmt die hemmende Wrkg. in folgender Reihenfolge ab: CH<sub>3</sub>- > CH<sub>3</sub>·CO·NH- > COOH- > H- > NH<sub>2</sub>- > NH<sub>2</sub>(NOH):C- > NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>- > NH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>):C-. (H- ist dabei unsubstituiertes Benzolsulfamid.) — *p*-Toluolsulfonamid ist wirksamer als die *o*-Verbindung; N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamid (= *p*-Acetamidomethylbenzolsulfonamid) ist wirksamer als Sulfanilamid; Benzolsulfonamid ist viel wirksamer als Toluol-*ω*-sulfonamid. Das einzige untersuchte aliph. Sulfonamid (*β*-Cyanoäthansulfonamid) wirkt nur sehr schwach, — I vom Typus R·SO<sub>2</sub>NH·R (*Sulfa*pyridin, *Sulfathiazol*, *Sulfamethazin*, *Sulfaquadin*) hemmen erst bei sehr großen Konz. in einem vergleichbaren Ausmaße; zur 50%ig. Hemmung sind 100—10 000mal mehr erforderlich als von analogen Verb. ohne einen Substituenten am N<sup>1</sup>-Atom. Aber auch diese hemmen bereits in Konz., die denen entsprechen, welche im Blutplasma bei Behandlung mit Sulfonamiden erreicht werden; bei Sulfa-pyridin z. B. 73% Hemmung bei 2·10<sup>-4</sup> mol. Konz. (= 5,2 mg/100 cm<sup>3</sup>). (Biochemic. J. 43. 525—28. 1948. Sheffield, Univ., Dep. of Biochemistry.) HESSE. 4210

B. Eichel und W. W. Wainio, *d-Glucosedehydrase und ihre Trägersysteme*. Das Flavoprotein des Herzens (STRAUB, C. 1940. I. 1511) kann als alleiniger Träger dienen für eine teilweise gereinigte *d*-Glucosedehydrase (I) aus Lammleber bei Zusatz von *Diphosphopyridinnucleotid*, wenn die Gasphase O<sub>2</sub> ist. Die Aufnahme von O<sub>2</sub> wird durch zugesetzte krist. Leberkatalase erhöht. — Der unlösl., dreimal umgefällte Cytochromkomplex aus Herz kann bei Zusatz von *Cytochrom c* als Wasserstoffträger mit I u. II dienen. Zusatz von Katalase ist ohne Wirkung. — Setzt man das Flavoprotein zu dem unlösl. Cytochrom, so kann es als unabhängiges Trägersyst. wirken. Dabei ist seine Bedeutung geringer, wenn die Gasphase Luft ist statt O<sub>2</sub>. — Das Enzymsyst. zur aeroben Oxydation von *d*-Glucose besteht aus: *d*-Glucosedehydrase-Protein, *Diphosphopyridinnucleotid*, *Cytochrom c*, *Cytochromoxydase*. Die Teilnahme von Flavo-



protein sowie von Cytochrom a u. b wurde nicht beobachtet. (J. biol. Chemistry 175. 155—68. Aug. 1948. New York, New York Univ., Coll. of Dentistry.) HESSE. 4210

R. A. Boissonnas, *Esterasen*. 1. Mitt. *Bestimmung der Wirksamkeit der Lipase von Schweinepankreas*. Als Substrat für die Unters. der Esterasen dient das von ARCHIBALD u. ORTIZ (J. biol. Chemistry 165. [1946.] 443) empfohlene *Tween 20* der ATLAS POWDER Co., Wilmington 99, Delaware. Es handelt sich um das *Monolaurat des Polyoxyäthylensorbils* (I). Da nach den Vff. keine der in der Literatur beschriebenen Methoden rasch, empfindlich u. genau ist, beschreiben sie eine neue Meth.; bei dieser wird die aus Tween 20 bei Anfangs-p<sub>H</sub> 7 in Ggw. von Acetatpuffer in 10 Min. bei 20° freigesetzte Laurinsäure mit 0,02nNaOH gegen Phenylsulfophthalein titriert. Das End-p<sub>H</sub> ist 6,6. Die Rk. erfolgt in einem mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossenem Reagenzglas. Durch die eine Bohrung geht das fein ausgezogene Auslaufrohr der Burette; durch die andere, nicht völlig abgeschlossene Bohrung wird mit einem feinen Rohr N eingeleitet, zum Rühren wie zur Entfernung des CO<sub>2</sub>. — Als Einheit gilt die Enzymmenge, welche 5 cm<sup>3</sup> Substrat (bestehend aus 100 cm<sup>3</sup> 0,2nNatriumacetat + 50 cm<sup>3</sup> Tween 20 + 10 cm<sup>3</sup> 0,2%ig. wss. Lsg. von Phenolsulfophthalein + 90 cm<sup>3</sup> dest. W. [p<sub>H</sub> 6—7] + 1 Tropfen Decylalkohol) so spaltet, daß nach 10 Min. eine 0,01 cm<sup>3</sup> 0,02nNaOH entsprechende Menge Säure freigesetzt ist. (Helv. chim. Acta 31. 1571—76. 15/10. 1948.) HESSE. 4210



R. A. Boissonnas, *Esterasen*. 2. Mitt. *Teilweise Reinigung der Lipase des Schweinepankreas*. (1. vgl. vorst. Ref.) 60 g entfettetes Pankreas werden mit 840 cm<sup>3</sup> 0,1 mol. MgSO<sub>4</sub> in Ggw. von 1 cm<sup>3</sup> Toluol + 2 Tropfen Decylalkohol 36 Stdn. extrahiert. Die abzentrifugierte Lsg. wird bei p<sub>H</sub> 4,5 mit 35% Aceton ausgefällt u. darauf der Nd. fraktioniert gelöst. Dabei wird mit 21,5% Ausbeute eine Anreicherung auf das 17,2-fache erzielt. — Nach Verss. mit *Äthylbutyrat*, *Triacetin* u. *Äthylacetat* scheint Ggw. von mehreren Enzymen mit lipat. Wrkg. wahrscheinlich. (Helv. chim. Acta 31. 1577 bis 1583. 15/10. 1948. Genf, Univ.) HESSE. 4210

J. A. Cohen, F. Kalsbeek und M. G. P. J. Warringa, *Umkehrbarkeit der Hemmung der echten Cholinesterase durch Physostigmin*. Im Anschluß an die C. 1949. I. 508 referierte Arbeit der Vff., in der der Einfl. des Substrates auf die Hemmbarkeit der *Cholinesterase* (I) durch *Physostigmin* (II) behandelt wird, werden jetzt Faktoren mitgeteilt, welche von Einfl. auf den Grad der Umkehrbarkeit der Hemmung sind. Als Substrat diente für die I aus Rattenhirn *Acetylmethylcholin* (*Amechol*) (III). Bei konstanter Konz. von I verläuft die Rk. monomol., wenn die Konz. an III > 0,01 mol. ist, ist aber von nullter Ordnung bei geringeren Konzentrationen. — Bei Ggw. von II erfolgt eine während der Einw. von I fortschreitende Hemmung, welche durch III verlangsamt, aber nie aufgehoben wird. Inkubiert man I vor Zusatz von III mit II, so nimmt das Ausmaß der Hemmung mit steigender Inkubationszeit zu; auch hierbei wird die Hemmung bei Zugabe von II nicht aufgehoben. — Durch Dialyse wird die Hemmung der wahren I mit Acetylcholin als Substrat in 4 Stdn. aufgehoben; die Hemmung der *Pseudocholinesterase* wird viel langsamer aufgehoben. — Auswaschen von Suspensionen von Rattenhirn, welche vorher mit I gehemmt waren, führt nicht zur Aufhebung der Hemmung. Die Hemmung wird auch nicht durch Verdünnung aufgehoben. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 549—60. Dez. 1948. Leyden, Nat. Defence Res. Council, Med. Biol. Inst.) HESSE. 4210

Ss. M. Bytschkow, *Die Hyaluronsäure und ihre physiologische Bedeutung*. Zusammenfassende Übersicht über die *Hyaluronsäure* (I), ein Mucopolysaccharid, dessen Strukturformel noch unbekannt ist. I besteht aus äquimol. Teilen von N-Acetylglucosamin u. Glucuronsäure u. ist beteiligt am Aufbau von Zellmembranen u. Zwischenzellsubstanzen. Im Hoden u. in der Haut der Säuger findet sich die *Hyaluronidase* (II). Dieses Ferment spaltet I hydrolyt., so daß I unwirksam wird. II fördert im Gewebe die Verbreitung pathogener Keime, indem II die zell- u. gewebedichtende I abbaut. Viele Bakterien-, Schlangen- u. Bienengifte sowie das Speicheldrüsensekret der Blutegel enthalten II. I ist in verschied. Fermenten vorhanden, die gegen Bakterien wirksam sind; so sind wahrscheinlich verschied. Vorgänge der unspezif. Immunität bzw. unspezif. antibakteriellen Wrkg. von Organismen durch die Existenz der I zu erklären. II ist auch im Sperma der Säuger vorhanden. Das Ferment ist hierbei von Bedeutung für den Befruchtungsvorgang, es zerstört die I der das Ei umgebenden Sperrschicht. (Успехи Советской Биологии [Advances mod. Biol.] 25. 1—18. Jan./Febr. 1948.) SIELER. 4210



D. Herbert und Jane Pinsent, *Kristallisierte bakterielle Katalase*. Vgl. C. 1948. II. 216. (Biochemic. J. 43. 193—202. 1948. London, Lister Inst., Med. Res. Council Unit. for Bacterial Chem.) HESSE. 4210

D. Herbert und Jane Pinsent, *Kristallisierte Katalase der menschlichen Erythrocyten*. (Vgl. vorst. Ref.) Katalase (I) der menschlichen Erythrocyten wurde nach einer neuen Meth. gewonnen: Schütteln der hämolytierten roten Blutkörperchen mit A. + CHCl<sub>3</sub> (3:1) führt zur Entfernung des Hämoglobins, wobei I in der überstehenden Fl. verbleibt. I wird nun an Gel von Calciumphosphat adsorbiert u. konnte dann mit 0,05n NH<sub>4</sub>OH oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> eluiert werden. Da hierbei aber sehr verd. Lsgg. erhalten werden, ist es besser, das Gel durch Schütteln mit Kaliumoxalat zu zerstören u. das gebildete Calciumoxalat abzentrifugieren. Man erreicht eine 100fache Reinigung; bei sorgfältigem Fraktionieren mit Ammonsulfat gelingt Kristallisation. — Abweichend von BONNICHSEN (Arch. Biochemistry 12. [1947.] 83) enthält die I 1,15% Hämatin bei einer Enzym-Wrkg. von Kat.-f. = 63 000, was bei einem angenehmen Mol.-Gew. = 220 000 u. der Sedimentationskonstanten 11,26 · 10<sup>-13</sup> 4 Hämatingruppen je Mol. entspricht. — Verdohämatin fehlt. (Biochemic. J. 43. 203—05. 1948.) HESSE. 4210

R. Cecil und A. G. Ogston, *Prüfung der kristallisierten Katalase in der Ultrazentrifuge*. Die von HERBERT u. PINSENT (vgl. vorst. Ref.) erhaltene krist. Katalase erwies sich bei der Unters. in der Ultrazentrifuge als nicht völlig homogen. Der in der Mitt. von HERBERT angegebene Wert der Sedimentationskonstanten steht in Einklang mit den für Katalase aus Pferdeleber bekannten Werten. — Ein gleicher Wert wurde auch für Katalase aus *Micrococcus lysodeikticus* (vgl. vorvorst. Ref., Kat.-f. 99 000) gefunden. (Biochemic. J. 43. 205—06. 1948. Oxford, Univ., Dep. of Biochem.) HESSE. 4210

Jakob Freimann und Wilhelm Franke, *Zur Kenntnis der sogenannten Glucoseoxydase*. 4. Mitt. *Beziehungen zwischen enzymatischer und antibakterieller Wirkung*. (3. vgl. C. 1945. I. 49.) In der Mitt. konnten abschließende Ergebnisse nicht erbracht werden. An Einzelbefunden der zunächst unterbrochenen Arbeit werden mitgeteilt: Bei Best. der *Glucoseoxydase* (I) soll unter den üblichen Reaktionsbedingungen eine O<sub>2</sub>-Aufnahme von 300 mm<sup>3</sup>/10 Min. nicht überschritten werden. — Die Unters. der Aktivität von I erfolgt bei 30°, die bakteriostat. Teste bei 37°. — „Tötungstemp.“: 55°. — Anreicherung des I gelingt gut durch Füllen mit Aceton, wenig gut mit Ammonsulfat, sehr gut durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd Cy (wobei I in den Eluatn sehr labil ist); Adsorptionsfüllung mit Benzoesäure führt zwar zu guten Ergebnissen, bietet aber keine Vorteile gegenüber der Fällung mit Aceton; Fällung mit REINECKE-Salz führt zwar zu erheblicher Anreicherung, aber nur unter großen Verlusten; Füllen mit Uranylacetat liefert ausgezeichnete Anreicherung, jedoch teilweise unter Verlusten; Fällung mit Tanninist der Uranylfällung etwa gleichwertig. — Bei Verfolgung der antibakteriellen Wrkg. ergab sich folgendes: Obwohl ein Einfl. des p<sub>H</sub> im Gebiet von p<sub>H</sub> 5,5—7,3 nicht festzustellen war, wird bei den weiteren Verss. ein p<sub>H</sub> zwischen 6,0 u. 6,5 eingestellt. Die Wachstumsgrenzen sind bei Peptonwasser u. Nährbouillon prakt. dieselben; Vff. verwenden weiterhin Peptonwasser. Bei längerer Behütungsdauer werden die Wachstumsgrenzen nach geringeren Verdünnungen verlagert, allerdings in nicht gut reproduzierbarer Weise. — Die Meth. der Verdünnungsreihen ist nicht sehr genau. Die Unsicherheit muß durch mehrmalige Wiederholung verringert werden. — Sterilfiltration kann zu Verschiebungen im Trockengewicht u. in der enzymat. Wrkg. führen. — Freiheit von Katalase ist entgegen anderen Auffassungen keineswegs eine Voraussetzung der antibakteriellen Wirkung. (Liebigs Ann. Chem. 559. 199—221. 1948. Würzburg, Univ., Inst. für organ.-chem. Technologie u. Gärungschemie.) HESSE. 4210

Herman M. Kalekar, Niels Ole Kjeldgaard und Hans Klenow, *Hemmung der Xanthinoxydase und verwandter Enzyme durch 6-Pteridylaldehyd*. 6-Pteridylaldehyd (I), welcher durch Hydrolyse von Pteroylglutaminsäure mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten wurde, hemmt die *Xanthinoxydase* etwa 200—400mal stärker als dies durch Folsäure bewirkt wird (KALEKAR u. KLENOW, C. 1949. I. 313). — Uricase u. Triosephosphatoxydase werden durch I nicht gehemmt. Die Hemmungswrkg. wird aufgehoben durch Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin, welches mit freien Aldehydgruppen reagiert, ferner durch Zn (metall.), welches den Aldehyd red., ferner durch Bestrahlen, wobei Pteridylcarbon säure entstehen soll. — Milch u. Rattenleber enthalten ein Enzym, welches I in eine nicht mehr hemmende Substanz umwandelt. Die Natur des Reaktionsprod. ist noch unbekannt. (J. biol. Chemistry 174. 771—72. Juni 1948. Kopenhagen, Univ.) HESSE. 4210

Emil L. Smith und H. Theo Hanson, *Pankreatische Carboxypeptidase; ein Metallprotein*. Viele Exopeptidasen sind Metallproteine. Bisher erschien die krist. Carb-



*oxypeptidase* (Rinderpankreas) von ANSON (Gen. Physiology 20. [1937.] 663) als Ausnahme. Vff. konnten jedoch zeigen, daß auch dieses Enzym (fünfmal umkrist.) durch typ. Metallgifte (*Sulfid, Cyanid, Azid*) gehemmt wird. Hiernach ist auch dieses Enzym eine Exopeptidase, bei der jedoch im Gegensatz zu den anderen Exopeptidasen das fest gebundene Metall nicht leicht durch Dialyse entfernt werden kann. Nach spektrograph. Unters. findet sich in der Asche Mg neben Spuren von Fe u. Cu. Es fehlen: Zn, Mn, Co, sowie auch Ba, Li (welche bei Herst. u. Umkrist. verwendet werden). (J. biol. Chemistry 176. 997—98. Nov. 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah, Med. School, Labor. for the Study of Hereditary and Metabolic Disorders.) HESSE. 4210

John E. Snoke, George W. Schwert und Hans Neurath, *Die spezifische Esterase-Wirksamkeit der Carboxypeptidase*. Nach früheren Befunden (SCHWERT, NEURATH, KAUFMANN u. SNOKE, C. 1949. I. 401) weisen Trypsin u. Chymotrypsin eine spezif. Esterasewrkg. auf. Jetzt wird gezeigt, daß krist. *Carboxypeptidase* einen Ester spaltet, der einem spezif. Peptidsubstrat analog ist, nämlich *Hippuryl-β-phenylmilchsäure*. Die Spaltung verläuft (bis 80%) rasch als Rk. nullter Ordnung bei p<sub>H</sub> 7,5 u. 25° in Ggw. von Phosphatpuffer u. LiCl<sub>2</sub>. Die Rk. wurde durch elektrometr. Titration verfolgt. Die Rk. wird mit steigender Konz. des Substrates langsamer. — *Hippuryl-d.l-β-phenylmilchsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N, F. 121,5—122,5°. (J. biol. Chemistry 175. 7—13. Aug. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Raymond G. Gottschalk, *Mikrobestimmung der sauren Phosphatase. Untersuchung über die Reaktion von King und Armstrong*. Die Meth. von KING u. ARMSTRONG (Can. Med. Assoc. J. 31. [1934.] 376) mit *Phenylphosphat* als Substrat wird als Grundlage einer Mikrometh. benutzt. Diese ist für 10 μl Serum sowie für histolog. Schnitte verwendbar. — Bei größeren Substratmengen ist die Wrkg. der Konz. des Enzyms proportional. Bei Anwendung auf Sera entsteht durch das verwendete Fällungsreagens infolge Bindung an die Proteine ein erheblicher Fehler. Dieser kann nicht ausgeschaltet werden, wird aber durch die Tatsache ausgeglichen, daß alle Sera prakt. den gleichen Geh. an Protein haben. Bei Gewebeschnitten ist der Fehler unbedeutend. — Die Geschwindigkeit der Bldg. der Färbung, an der die Enzymwrkg. gemessen wird, nimmt mit steigendem p<sub>H</sub> u. steigender Temp. zu. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 582—89. Dezember 1948. Lüttich, Univ., Dep. of Biochem. and of Path. Anatomy.) HESSE. 4210

Hugo Aebi, *Zur Methodik der Nierenphosphatase-Bestimmung*. 1. Mitt. über *Phosphatasen*. Die Unters. erfolgt in frisch gewonnenem Homogenat aus Rattennieren. Dabei erhält man dieselben Ergebnisse, wenn man zur Erzielung feiner Suspensionen mit dem Homogenizer von POTTER u. ELVEHJEM (J. biol. Chemistry 114. [1936.] 495) arbeitet oder wenn man nach der älteren Meth. mit Quarzsand verreibt. Zur Messung wird die Gewebesuspension stark (z. B. bei Rattenniere 1:80) verd. mit Pufferlösung. Verlauf u. Optimum der p<sub>H</sub>-Aktivitätskurve hängen stark von der Art des Puffers ab. Borat- u. Glykokollpuffer hemmen. Besonders wichtig ist gutes Pufferungsvermögen. Als Puffer mit der besten Pufferungskapazität erweist sich im Gebiet p<sub>H</sub> 7,2—10,8 der Veronal-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-HCl-Puffer von KING u. DELORY (Biochemie J. 39. [1945.] 245). Das freigesetzte Phosphat wird nach BODANSKY bestimmt, beruhend auf der Bldg. von Phosphormolybdänsäure bzw. deren Red. durch Zinn(II)-chlorid zu Molybdänblau. (Helv. chim. Acta 31. 1761—74. 15/10. 1948. Bern, Univ.) HESSE. 4210

H. Aebi und I. Abelin, *Die Wirkungsweise verschiedener Effektoren auf die Aktivität der alkalischen Nierenphosphatase (Magnesium, Mangan, Na-Carbonat-Hydrogencarbonat, Ammonium-Ionen und Aminosäuren)*. 2. Mitt. über *Phosphatasen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird die Einw. der im Titel genannten Substanzen auf Phosphatase der Niere in der Art, daß nicht einfach beim p<sub>H</sub>-Optimum geprüft wird, sondern im gesamten Verlauf der Aktivitäts-p<sub>H</sub>-Kurve (p<sub>H</sub> 8—10). Danach ergeben sich unterschiedliche Resultate je nach dem p<sub>H</sub>. Man kann die Aktivatoren u. Inhibitoren je nach ihrer Wirkungsweise auf den Verlauf der p<sub>H</sub>-Aktivitätskurve wie auch auf die Beeinflussung des p<sub>H</sub>-Optimums 3 verschied. Gruppen zuordnen: 1. Die aktivierende Wrkg. von Mg-Salzen u. die Hemmung durch Veronal-Na erstrecken sich gleichmäßig über den gesamten untersuchten p<sub>H</sub>-Bereich. 2. Die aktivierende Wrkg. von Mn oder die Hemmung durch Natriumcarbonat-Hydrocarbonat beschränken sich auf das p<sub>H</sub>-Optimum oder auf den alkal. Ast der Kurve, während im sauren Ast kaum Beeinflussung erfolgt. 3. Die NH<sub>4</sub>-Ionen u. die NH<sub>2</sub>-Gruppen wirken hemmend im sauren Ast. — Aminosäuren bewirken eine Hemmung, die als summierte Wrkg. der auf verschied. Weise wirkenden sauren u. bas. Gruppen erscheint. Diese ist bei den sauren Aminosäuren am schwächsten, bei den bas. am stärksten. — Die beobachtete selektive Beeinflussbarkeit eines der beiden Äste der p<sub>H</sub>-Aktivitätskurve wird zu deuten

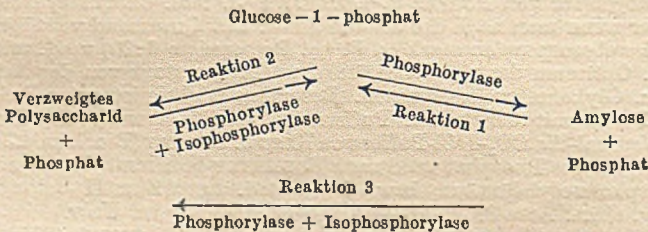


versucht unter Zuhilfenahme der Anschauung, daß es sich bei der  $p_H$ -Aktivitätskurve der alkal. Phosphatase um die Resultante zweier sich überschneidender Dissoziationskurven handelt, d. h. um die Dissoziationskurve eines Ampholyten bzw. die Resultante aus der Aktivitätskurve u. der Stabilitätskurve. (Helv. chim. Acta 31, 1943 bis 1953. 1/12. 1948.) HESSE. 4210

J. T. Reid, G. M. Ward und R. L. Salsbury, *Einfluß gewisser Faktoren auf die Menge an Plasmaphosphatase bei Zuchtbullen*. Die Konz. an alkal. Phosphatase (I) im Plasma von Bullen scheint weitgehend abzuhängen von der Häufigkeit der Samenejakulation u. bes. von der Zahl der gelieferten Spermatozoen. — Das Futter scheint ohne Einfl. zu sein. — Es wurde keine Beziehung gefunden zwischen dem Geh. an I oder an saurer Phosphatase (II) einerseits u. dem Geh. des Plasmas an Ca, anorgan. Phosphat oder dem Alter der Bullen andererseits. — Der Geh. an II ist nicht durch die ejakulierte Samenmenge beeinflusst. — In 114 Analysen bewegten sich die Werte für I zwischen 1,99 u. 21,03 (Mittel 8,98), für II zwischen 0,35 u. 6,63 (Mittel 2,09) Einheiten je 100 ml. (Amer. J. Physiol. 152. 280—85. 1/2. 1948. Sussex, N. J. New Jersey, Agric. Experim. Stat.) HESSE. 4210

P. Bernfeld und A. Meutémédian, *Über die amylolytischen Enzyme*. 6. Mitt. Die *Isophosphorylase*. (5. vgl. C. 1949. I. 1378.) Nach MEYER u. BERNFELD (C. 1942. II. 178) existieren zwei Phosphorylasen. Die eine spaltet u. synthetisiert  $\alpha$ -1,4-Glucosidbindungen, während die andere spezif. auf 1,6-Bindungen in Amylose u. Glykogen wirkt. Die vorliegende Arbeit betrifft die zweite Phosphorylase (Vorläufige Mitt. Nature [London] 162. [1948.] 297), für welche die Bezeichnung *Isophosphorylase* (I) vorgeschlagen wird. I kann aus Kartoffeln frei von  $\alpha$ -Amylase, Phosphorylase u. Phosphatase (II) erhalten werden. Ihre Best. beruht auf Messung der Maltose, die aus Restdextrin (erhalten durch Einw. von  $\beta$ -Amylase auf Stärke) in Ggw. von mineral. Phosphat durch kombinierte Wrkg. von  $\beta$ -Amylase u. I erhalten wird. I wirkt nur in Ggw. von anorgan. Phosphat. Sie spaltet u. synthetisiert nur die terminalen Bindungen, u. zwar nur in unmittelbarer Nachbarschaft von 1,4-glucosid. Bindungen. — Bei gleichzeitiger Einw. von I u. II auf *Glucose-1-phosphat* entsteht ein verzweigtes Polysaccharid. — In Abwesenheit von mineral. Phosphat wird Amylose durch die kombinierte Wrkg. von I u. II in Amylopektin übergeführt. Diese Umwandlung findet in Abwesenheit von Phosphat nicht statt. (Helv. chim. Acta 31. 1724—35. 15/10. 1948. Genf, Univ., Chem. Inst.) HESSE. 4210

P. Bernfeld und A. Meutémédian, *Über die amylolytischen Enzyme*. 7. Mitt. Die *Isophosphorylase und die Bildung von verzweigten Polysacchariden*. (6. vgl. vorst. Ref.) Für die Rkk. der Isophosphorylase (I) u. der Phosphorylase (II) ergibt sich nebenst. Schema. Untersucht wird jetzt, in welcher Weise der Verzweigungsgrad des



synthet. Polysaccharids beeinflusst wird durch das Verhältnis

der Konz. an I u. II sowie die Dauer der Einwirkung. Dieses Verhältnis wird eingestellt durch Zusatz von Phlorrhizin, wobei der Geh. an Verunreinigungen unverändert bleibt. Durch diesen Zusatz wird nämlich II gehemmt, wogegen I unbeeinflusst bleibt. Bei gleichzeitiger Einw. von I u. II auf Glucose-1-phosphat entsteht zunächst ein Polysaccharid, dessen Verzweigungsgrad vom Verhältnis der Konz. an I u. II abhängt. Je größer die relative Konz. an I ist, desto höher ist der Verzweigungsgrad. Bei verlängerter Einw. beider Enzyme wandeln sich die zunächst gebildeten, wenig verzweigten Polysaccharide langsam in stärker verzweigte Polysaccharide um. Das Endprod. ist immer stark verzweigt, unabhängig von der gegenseitigen Konzentration. Das Gleichgewicht liegt also zugunsten eines Polysaccharids, das dem Glykogen ähnelt. (Helv. chim. Acta 31. 1735—39. 15/10. 1948.) HESSE. 4210

Ed. H. Fischer und P. Bernfeld, *Über die amylolytischen Enzyme*. 8. Mitt. Die *kristallisierte  $\alpha$ -Amylase von Schweinepankreas*. (7. vgl. vorst. Ref.) Für die früher (Arch. Biochemistry 14. [1947.] 149) beschriebene Kristallisation von  $\alpha$ -Amylase aus Schweinepankreas wird eine verbesserte u. vereinfachte Arbeitsweise beschrieben. Dabei werden Kristalle in einer Ausbeute von 45% des im Rohextrakt enthaltenen Enzyms erhalten bei einer Steigerung des Reinheitsgrades von 190 auf 3500 (mg Maltose/mg N in 3 Min. bei 20°). Durch die Feststellung, daß beim Arbeiten im schwach alkal. Gebiet die



Stabilität der  $\alpha$ -Amylase wesentlich erhöht wird, konnte der früher zur Stabilisierung vorgenommene Zusatz von gekochter Amylase vermieden werden. Die Reinigung erfolgt durch fraktioniertes Fällern mit Aceton u. Ammonsulfat unter Abtrennung von Verunreinigungen. Während früher das Ammonsulfat durch Fällern mit Aceton wieder entfernt wurde, wird jetzt bei  $p_H$  7,0—7,5 ein Ionenaustausch vorgenommen durch Zusatz von Amberlit IR—4B, das mit Natriumacetat gesätt. u. gewaschen wurde. Dabei wird  $SO_4^{2-}$  durch  $CH_3COO^-$  ersetzt. Dann wird nach SEVAG mit  $CHCl_3$  u. Isoamylalkohol geschüttelt. Schließlich fällt man mit Aceton bei  $p_H$  6,3—6,8 völlig aus, löst in möglichst wenig W. u. bringt bei  $3^\circ$  zum Kristallisieren. Nach dreimaligem Umkristallisieren erreicht der Reinheitsgrad der Mutterlaugen den der Kristalle, die auch durch Elektrophorese u. Ultrazentrifugieren als einheitlich erwiesen werden. Die Kristalle sind frei von P, S u. reduzierenden Zuckern. Das Enzym ist stabil gegen Dialyse bei  $p_H$  7,0—8,5. Mol.-Gew. 45000. Isoelektr. Punkt  $p_H$  5,2—5,6. In W. von  $2^\circ$  lösen sich bei  $p_H$  6,9—0,22%, bei  $p_H$  8,7 aber 6—6,5%. (Helv. chim. Acta 31. 1831—39. 15/10. 1948.) HESSE. 4210

Ed. H. Fischer und P. Bernfeld, *Über die amylolytischen Enzyme*. 9. Mitt. *Stabilität und Desaktivierung der  $\alpha$ -Amylase von Schweinepankreas*. (8. vgl. vorst. Ref.) Ganz reine  $\alpha$ -Amylase des Schweinepankreas ist stabil. In unreinerem Zustand ist sie von einem proteolyt. Enzym begleitet, das sie durch Hydrolyse desaktiviert. Zur Entfernung dieses Desaktivators reicht einmalige Kristallisation nicht aus. Die Desaktivierung ist stets irreversibel. Bei dem desaktivierenden Enzym handelt es sich nicht um Trypsin. Dieses ist ohne Wrkg. auf  $\alpha$ -Amylase. — Die Amylase wird außerdem von einem Stabilisator begleitet, der einen Antagonisten gegen den Desaktivator darstellt. Ob durch diesen thermostabilen u. dialysierbaren Stabilisator die desaktivierende Protease spezif. gehemmt wird oder ob er eine spezif. Schutzwrkg. an der Amylase ausübt, ist noch nicht aufgeklärt. (Helv. chim. Acta 31. 1839—44. 15/10. 1948.) HESSE. 4210

Kurt H. Meyer, Ed. H. Fischer, A. Staub und P. Bernfeld, *Über die amylolytischen Enzyme*. 10. Mitt. *Isolierung und Kristallisation der  $\alpha$ -Amylase des menschlichen Speichels*. (9. vgl. vorst. Ref.) Die Amylase des menschlichen Speichels wird in ähnlicher Weise wie die des Schweinepankreas gereinigt u. zur Kristallisation gebracht. Die Einheitlichkeit der Kristalle wird nachgewiesen. — Die Sekretion von Speichel wird durch Kauen von Paraffin stark gefördert. (Helv. chim. Acta 31. 2158—64. 1/12. 1948.) HESSE. 4210

P. Bernfeld, A. Staub und Ed. H. Fischer, *Über die amylolytischen Enzyme*. 11. Mitt. *Eigenschaften der kristallisierten  $\alpha$ -Amylase des menschlichen Speichels*. (10. vgl. vorst. Ref.) Die  $\alpha$ -Amylase des menschlichen Speichels hat Eiweißnatur. Sie enthält keinen P. Das Enzym ist wirksam zwischen  $p_H$  3,8 u. 9,4, mit Optimum bei  $p_H$  6,9 (u.  $40^\circ$ ). Zur Wrkg. ist Ggw. von  $Cl^-$  erforderlich. Es kann mit verringerter Wrkg. ersetzt werden durch  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  u.  $J^-$ . Das krist. Enzym ist stabil bei  $20^\circ$  bei  $p_H$  4,5—11. Es wird nicht durch Dialyse inaktiviert (Best. in Ggw. von  $NaCl$ ). — Die Speichelamylase gleicht in ihrer Wrkg. der Pankreasamylase, unterscheidet sich aber von dieser in der chem. Konst., der elektrophoret. Beweglichkeit, der Stabilität in Abhängigkeit vom  $p_H$  sowie der Löslichkeit in Wasser. (Helv. chim. Acta 31. 2165—72. 1/12. 1948.) HESSE. 4210

Ed. H. Fischer und P. Bernfeld, *Über die amylolytischen Enzyme*. 12. Mitt. *Abwesenheit von Inosit in der  $\alpha$ -Amylase*. (11. vgl. vorst. Ref.) WILLIAMS u. LANE (Arch. Biochemistry 19. [1948.] 329, sowie WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 896) geben an, daß in teilweise gereinigter Pankreasamylase Inosit (I) vorhanden ist, der als ein zur Wrkg. notwendiger Bestandteil angesehen wird; durch  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan soll die Amylase inaktiviert werden, u. dies soll auf einer Verdünnung des I durch den Desaktivator beruhen. — Vff. können an Präpp. von mehrfach umkristallisierter  $\alpha$ -Amylase diese Angaben nicht bestätigen. Sie finden (im mikrobiol. Test an *Neurospora crassa*) keinen I u. finden auch zugesetzten I wirkungslos, u. zwar sowohl in Bezug auf Aktivität als auch auf Stabilität des Enzyms. Auch gegenüber ungeringer Amylase hat I keine Wirkung. Jedoch ist es möglich, daß der von Vff. (vgl. drittvorst. Ref.) aufgedene, gegen proteolyt. verursachte Desaktivierung wirksame Stabilisator I enthält, wenn überhaupt, in gebundener Form. Einen Einfl. von Hexachlorcyclohexan konnten Vff. weder bei krist. noch bei ungeringer Amylase feststellen. (Helv. chim. Acta 32. 1146—50. 2/5. 1949. Genf, Univ.) HESSE. 4210

Knud Lundbaek und Ewald S. Goranson, *Erhöhte Aktivität der Phosphorylase des Muskels bei ausgehungerten Ratten*. (Vgl. LUNDBAEK u. STEVENSON, Amer. J. Physiol. 151. [1947.] 530.) *Phosphorylase*, welche den Vorgang: *Glucose-1-phosphat*  $\rightarrow$  *Glykogen*



+ *Phosphat* katalysiert, wird nach CORI, CORI u. GREEN (C. 1944. II. 651) bestimmt. In Ratten, welche längere Zeit gefastet hatten, war der Geh. an I wesentlich höher als bei n. Tieren, u. zwar in Ggw. sowie in Abwesenheit von *Adenylsäure*. (Nature [London] 162. 1002—03. 25/12. 1948. Kopenhagen, Univ., u. Toronto, Univ.) HESSE. 4210

William-H. Schopfer und Eugène-Constant Grob, *Untersuchungen über die Wirkung einiger Derivate von Naphthochinon, welche Vitamin K- oder Antivitamin K-Wirkung haben, auf Urease*. Von den zahlreichen untersuchten Naphthochinonen zeigten nur 3 eine erwähnenswerte Wrkg. gegen *Urease* (I): 1.4-Naphthochinon, 2-Chlor-1.4-naphthochinon (II) u. Juglon (5-Oxy-1.4-naphthochinon). Von diesen waren zu 50%ig. Hemmung von 2 ccm 0,1%ig. Lsg. von I im Gesamtv. von 11,8 cm<sup>3</sup> erforderlich: 10  $\gamma$  bzw. 45  $\gamma$  bzw. 120  $\gamma$ . Die Wrkg. von II auf I kann durch Verbb., welche im tier. Organismus eine *Antivitamin K*-Wrkg. ausüben, teilweise (in einem Fall zu 87%) rückgängig gemacht werden: 2-Methyl-1.4-naphthochinon (= *Vitamin K<sub>3</sub>*) oder 2-Methyl-1.4-disuccinyl-naphthohydrochinon, wobei wesentlich größere Mengen vom Antagonisten gebraucht werden (z. B. 480  $\gamma$  Antagonist gegenüber 5  $\gamma$  Inhibitor). — Die Hemmung kann weitgehend durch *Cystein*, *Glutathion* oder *Na<sub>2</sub>S* aufgehoben werden. (Arch. des Sci. 1. [153.] 524—27. 1948. Bern, Univ., Botan. Inst.) HESSE. 4210

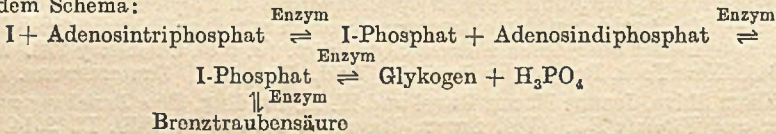
H. McIlwain und D. E. Hughes, *Abbau und Synthese von Cozymase durch Bakterien*. *Cozymase* (I), gewonnen aus Bierhefe, welche über CaCl<sub>2</sub> getrocknet wurde, wird bei Konz. von etwa 10<sup>-4</sup>—10<sup>-5</sup> mol. inaktiviert durch Streptokokken, Staphylokokken, *Escherichia coli*, *Proteus morgani* sowie *Haemophilus parainfluenzae* (aber nicht durch *Lactobacillus arabinosus* 17—5) in Mengen von 5—30  $\mu$  mol./mg Trockensubstanz an Zellen/Std. bei p<sub>H</sub> 6—7,5 u. 37°. — In bezug auf die I, als welche der größte Teil der in ihnen enthaltenen *Nicotinsäure* vorlag, sind die Streptokokkenzellen etwa 10<sup>-3</sup> molar. Streptokokken inaktivieren 4 · 10<sup>-4</sup> Mol I im Ausmaß von 400  $\mu$  mol. je mg/Std.; sie können so in 4 Stdn. die ihrem eigenen Trockengewicht entsprechende Menge inaktivieren. — Bei dieser Inaktivierung entsteht *Nicotinamid* aus der I. Ein *Nicotinamid*-deriv. mit Wirksamkeit als V-Faktor, sowie das Ribosid, entsteht nicht. Ähnlich verläuft der Abbau mit *Haemophilus*. — Der Abbau war bei verschied. Bakterien weder durch Luft (die manchmal aktivierte) noch durch Glucose (die manchmal hemmte) bes. beeinflusst. Er erfolgt noch bei 10°. Streptokokken vermögen I aus *Nicotinsäure* u. *Adenylsäure* in Ggw. von Glucose zu synthetisieren. Dabei werden Mengen von mehr als 20  $\mu$  mol./mg Trockengewicht/Std. beobachtet. (Biochemic. J. 43. 60—70. 1948. Sheffield, Univ.) HESSE. 4210

Peter Holtz, Maria Exner und Hans-Joachim Schüman, *Zellreiz und Zellschädigung: Untersuchungen über die „Reizgärung“ und „Reizatmung“ der Hefezelle*. Nach dem sog. „ARNDT-SCHULTZschen Gesetz“ (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 42. [1888.] 517) wirken schwache Reize auf die Lebenstätigkeit anfangend f. fördernd, starke u. stärkste Reize dagegen hemmend bzw. vernichtend. Abgesehen von Einwürfen method. Art gegen die Prüfung dieses „Gesetzes“ an der Wrkg. von Giftstoffen auf die Hefegärung kamen verschied. Forscher teils zu bestätigenden, teils zu entgegengesetzten Befunden. Nachprüfung durch die Vff. erfolgte an Bierhefe (Brauerei TRIEBSEES) sowie an Bäckerhefe, wobei aerobe u. anaerobe Gärung sowie Atmung bei 22—25° in der WARBURG-App. gemessen wurden. — Bei aerober Gärung stellen die durch die CO<sub>2</sub> bewirkten manometr. gemessenen Druckzunahmen die Resultante dar zwischen der durch die Abgabe eines Gases an den Gasraum zu erwartenden Drucksteigerung u. der auf Verbrauch von O<sub>2</sub> (infolge der Atmung) beruhenden Druckminderung. Bei Vergiftung der Atmung kommt es jedoch zu Druckanstieg, da die gleiche Menge CO<sub>2</sub> jetzt eine größere Druckzunahme bewirken muß. In dieser Weise wirkt z. B. HCN. Solche „Förderungen“ oder „Reizwirkungen“ sind da am ausgeprägtesten, wo die zu lähmende Funktion bes. stark entwickelt ist. Das ist bei Bäckerhefe der Fall, die auf Angebot von Glucose (I) im Gegensatz zu Bierhefe mit starkem Anstieg des O<sub>2</sub>-Verbrauches antwortet. Vff. zeigen, daß es mit *Arsenit* (von SCHULTZ geprüft) bei Bäckerhefe zwar zu einem Anstieg der aeroben Gärung kommt, daß aber keine echte Stimulierung vorliegt; denn der anaerobe Ansatz zeigt, daß die Gärung sogar gehemmt wird. Hier liegt also eine scheinbare Gärungsförderung vor. *Cystein* bewirkt dagegen keine Hemmung der Atmung sowie der anaeroben Gärung; es blockiert lediglich die PASTEURsche Rk., so daß der größte Teil der sonst zur Resynth. kommenden Kohlenhydrate vergoren wird. Der Effekt ist also eine wirkliche Mehrbldg. von CO<sub>2</sub>. — Bei echter Gärungssteigerung, sog. „Reizvorgängen“, erfolgt Förderung bzw. Hemmung der anaeroben Gärung durch HgCl<sub>2</sub>, J, Pb- u. Cr-Salze, *Arsenit*, *Arseniat*, *Phenol* u. *Ameisensäure*, ferner durch Wärmereiz sowie UV-Bestrahlung; dabei werden Werte erhalten (für Förderung u. Hemmung), die scheinbar das „ARNDT-SCHULTZsche Gesetz“ bestätigen. Vergiftet man die Eigengärung mittels NaF (das die Reaktionskette am glykolyt.



Zuckerabbau hemmt) u. fällt nach einiger Zeit das Fluorid durch Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  aus, so erfolgt stürmische, fast explosionsartige „Reizgärung“. Offenbar wird gärfähiges Material, welches unter dem Einfl. von  $\text{NaF}$  angehäuft war, jetzt äußerst rasch vergoren. Da die Kurven ähnlich verlaufen wie bei Zusatz von I, geht anscheinend mit der spezif. Hemmungswrkg. des  $\text{NaF}$  gegenüber Gärung u. Atmung eine glykogenmobilisierende Wrkg. einher. „Es kann kaum zweifelhaft sein, daß dieser glykogenmobilisierende Mechanismus der Fluoridwrkg. auch den übrigen „Reizgärungen“ zugrunde liegt, wie sie durch Schwermetallsalze, Jod, Arsen, hypertone Salzlsgg. u. a. hervorgerufen werden“. Vff. folgern, daß die „Reizgärung“ zwei Rkk. umfaßt: eine Primär-Rk. der Mobilisierung von Glykogen durch diastat. Abbau sowie eine Sekundär-Rk. der Vergärung von intracellulär gebildetem Zucker. Die Erklärung für die scheinbare Bestätigung des „ARNDT-SCHULTZschen Gesetzes“ liegt dann darin, daß die prim. Rk. durch starke wie durch schwache Reize ausgelöst u. „gefördert“ wird, wogegen die andere Rk. der Vergärung durch schwächere Reize unbeeinflusst bleibt, durch starke Reize aber „gehemmt“ wird. „Die Förderwrkg. schwacher Reize kommt deshalb nicht, wie es der naturwissenschaftliche Sinn des ‚Gesetzes‘ verlangen würde, dadurch zustande, daß ein schwächerer Reiz da, wo der stärkere lähmend wirkt, stimuliert, sondern lediglich dadurch, daß er die Rk., welche der starke Reiz hemmt, unbeeinflusst läßt“. — Als Mechanismus der Glykogenmobilisierung wird angenommen, daß infolge einer allen angewendeten unspezif. Reizen gemeinsamen wasserentziehenden, eiweißentquellenden Wrkg. eine Schrumpfung intracellulärer Oberflächenstrukturen u. damit Aufhebung der räumlichen Trennung zwischen Glykogen u. Diastase erfolgt. — Für die von anderen Autoren aufgefundenen, als kennzeichnend für den „Stoffwechsel des geschädigten Gewebes“ angesehene Atmungssteigerung kommt vielleicht ein ähnlicher Mechanismus in Frage. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 243—76. 1948. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.) HESSE. 4270

Morrison Rogosa, *Mechanismus der Vergärung von Lactose durch Hefe*. Hinsichtlich der Vergärung von Disacchariden bestehen zwei Vorstellungen. Nach E. FISCHER muß der Vergärung eine Spaltung durch die betreffende Disaccharidase vorangehen. Nach WILLSTÄTTER erfolgt die Vergärung „direkt“. Neuerdings haben LEIBOWITZ u. HESTRIN (Advances in Enzymol. 5. [1945.] 87) sich für Maltose usw. die Auffassung von WILLSTÄTTER zu eigen gemacht. Vf. prüft bei 11 Hefen mit Gärvermögen für Lactose (I) die Vergärung dieses Zuckers im Vgl. mit der von Glucose (II) u. Galaktose (III). Das Gärvermögen für III ist bei den einzelnen Hefen sehr verschied. u. meist gering. Darauf beruht es, daß I rascher vergoren wird als äquivalente Gemische von II+III. — Enzymat. Hydrolyse der I vor der Vergärung ist nicht erforderlich. Die Vergärung erfolgt „direkt“ mittels Phosphorolyse u. Phosphorylierung etwa nach folgendem Schema:



(J. biol. Chemistry 175. 413—23. Aug. 1948. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) HESSE. 4270

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

W. L. Brickson, L. M. Henderson, I. Solhjell und C. A. Elvehjem, *Antagonismus von Aminosäuren beim Wachstum von Milchsäurebakterien*. Vff. untersuchten den Antagonismus verschied. Aminosäuren beim Wachstum von *Lactobacillus arabinosus* (I) u. *Leuconostoc mesenteroides* (II). Versuchstechnik wie bei HENDERSON u. SNELL (J. biol. Chemistry 172. [1948.] 15). Der Stoffwechsel von I wurde durch die Konz. von Leucin (III), Isoleucin (IV), Valin (V) u. Methionin (VI) in der Nährlsg. beeinflusst. War IV der begrenzende Faktor, so verursachten hohe Konz. von III, V u. VI (in der Reihenfolge abnehmend) Wachstumshemmung, während Alanin, Threonin u. Serin wirkungslos waren. Mit III als begrenzender Aminosäure, hemmte IV mehr als V u. mit V in Grenzkonz. wirkte IV stärker verzögernd als III. Ähnliche Verhältnisse lagen bei II vor, nur waren die hemmenden Konz. etwa 5mal so hoch wie für I. — Bildete Glutaminsäure (VII) den begrenzenden Faktor, so wurde das Wachstum von I durch Asparaginsäure mehr als durch Asparagin gehemmt. Es scheint, daß dabei die Umwandlung von VII in Glutamin verhindert wird. Bei  $p_{\text{H}} < 7$  war I weniger empfindlich gegen die Hemmwrgk. auf VII. (J. biol. Chemistry 176. 517—28. Nov. 1948. Madison, Univ. of Wisc., Dep. of Biochem., Coll. of Agricult.) ERXLEBEN. 4310



F. W. Chattaway, Doris E. Dolby und Frank C. Happold, *Wachstumsfaktoren für Lactobacillus casei*. In Leberextrakt wurden weitere identifizierbare Wachstumsfaktoren für *Lactobacillus casei* nachgewiesen. Ein Faktor ist in gesätt. Barytlsg. unlösl., während mindestens 3 Faktoren darin lösl. sind. Die barytlösl. Faktoren können durch Behandlung mit  $Al_2O_3$  getrennt werden. Die neuen Wachstumsfaktoren unterscheiden sich von Folsäure u. den Faktoren der Pteroylglutaminsäuregruppe. (Biochem. J. 43. 567—73. 1948. Leeds, Univ., Dep. of Biochem.) EBERLE. 4310

D. W. Woolley, *Strepogeninwirkung von Derivaten der Glutaminsäure*. Als Beitrag zur Aufklärung der Struktur des *Strepogenins* (I) wurde eine Anzahl von Peptiden hergestellt u. ihre Wrkg. auf das Wachstum von *Lactobacillus casei* untersucht. Als wichtigster Baustein diente *Glutaminsäure* (II) unter Heranziehung der 3 funktionellen Gruppen. An 17 im Vergleich zu genomtem Leberextrakt geprüften Peptiden zeigte sich, daß II-freie Verbb. inakt. waren. Aber auch die II-haltigen wiesen qualitative u. quantitative Unterschiede in der I-Wrkg. auf. Wichtig für die Aktivität war eine freie Aminogruppe; ihre Acylierung inaktivierte das Peptid.  $\alpha$ -COOH-Derivv. von II wie die Isoverbb. des *Glutamins* (III) u. *Glutathions* (IV) verdankten ihre geringe Wirksamkeit nur Verunreinigungen mit den thermolabilen Isomeren III u. IV; sie erlosch nach deren Ausschaltung durch Erhitzen. Thermostabil bei deutlicher I-Wrkg. waren nur die an der  $NH_2$ -Gruppe von II substituierten Verbb. wie *Serylglycylglutaminsäure* (V) u. *Alanylglycylglutaminsäure*, wobei jedoch Unterschiede in der Art des Erhitzens ( $\pm$  Substrat) bestehen. Der verschiedenartige Verlauf der Zeit/Wachstum-Kurven für I, III u. IV (steilerer Anstieg, flacherer Verlauf bei III gegenüber I) gestattet keinen exakten Vgl. der I-Aktivität; die Kurven von an der  $NH_2$ -Gruppe substituierten II verlaufen dagegen gleichsinnig mit der I-Kurve. Ersatz von II durch *Asparaginsäure* (VI), z. B. in der *Serylglycyl-VI* zeigte keine wuchsfördernde, sondern eine antagonist. Wrkg. zu I, die aber durch höhere I-Dosen wieder aufgehoben wurde. Große Dosen von *Serylglycyl-VI* fördern das Wachstum wieder. Einbau einer weiteren Aminosäure in die II-Peptide hobt deren Wirksamkeit auf. Selbst die aktivsten Verbb. wie V stehen weit hinter der Wirksamkeit starker I-Extrakte zurück u. können bestenfalls als Modelle für die Erforschung des I-Aufbaues dienen.

Versuche: Die Peptide wurden durch Red. tosylierter Peptide mit Na in fl.  $NH_3$  erhalten. — *Serylglycylglutaminsäure* (V)  $C_{10}H_{17}O_7N_3$  wurde über folgende Stufen hergestellt: *Tosyl-dl-serinhydratid*,  $C_{10}H_{15}O_4N_3S$ , F. 155°; *Tosyl-dl-serylglycylhydratid*,  $C_{12}H_{18}O_5N_3S$ , F. 215—216°; *Tosylserylglycyl-II*,  $C_{17}H_{23}O_9N_3S$ ; das freie Peptid wurde gereinigt durch Lösen in A. u. HJ u. Ausfällen mit  $NH_4OH$  bei  $pH$  4,0, Trocknen, Extrahieren mit Eisessig u. Eingießen in Alkohol. — *Glycylseryl-II* analog über *Tosylglycinhydratid*, F. 160°; *Tosylglycyl-dl-serinhydratid*, F. 180°; *Tosylglycylseryl-II*. — *Serylglycyl-VI*,  $C_9H_{15}O_4N_3$ , über *Tosylserylglycinhydratid* u. *Tosylserylglycyl-VI*, F. 100 bis 105°. — Die Peptide wurden entweder zusammen mit dem Substrat durch Druck-erhitzung sterilisiert oder durch Filtration gereinigt. (J. biol. Chemistry 172. 71—81. Jan. 1948. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) SCHULENBURG. 4310

William Shive, Joanne Macow Ravel und W. M. Harding, *Eine Beziehung zwischen Purinen und Vitamin B<sub>12</sub>*. (Vgl. SHIVE, RAVEL u. EAKIN, C. 1949. II. 2614. sowie WRIGHT, SKEGGS u. HUFF, C. 1949. II. 432.) *Lactobacillus lactis* DORNER benötigt bei Abwesenheit von Vitamin B<sub>12</sub> neben *Thymidin* (I) auch *Purin* (II) oder ihre Derivate. Unter den II waren am wirksamsten *Guanylsäure* oder Gemische von *Adenin* + *Guanin* bzw. *Hypoxanthin* + *Guanin*. I konnte nicht durch *Thymin* ersetzt werden. I + II waren durch B<sub>12</sub>-Konzentrate verschied. Herkunft ersetzbar. — Bei *Lactobacillus leishmannii* (ATCC 4797) konnte der tier. Proteinfaktor durch I ersetzt werden, daneben benötigte dieser Bacillus in einem purinhaltigen Medium auch *Folinsäure*. (J. biol. Chemistry 176. 991—92. Nov. 1948. Austin, Univ. of Texas, Biochem. Inst., Dep. of Chem., u. Clayton Found. Res.) ERLLEBEN. 4310

F. W. Chattaway, Doris E. Dolby, D. A. Hall und F. C. Happold, *Ein Wachstumsfaktor für Corynebacterium diphtheriae aus Hefe*. 1. Mitt. *Herstellung*. Ein wachstumsförderndes Konzentrat für *C. diphtheriae* wurde durch Säurehydrolyse von Hefe u. mehrfache Fällung bei verschied.  $pH$ , Behandlung mit Kohle, Phenylhydrazin u. A. hergestellt. (Biochemic. J. 43. LIX. 1948. Leeds, Dep. of Biochem.) EBERLE. 4310

F. W. Chattaway, Doris E. Dolby, D. A. Hall und F. C. Happold, *Ein Wachstumsfaktor für Corynebacterium diphtheriae aus Hefe*. 2. Mitt. *Identifizierung der Komponenten*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch chromatograph. Trennung einer hochgereinigten Hefefraktion wurden 12 ninhydrinpositive Komponenten festgestellt. Neben *Glutaminsäure*, *Serin*, *Glycin* u. *Isoleucin* waren 4 hydrolysierbare Verbb. mit Peptidstruktur u. 4 weitere nicht hydrolysierbare Bestandteile vorhanden. Wirksam scheinen 2 der



peptidartigen Verbb. zu sein u. eine Fraktion, die in Phenol u. Kollidin sehr langsam wandert u. beständig gegen Säurehydrolyse ist. (Biochemic. J. 43. LIX. 1948.)

EBERLE. 4310

H. J. Rogers, *Die Umwandlung von N-Acetylglucosamin durch Streptokokken*. Durch verschied. Stämme von *Str. haemolyticus A* u. *C* u. *Str. viridans* wurde aus 1 Mol *N-Acetylglucosamin* 1 Mol  $\text{NH}_3$ , 1 Äquivalent flüchtige Säure u. 1,2—1,7 Mol einer Substanz, die die Eig. von *Milchsäure* hatte, gebildet. Der Abbau wird durch Fluorid, Citrat, Caprylalkohol, Jodacetat, Bisulfit, Dimedon u. Toluol beeinträchtigt. (Biochemic. J. 43. LXI—LXII. 1948. Leeds, Univ., Hosp., Biol. Res. Dep.)

EBERLE. 4320

A. R. Peacocke und C. N. Hinshelwood, *Durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht induzierte Veränderungen bei Bact. lactis aerogenes*. Vff. haben an *Bact. lactis aerogenes*-Kulturen untersucht, inwieweit diese nach intensiver UV-Bestrahlung die Fähigkeit einbüßen, durch unmittelbare Assimilation von  $\text{N}_2$  aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  weiterzuwachsen. Die Kulturen wurden in einem Quarzbehälter so lange bestrahlt ( $\lambda_{\text{max}} \sim 2500\text{—}2800 \text{ \AA}$ ), bis nur noch etwa  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  Individuen überlebend blieben. Diese wurden dann zum Teil auf Nährböden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Geh., zum Teil auf solchen mit *Asparagin* u. *Glutaminsäure* weiter beobachtet. Es zeigte sich, daß die bestrahlten Kulturen weitgehend die Fähigkeit verlieren, Aminosäuren durch direkte Aufnahme von  $\text{N}_2$  aus dem Ammoniumsalz zu bilden. Dieser Befund wird gedeutet durch Annahme einer schädigenden Wrkg. der Bestrahlung auf die Enzyme, die die Bldg. der Aminosäuren beeinflussen. Die Schädigung klingt bei den Abkömmlingen der bestrahlten Bakterien allmählich ab. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B, 135. 454—61. 1947/48. Oxford, Univ., Physical-Chem. Labor.)

REUSSE. 4330

Urs Jodocus Peter Anton Hoessly, *Über die Bedeutung der Resistenzbestimmung von Cystitissergen in vitro für die Therapie mit Elkosin, Penicillin und Desogen*. An Cystitissergen: *B. coli*, *B. paracoli immobile*, *Proteus vulgaris*, *Enterococcus*, *Staphylococcus*, *Paratyphus B* u. *B. pyocyaneus*, welche aus Patientenurin isoliert worden waren, prüfte Vf. die Resistenz in vivo u. in vitro gegen *Elkosin*, *Penicillin* u. *Desogen*. Im allg. konnten Schlüsse aus der in vitro-Hemmbarkeit der Erreger auf die therapeut. Wirksamkeit der untersuchten Präpp. gezogen werden. Für den Einzelfall scheint jedoch eine Vereinfachung der Cystitis-Therapie durch vorhergehende Resistenzbestimmung nicht möglich. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1172—76. 4/12. 1948. Basel, Univ., Med. Klin.)

IRRGANG. 4330

Gontran Gillissen, *Bildung von Antibiotizis durch Schimmelpilze, nachdem das Nährmedium durch eine nährstoffarme Lösung ersetzt wurde*. Ersetzte man bei Kulturen von *Aspergillus* oder *Penicillium* die n. Nährlg. durch dest. W., so erfolgte schnelle Diffusion antibiot. Substanz in das Wasser. Die Überführung in dest. W. ließ sich mehrfach wiederholen, es handelte sich also sicher um eine Neubldg. antibiot. Stoffe. Die Beschaffenheit des Ausgangsmediums war ohne Bedeutung. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 1164—66. 29/11. 1948.)

ERKLEBEN. 4340

George Brownlee und Malcolm Woodbine, *Über die antibakterielle Wirksamkeit einiger mit Penicillin verwandter Verbindungen*. Zur Diskussion stehen Deriv. des *Penicillamins*, der *Thiazolidin-4-carbonsäure*, des *Oxazolons* u. des *Glycins*. Die Wirksamkeit aller genannten Verbb. ist unbedeutend. In O. E. ausgedrückte in-vitro-Wirksamkeit von jeweils 1 mg Substanz gegenüber konstanten *Str. pyogenes-CN-10*-Einsaaten (18 Stdn. Wirkungsdauer): 8 O. E.: X, XI, XII, XIII, XIV; 4 O. E.: XV; 2 O. E.: I; 1 O. E.: IX, XXII, XXIV;  $\frac{1}{4}$  O. E.: VI, VII, XVI, XX;  $\frac{1}{8}$  O. E.: II, III, IV, V, VIII, XVII, XVIII, XIX, XXI, XXIII. Relativ gesehen, ist die Wrkg. der *Penicillamin*-Deriv. am größten. Sie wird nach Zusatz von 10% Blut oder Serum mindestens um die Hälfte (VI, VII), zumeist aber um das 60fache verringert. Diese Wirkungsminderung ist offenbar auf Hydrolyse zurückzuführen. Hierfür spricht der sek. zu beobachtende, für *Penicillamin* typ. Konvulsionseffekt nach intraperitonealer Injektion bei Mäusen, sowie die Toxizität, die unschwer als Summe der Einzeltoxizitäten der Komponenten der geprüften Verbb. abgeleitet werden kann. Alle wirksamen Verbb. sind äußerst tox.: LD<sub>50</sub> für VIII 13 mg, für I 1,6 mg/20 g Maus. — Folgende Verbindungen wurden der Prüfung unterworfen: A. *Penicillamine*: *S-Athyl-cystein*; *S-Athyl-cystein-methylester*; *Cystin-n-butylesterdihydrochlorid* (I); *dl-Penicillamin* (II); *l-II*; *d-II*; *dl-II-Hydrochlorid* (III); *dl-II-methyl*-(IV); *-äthyl*-(V); *-n-propyl*-(VI); *-isopropyl*-(VII); *-n-butyl*-(VIII); *-isobutyl*-(IX); *-n-amyl*-(X); *-isoamyl*-(XI); *-akt.-amyl*-(XII); *-n-hexyl*-(XIII); *-isohexyl*-(XIV) *-benzylesterhydrochlorid* (XV); *N-Phenacetyl-dl-II*; *S-Benzyl-dl-II-äthylester* (XVI); *dl-Penicillaminsäure-n-butylesterhydrochlorid*; *N-Phenylacetyl-S-benzyl*; *N-n-Caproyl-S-benzyl*; *N-Formyl*; *N-Formyl-S-benzyl-dl-II-methylester*; *N-Acetyl-II-methylester*. — B. *Thiazolidine*: *4-Carbomethoxy-2-phenyl*; *4-Carbomethoxy-*



2-aminomethyl-(XVII); 4-Carbomethoxy-2-spiro-cyclohexyl-; 4-Carbo-n-amoxy-2-spiro-cyclohexyl-5.5-dimethyl-dl-thiazolinhydrochlorid (XX); 4-Carbomethoxy-2-carbäthoxy-äthyl-2.5.5-trimethyl-dl-thiazolidinhydrochlorid;  $NH_4$ -Salz des 4-Carboxy-N-phenylacetyl-(XVIII);  $NH_4$ -Salz des 4-Carboxy-N-benzoyl-(XIX); 4-Carbomethoxy-N-benzoyl-, 4-Carboxy-N-formyl- (XXI); 4-Amido-N-formyl-; n-Buloxy-N-formyl- (XXII); 4-Carbomethoxy-N-formyl- 4-Carbäthoxy-N-formyl-2.2.5.5-tetramethyl-dl-thiazolidin. — C. Oxazolone:  $\Delta^2$ -(4'-Carboxy-5'.5'.5'-dimethylthiazolidin)-2-phenyl-4-methyl-;  $\Delta^2$ -(4'-Carbomethoxy-5.5'.5'-dimethylthiazolidin)-2-benzyl-; 2-Phenyl-4-carbäthoxymethylinomethylen-; -4-benzylmercaptomethylen-; -4-(4'-aminobenzolsulfonamido)-methylen-; -4-(2'-carboxyanilino)-methylen-; -4-(4'-aminoanilino)-methylen-; -4-(4'-amino-4'-diphenylaminomethylen-); -4-(4'-carbäthoxyanilino-methylen-); -4-(3'-aminoanilino-methylen-); -4-(äthoxymethylen) (XXIII); -4-(äthylmercaptomethylen-); -4-(benzylmercaptomethylen)-5-oxazolone. — D. Glycinerster: Glycine-methyl-; -äthyl-; -n-propyl-; -n-butyl-; isobutyl-; -n-amyloxyesterhydrochlorid; Triglycin-n-butylester; Phenylglycin; N-Formylglycinmethylester; N-Formylglycinamid;  $\alpha$ -Formyl-N-benzoylglycineäthylester; N-Benzoyl- $\alpha$ -äthylmercaptomethylenglycineäthylester; N-Methylglycineäthylesterhydrochlorid (Sarcosineäthylester); N-Benzylglycineäthylesterhydrochlorid; N'-( $\alpha$ -Formyl-N-benzoylglycyl)-p-aminobenzolsulfonamid; N'-(N-Benzoyl- $\alpha$ -äthylmercaptomethylenglycyl)-p-aminobenzolsulfonamid (XXIV); N'-(N-Benzoyl- $\alpha$ -benzylmercaptomethylenglycyl)-p-aminobenzolsulfonamid. — E. Diverse Verbindungen: n-Butylphenacetat; n-Amylphenacetat; Äthyl- $\alpha$ -amino- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylat; Methyl- $\alpha$ -benzamid- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylat; Äthyl- $\alpha$ -(N-benzylbenzamid)- $\beta$ -oxyacrylat; Äthyl- $\alpha$ -(N-methylacetamido)- $\beta$ -benzylaminoacrylat; Äthyl- $\alpha$ -(N-methylbenzamid)- $\beta$ -oxyacrylat; Mandelylalanin; Acetmandelylalanin; Phenylaminoacetylalanin; N- $\Delta^2$ -Hezenoyltalanin ( $NH_4$ -Salz); Hippurylamid; Äthyl-N-benzylhippurat; N-Benzylhippursäurehydrazid; 5-Carbomethoxy-2-phenyltetrahydro-1.4-thiazon-(3); 5-Carboxy-2-phenyltetrahydro-1.4-thiazon-(3) ( $NH_4$ -Salz); Bis-(phenylchloroacetyl)-cystindimethylester; Benzylmercaptan; Tribenzylthiocarbinol; 2-Benzoylamino-3-pyrazolon; Methylnorpenicillinat; norpenicillinsäures Na; 3-Keto-4-carbäthoxy-4-phenyl- $\Delta^2$ - $\alpha$ -pentensäure; Formamid; d-Valin-n-butylesterhydrochlorid. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 305—08. Dez. 1948. Kent, Beckenham, Wellcome Physiol. Res. Labor.) LAUBSCHAT. 4340

R. Panthier, G. Cateigne und Cl. Hannoun, *Eine neue Technik zum Studium des Influenzavirus. Erste praktische Anwendungen.* Durch Freilegung der Luftröhre u. Ausspülen der Bronchien mit physiol. Salzlsg. wird eine Waschl. gewonnen, die bei mkr. Unters. ihrer Zellbestandteile den Verlauf einer Infektion mit Influenzavirus zu verfolgen erlaubt. Die Meth. kann bei den verschied. Laboratoriumstieren angewandt werden. Es werden verschied. Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Es kann der optimale Verdünnungsgrad bei Reihenpassagen u. Antigendarst. bestimmt werden. Aus den mkr. Bildern kann auch festgestellt werden, ob überhaupt eine Infektion mit Influenzavirus vorliegt, weiter kann daraus eine Testmeth. zur Best. der Serumschutzwrkg. an Mäusen entwickelt werden. Die Einwrkg. von Serum- u. Chemotherapie, Antibiotica u. antisept. Substanzen kann mit Hilfe dieser Untersuchungsmeth. verfolgt, sowie der Antigengeh. von Vaccinen bestimmt werden. Es werden für verschied. Anwendungsgebiete Beispiele gegeben. (Ann. Inst. Pasteur 75. 338—50. Okt. 1948. Paris, Inst. Pasteur.) ARMBRUSTER. 4374

H. Raistrick und J. M. Vincent, *Untersuchungen in der Biochemie von Mikroorganismen.* 77. Mitt. Ein Überblick über den anorganischen Sulfatstoffwechsel von Pilzen, (76. vgl. OXFORD u. RAISTRICK, Biochemie. J. 42. [1948.] 323.). Im Anschluß an eine frühere Mitt. (vgl. CLUTTERBUCK, МУКРОПАДНАУ, OXFORD u. RAISTRICK, C. 1941. I. 1971) über den Cl-Stoffwechsel von 139 Arten oder Stämmen von auf CZAPEK-DOX-Glucoselsgg. gewachsenen Schimmelpilzen wird nun ein paralleler Überblick über den Sulfatstoffwechsel von 115 Schimmelpilzarten u. -stämmen im gleichen  $MgSO_4$  u.  $FeSO_4$  enthaltenden Medium gegeben. Dabei wurde gefunden, daß anorgan. Sulfat für den Stoffwechsel der Pilze eine universelle Bedeutung besitzen. Alle untersuchten Stämme verbrauchten mindestens 10%, 56 verbrauchten 60% u. mehr u. 16 mehr als 90% der vorhandenen Sulfatmenge. Eine nähere Prüfung des S-Stoffwechsels an 7 Arten von *Penicillium*, 6 Stämmen von *Aspergillus terreus* Thom u. einem Stamm von *Aspergillus fumigatus* Fresenius ergab bei einigen die Bldg. beträchtlicher Mengen an Schwefelsäureester, während andere, bes. *Penicillium notatum* Westling, große Mengen, wahrscheinlich organ. S-Verb. bisher unbekannter Natur liefern. (Biochemic. J. 43. 90—99. 1948. London, Univ., School of Hygiene and Trop. Med., Dep. of Biochem.) GOLD. 4380

N. G. Pandlall, A Textbook of Bacteriology. Bangalore: Bangalore Printing and Publishing Co., Ltd. 1948. (X+478 S.) 18 rupees.

A. J. SALLE, Fundamental Principles of Bacteriology. 3rd ed. New York: Toronto: London: McGraw-Hill 1948. (XI+730 S. m. 297 Abb.) 36 s.



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

Josef Straub, *Zur Organisation der Zelle*. VI. untersuchte das Wachstum von Laub- u. Lebermoosen in Abhängigkeit von Beleuchtung u. Salzkonz. der Nährlösungen. Das Vol. der Blatt- u. Thalluszellen war bei 1000 Lux Belichtungsstärke am größten, Protonemazellen dagegen werden mit wachsender Belichtung kleiner. Diese Ergebnisse wurden zu erklären versucht durch Bldg. bzw. Zerstörung des Auxins durch das Licht. — In der konz. Salzlsg. blieben Zellen von *Riella affinis* klein, mit sinkender Konz. erreichten ihre Volumina bald einen maximalen Wert. (Biol. Zbl. 67. 479—89. 1948. Hechingen, Hohenzollern, KWI f. Biol.) ERXLBEN. 4404

W. A. P. Black, *Jahreszeitliche Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung einiger an der Küste Schottlands verbreiteter Tangarten*. 1. Mitt. *Laminaria cloustoni*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 701. referierten Arbeit. (J. Soc. chem. Ind. 67. 165—68. April 1948. Musselburgh, Midlothian, Inst. of Seaweed. Res.) ERXLBEN. 4404

W. A. P. Black, *Jahreszeitliche Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung einiger an der Küste Schottlands verbreiteter Tangarten*. 2. Mitt. *Laminaria digitata*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Proben von *Laminaria digitata* wurden teils in offener See, teils in einer seichten Bucht gesammelt. Wie früher für *L. cloustoni* mitgeteilt wurde, traten auch bei *L. digitata* die größten Schwankungen in den Tangwedeln u. nicht im Stiel auf, doch lagen die Maxima für *Laminarin* (I), *Mannose* (II), *Alginsäure* (III) früher im Jahr als bei *L. cloustoni*. Entsprechend trat das Minimum in der Aschegeh. bei *L. digitata* schon im August/September auf. Diese Unterschiede könnten durch die anderen Wachstumsbedingungen bei *L. cloustoni* zu erklären sein (tieferes W.). Auch bei *L. digitata* zeigte sich der Einfl. der Fundstelle: die Jahresschwankungen im Geh. an I, II u. III waren ähnlich, bei den Proben aus offener See traten die Maxima 1—2 Monate eher auf. I fand man bei diesen Pflanzen viel weniger als bei denen aus der Bucht, stets war es nur in den Wedeln u. nicht in den Stielen enthalten. III kam in *L. digitata* weit mehr als in *L. cloustoni* vor. (J. Soc. chem. Ind. 67. 169—72. Mai 1948.) ERXLBEN. 4404

W. A. P. Black, *Jahreszeitliche Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung einiger an der Küste Schottlands verbreiteter Tangarten*. 3. Mitt. *Laminaria saccharina* und *Saccorhiza bulbosa*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Proben von *Laminaria saccharina* wurden auf offener See u. in einer Bucht gesammelt. Die Resultate entsprachen denen bei *L. digitata*, doch war größere Übereinstimmung zwischen den Proben der beiden Fundstellen. Die Analyse der einjährigen *Saccorhiza bulbosa* zeigte Besonderheiten: Das Trockengewicht war niedriger, der Aschegeh. weit höher als bei *L. Laminarin* (I) fehlte, *Alginsäure* war wenig, *Jod* recht wenig vorhanden. *Mannose* fand sich im August maximal in den Wedeln, nahm dann bis zum Absterben der Pflanze (November) ab. — Eine Zusammenfassung der Unters. zeigt, daß die bei allen Arten gefundenen Schwankungen durch die Jahreszeit, den Fundort u. die dortige Wassertiefe bedingt sind. Sie treten in den Wedeln, kaum in den Stielen auf. I, das in *Saccorhiza* fehlt, findet sich in den *Laminarien* nur in den Wedeln, wo es vielleicht, wie die Stärke bei den Landpflanzen, synthetisiert wird. — Die Resultate von zwei witterungsmäßig sehr verschied. Jahren stimmten gut überein. (J. Soc. chem. Ind. 67. 172—76. Mai 1948.)

ERXLBEN. 4404

W. A. P. Black, *Die jahreszeitlichen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung einiger an der schottischen Küste verbreiteter Tangarten*. 4. Mitt. *Ascophyllum nodosum*. (3. vgl. vorst. Ref.) Wie früher für *Laminarien* beschrieben, wurde bei *Ascophyllum nodosum* (aus verschied. Meerestiefe) zwei Jahre lang in monatlichen Abständen der Geh. an *Asche*, *Jod*, *Rohprotein*, *Mannit* (I), *Laminarin* (II) u. *Alginsäure* (III) bestimmt. *Ascophyllum* enthält weniger I u. II als die *Laminarien*; es zeigt auch ähnliche aber geringere Schwankungen in der Menge von I u. II während des Jahres, doch verschwindet II nie ganz aus den Pflanzen. Der Geh. an III ist bes. hoch u. wechselt wenig in den verschied. Monaten. (J. Soc. chem. Ind. 67. 355—57. Sept. 1948.) ERXLBEN. 4404

Renate Ehrensberger, *Versuche zur Auslösung von Haploidie bei Blütenpflanzen*. *Gasteria trigona* wurde mit röntgenbestrahltem Pollen von *Gasteria verrucosa* bestäubt. Mit Dosen von 8000—14000 r entstanden neben vielen leeren Samen nur noch haploide Embryonen ohne Endosperm. — *Antirrhinum majus* wurde mit zwei Mutanten (*drago* u. *cincinata*) gekreuzt. Bei Pollenbestrahlung erhielt man haploide Nachkommen mit dem mütterlichen, bei Bestrahlung der Eizellen solche mit dem väterlichen Genom. Ein quantitativer Unterschied in der Ausbeute an Haplonten war hierbei nicht sicher nachweisbar. Entsprechend ließen sich aus tetraploiden Pflanzen nach Pollenbestrahlung diploide Embryonen erhalten, doch traten sie nicht häufiger auf als die Haplonten in den obigen Versuchen. (Biol. Zbl. 67. 537—46. 1948. Hechingen, KWI f. Biologie.)

ERXLBEN. 4404



Gabriel Bertrand und Didier Bertrand, *Über den relativ hohen Rubidiumgehalt gewisser Pilze.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 73. [1947.] 797.) Vff. untersuchten weitere Pilze, vor allem Arten von *Rhodopaxillus* (I), *Tricholoma* (II) u. *Cortinarius* (III) auf ihren Geh. an Rb. Bei II u. III fanden sie in zahlreichen Fällen große Mengen Rb, während der Geh. bei I geringer war. Am reichsten war *Trich. album* mit 2,8 g Rb pro kg Trockensubstanz. Ein Vgl. mit den Resultaten früherer Unterss. zeigte große Schwankungen bei gleichen Familien. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1128—30. 29/11. 1948.)

ERXLEBEN. 4410

Victor Plouvier, *Über die vergleichende biochemische Untersuchung einiger Oleaceen.* Vff. bestimmte den Geh. an Mannit (I) Saccharose (II) u. Syringosid (III) in zahlreichen Oleaceen. I wurde in fast allen Fällen gefunden, ausgenommen bei *Fontanesia* (*Fortunei* Carr u. *phillyeoides* Labill.) u. der Rinde von *Forsythia* (*suspensa* Vahl u. *viridissima* Lindl.). In diesen Materialien war dafür reichlich II enthalten, was auf analoge Aufgaben beider Stoffe schließen läßt. III fand sich in mehreren der untersuchten Pflanzenarten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 604—06. 20/9. 1948.)

ERXLEBEN. 4420

E. Werle und A. Raub, *Über Vorkommen, Bildung und Abbau biogener Amine bei Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung des Histamins.* Histamin (I) wurde in vielen höheren Pflanzen gefunden, bes. reichlich trat es bei Spinat, *Chenopodium bonus u. Urtica urens* auf. Der Nachw. von I erfolgte durch Prüfung der biol. Eigenschaften. Bei Spinat u. *Chenopodium* wurde festgestellt, daß I in Wurzel, Stengel, Blatt u. vor allem in den Blüten vorkommt, während die Samen arm an I sind. Das Amin muß also hauptsächlich während des Wachstums entstehen. Keimlinge von Spinat können durch Decarboxylierung von *l*-Histidin I bilden, dagegen wird *d*-Histidin nicht verändert. Die Wirksamkeit der Decarboxylase (II) ist an die intakte Pflanze gebunden u. verschwindet in Pflanzenextrakten. In Weizenkeimlingen, die keine I enthalten, wurde auch keine II nachgewiesen. Über die Bedeutung von I für die Pflanze ist noch nichts bekannt. — Esenginster (*Spartium scoparium*) enthält neben anderen Aminen Oxytyramin (III) u. vermag Dioxyphenylalanin in III umzuwandeln. In verschied. Kleearten, bes. in deren Keimlingen, ist Diaminoxydase vorhanden. (Biochem. Z. 318. 538—53. 1948. München, Univ., Chirurg. Klinik.)

ERXLEBEN. 4420

Victor Plouvier, *Über die Blausäure einiger Rosaceen-Spiraeen.* Blausäure (I) ist bereits in mehreren Arten der Rosaceen-Unterfamilie Spiraeoideen nachgewiesen worden. In *Spiraea aruncus* u. *prunifolia* werden I (Best. nach Liebig-Denisgés) u. Benzaldehyd (III) (Nachw. mit Phenylhydrazinacetat) gefunden. I, nicht aber II, wird in mehreren Arten der Gattungen Sorbaria, Exochorda, Nuttallia, Prinsepia nachgewiesen. Bei diesen sind andere, unbekannt Cyanbildner anzunehmen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1260—62. 8/12. 1948.)

MOEWB. 4420

A. E. Bradfield und M. Penney, *Die Catechine von grünem Tee.* 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. II. 1204.) Vff. konnten aus grünem Tee *l*-Epicatechin (I), *l*-Epicatechingallussäureester (II) u. *l*-Gallocatechin-Gallussäureester (III) isolieren. Außerdem erhielten sie einen Stoff, der nach Tannasespaltung Gallensäure u. ein neues Gallocatechin (IV) lieferte. Die ätherlösl. Polyphenole des Tees wurden an Silicagel fraktioniert adsorbiert u. ergaben zunächst 3 Fraktionen. Die letzte war ident. mit III, die erste ließ sich durch erneutes Chromatographieren mit Ae. u. einem Gemisch von Äthylacetat u. CCl<sub>4</sub> als Lösungsm. in 4 Teile zerlegen (1—4). 1 war ident. mit II, 3 mit I u. 4 mit III. Fraktion 2 ergab das Isomere IV, das opt. inakt. ist bzw. sehr geringe Drehung zeigt u. sich von den bisher bekannten Gallocatechinen unterscheidet. Aus einer wss. Lsg. von grünem Ceylontee wurde, bezogen auf die Gesamtmenge extrahierter Polyphenole, erhalten: 11,7% *l*-Gallocatechin, 5,8% *dl*-Gallocatechin, 3,2% I, 36,0% III, 2,7% IV u. 7,5% II. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2249—54. Dez. Indian Tea Assoc., Lyons Labor.)

ERXLEBEN. 4420

Henri Belval, Andrée de Grandchamp-Chaudin und Marie-Louise du Mérac, *Über die Konstitution der Fructosane der Gattung Allium.* Aus Alliumarten wurden bisher 3 verschied. Fructosane (I, II, III) isoliert. I, u. a. aus *Allium ursinum*, lieferte bei der Spaltung durch Invertase nur Fructose (IV), ist also ein reines Fructosan. III, aus *A. ascalonicum*, erwies sich als Glucofructosan, da es bei der Hydrolyse neben IV auch  $\alpha$ -Glucose (V) ergab. Die enzymat. Spaltung erfolgte rasch, das ganze Verh. von III ist ähnlich dem Fructosan der Narzissen u. Asphodeles. Die Hydrolyse von II ging wesentlich langsamer als bei III, aber geschwinder als bei I. II (z. B. aus *A. sativum*) bestand aus IV u. V. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1403—05. 20/12. 1948.)

ERXLEBEN. 4420

Louis E. Wise und Evelyn K. Ratliff, *Die Verteilung der Mannane im Holz von Picea mariana und Pinus caribaea.* Holzmehl von *Pinus caribaea* u. *Picea mariana*



wurde nach der Chloritmeth. von WISE, MURPHY u. D'ADDIECO (Paper Trade J. 122. [1946.] 35) behandelt u. durch Einw. von wss. KOH unter N<sub>2</sub> in 3 *Hemicellulose*fraktionen u. den unlösl.  $\alpha$ -*Cellulose*-Rückstand zerlegt. Teilweise ging der Behandlung eine Extraktion mit A.-Bzl. u. mit heißem W. voraus. Bei beiden Holzarten enthielt die in Alkali am besten lösl. Fraktion den geringsten Prozentsatz an *Mannan* (I), (11,5%, bzw. 9,3%) die am schwersten extrahierbare das meiste I (ca. 45%). Mehr als die Hälfte des Gesamt-I blieb in der  $\alpha$ -*Cellulose* (II) zurück. Etwa 82–89% des im unbehandelten Holz enthaltenen I wurde in den 4 Fraktionen wiedergefunden. Das I ließ sich aus II auch durch wiederholte Hydrolyse mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht entfernen. Behandelte man die II von *Pinus* mit *Essigsäureanhydrid* + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SPENCER, *Cellulosechem.* 10. [1929.] 61), dann blieben die *Mannose*moll. in der acetylierten Cellodextrinfraktion. Ein großer Teil des ursprünglich im Holz vorhandenen I ist also nicht in der leicht hydrolysierbaren *Hemicellulose*, sondern in II eingebaut, so daß die Bezeichnung *Mannocellulose* berechtigt ist. Die Best. des I geschah nach HÄGGLUND u. BRATT (*Svensk Kem. Tid.* 48. [1936.] 125). (*Arch. Biochemistry* 19. 292–99. Nov. 1948. Appleton, Wis., *Inst. of Paper Chemistry.*) ERXLEBEN. 4420

H. Schmid und M. Serrano, *Untersuchungen über die Nicotinbildung des Tabaks.* Während der Keimung bildeten Tabakkeimlinge *Nicotin* (I) aus den Proteinen des Samens. In den späteren Entwicklungsstadien der Tabakpflanze war die Entstehung von I von der Proteinsynth. in der Wurzel abhängig. Die Proteinbildg. in der Wurzel u. der I-Geh. der gesamten Pflanze verliefen weitgehend parallel, doch ließ sich noch nicht ermitteln, ob das auf einer stoffwechselphysiol. Koppelung beruht. (*Experientia* [Basel] 4. 311–12. 15/8. 1948. Zürich, ETH, *Pflanzenphysiol. Inst.*)

ERXLEBEN. 4420

F. J. H. le Riche, *Eine Untersuchung über die Synthese der Ascorbinsäure in Psidium Guajava.* Vf. untersuchte die chem. Veränderungen bei *Psidium Guajava* u. zwar während eines Zeitraumes von 2 Jahren, von der Befruchtung bis zum Stadium der Vollreife. *Saccharose* wurde nirgends angereichert, sondern schnell zu *Glucose* (I) u. *Fruktose* (II) hydrolysiert. II wurde mit zunehmender Reife in den Früchten gespeichert, während die gleichzeitig auftretende I wohl in *Ascorbinsäure* (III) umgewandelt wurde. Die Zwischenstufen von I bis III wurden noch nicht nachgewiesen. (*J. South African chem. Inst.* [N. S.] 1. 35–38. Juni 1948.)

ERXLEBEN. 4425

Fritz Gessner, *Stoffwanderungen in bestäubten Orchideenblüten.* Blüten von *Coelogyne* u. *Cymbidium* wurden zu verschied. Zeiten nach ihrer Bestäubung in bezug auf ihren Stoffwechsel untersucht. Der Reiz des Pollens auf die Narbe führte zu Stoffumlagerungen innerhalb der Blüte, so daß die Versorgung des anschwellenden Gynostemiums (G.) u. Fruchtknotens fast ganz vom Labellum (L.) gedeckt wurde. Bldg. u. Transport von Eiweißbausteinen bewirkten in G. u. L. auch das Auftreten von *Anthocyanen*. Die Anhängung von Baustoffen im G. erklärt Vf. als Vorratsbildg. für das Wachstum der zahlreichen Pollenschläuche. Wenn auch im L. zunächst starkes Absinken des Zuckergeh. bemerkt wurde, so waren die Umlagerungen bei den Kohlenhydraten lange nicht so tiefgreifend wie beim Eiweiß. Über die Bedeutung des *Auxins* für die Postfloreationsvorgänge wurde noch keine Klarheit gewonnen. (*Biol. Zbl.* 67. 457–77. 1948. München.)

ERXLEBEN. 4450

Paul Jaeger, *Über die Keimung des Samens von Androcymbium gramineum Macbride in Gegenwart von Colchicin.* PERROT (*Bull. Sc. pharmacol.* 43. [1936.] 257) fand in allen Pflanzenteilen von *Androcymbium gramineum* MACBRIDE *Colchicin* (I). Vf. stellte fest, daß die Samen dieser Liliacee durch Behandlung mit I bei ihrer Keimung u. Entw. nicht gehemmt wurden, obwohl Behandlungsweise u. I-Konz. in weiten Grenzen wechselten. (*C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 227. 730–31. 11/10. 1948.)

ERXLEBEN. 4455

Hans von Euler, Mario Bracco und Leo Heller, *Die Wirkungen des Streptomycins auf die Samen und die Keimung grüner Pflanzen und auf die Polynucleotide.* Bei der Keimung von grünen Pflanzen (z. B. Gerste) auf *Streptomycin* (I)-haltiger Fl. blieben die Koleoptilen u. die ersten Blätter farblos. Ebenso wurden farblose Blätter von *Brassica Botrytis* u. a., die normalerweise am Licht ergrünen, bei Belichtung in I-Lsgg. nicht grün. v. EULER u. BRACCO (*Kemiska Arbeten*, Ny fôld II, 10. III. 1948) hatten schon festgestellt, daß I die Chloroplastensubstanz füllen kann. Verss. *in vitro* u. Beobachtungen an Schnitten behandelter Pflanzen lehrten, daß I wahrscheinlich durch die Fällung von *Nucleinsäuren* u. *Nucleoproteiden* in den Chondriosomen wirkt. Die gleiche Wrkg. konnte durch 2 synthet. Stoffe (*Synthalin* u. *Dimethyldiguanidin-1.2*) erzeugt werden (vgl. SELMAN u. WAKSMAN, *Mikrobiale Antagonismen u. Antibiotische Substanzen*. II. New York, 1947). (*C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 227. 16–18. 5/7. 1948.)

ERXLEBEN. 4455



Howard Gest und Martin D. Kamen, *Untersuchungen über den Phosphorstoffwechsel von grünen Algen und Purpurbakterien in Beziehung zur Photosynthese*. Vff. untersuchen die Aufnahme u. den Umsatz von Phosphat in verschied. Zellfraktionen bei Belichtung. Versuchsobjekte waren 2 Grünalgen (*Chlorella pyrenoidosa* (I) *Scenedesmus D<sub>3</sub>* (II) u. ein Purpurbakterium (*Rhodospirillum rubrum*, III). Das Nährmedium für I u. II entsprach etwa dem von GAFFRON (Biochem. Z. 292. [1937.] 241) das für III dem von v. NIEF (Bact. Rev. 8. [1944.] 1). Best. des Gesamt-Phosphats erfolgte als anorgan. Orthophosphat nach LOHMANN u. JENDRASSIK (Biochem. Z. 178. [1926.] 419), des anorgan. P in *Trichloressigsäure* (IV)-Extrakten nach FISKE-SUBBAROW (J. Biol. Chem. 66. [1925.] 375) u. des labilen Ester-P mit Hilfe der Meth. von LOWRY u. LOPEZ (J. Biol. Chem. 162. [1946.] 421). Die Versuchslsgg. enthielten P mit best. Geh. an <sup>32</sup>P. — Der totale P-Geh. u. die Verteilung in den Zellen hing stark von P-Geh. des Nährmediums ab. Bei hoher P-Konz. der Umgebung wurde viel P in den Zellen gespeichert, der leicht durch W. u. andere Lösungsmm. entfernt wurde. Bei Verwendung P-armer Nährslgg. fand sich kein auswaschbarer P in den Zellen. Das Auswaschen des P-Überschusses war ohne Einfl. auf die Photosynthese. Die P-Aufnahme war im Licht wesentlich größer als im Dunkeln (bezogen auf die in IV unlösl. Phosphate). Wurde die Photosynth. durch KCN gehemmt, dann ergab sich kein direkter Zusammenhang zwischen P-Aufnahme u. Atmungsintensität (gemessen durch CO<sub>2</sub>-Abgabe). — Der P-Umsatz in den Zellen u. die Herst. des Gleichgewichts zwischen innerer u. äußerer P-Konz. wurde durch einen geringen Teil des lösl. cellulären P. vermittelt. Licht begünstigte den P-Umsatz in den Zellen. — Die Verss. machten die Bldg. von Phosphatesteren unter Lichteinfl. wahrscheinlich, gaben jedoch keinen zwingenden Beweis für den Zusammenhang zwischen P-Esterentstehung und Lichtabsorption. (J. biol. Chemistry 176. 299—318. Okt. 1948. St. Louis, Washington Univ., Mallinckrodt Inst. of Radiol. and Dep. of Chem.)

ERXLEBEN. 4460

Sante Mattson, *Gesetze des Ionenaustausches*. 3. Mitt. *Das Donnan-Gleichgewicht bei der pflanzlichen Nährstoffaufnahme*. (Vgl. C. 1943. I. 2181.) Untersucht wird das DONNAN-Gleichgewicht bei der selektiven Ionenaufnahme der Pflanze. *Kaolin* (I)- bzw. *Bentonit* (II)-Quarzsand-Gemisch, in denen die Gerstenpflanzen wachsen, enthält K- u. Ca-Ionen in verschied. Verhältnissen, (10:90 u. 90:10, prozentual bezogen auf das Austauschvermögen). Die K/Ca-Verhältnisse variieren bei den I-Pflanzen zwischen 3,0 u. 19,8, bei den II-Pflanzen zwischen 4,9 u. 55,4. Diese Unterschiede werden als Valenzwrkg. gedeutet, gemäß der DONNAN-Ionenverteilung in einem Syst. zweier koll. Phasen (Boden u. Pflanze) von unterschiedlicher Ionenwirksamkeit. Die unterschiedliche Wirksamkeit der pflanzlichen Kolloide bewirkt auch die selektive Aufnahme ein- u. zweiwertiger Ionen. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 15. 308—16. 1948. Upsala, Inst. of Pedology.)

MOEWUS. 4470

B. D. Bolas und G. B. Portsmouth, *Wirkung von Kohlendioxyd auf die Ausnutzung des Mangans in Böden, welche Manganmangelerscheinungen hervorrufen*. Kartoffeln zeigten in einem bestimmten Boden (pH 8,0—8,5) häufig Mn-Mangelerscheinungen, obwohl neben viel CaCO<sub>3</sub> u. organ. Stoffen auch reichlich Mn vorhanden war. In Topfkulturen mit dem gleichen Boden wurde dieses Mn jedoch ausgenutzt. Vff. konnten zeigen, daß lokale Anhäufung von CO<sub>2</sub> (dichtes Wurzelsyst. der Topfpflanzen) für die Verwertung des Mn wichtig war, ohne daß dadurch das pH des Gesamtbodens beeinflusst wurde. (Nature [London] 162. 737. 6/11. 1948. London, Imp. Coll. of Science, Res. Inst. of Plant Physiol.)

ERXLEBEN. 4470

Willi Rudolph, *Hormone der Pflanzen*. Zusammenfassender Bericht über Chemie, Wirkungsweise u. prakt. Bedeutung der *Auxine*, *Pseudoauxine* u. *Blastokoline* (Antibiotica). (Ärztl. Forsch. 2. Nr. 11/12. Arbeits- u. Problemlber. 53—57. 25/6. 1948.)

ERXLEBEN. 4485

Liselotte Moewus, *Wachstum und Fortpflanzung von Hydrodictyon reticulatum* (L.) Roth. Auf das Wachstum (Kernteilung u. Vermehrung) der Zellen von *Hydrodictyon reticulatum* wirkte *Heteroauxin* (I) (Verd. 1:2 · 10<sup>4</sup> u. 1:5 · 10<sup>4</sup>) an sich nicht hemmend, nur die Membranstreckung war gestört. Doch sind die Verss. nicht eindeutig, da in der Nährslg. (Erdabkochung) vielleicht schon eine optimale Konz. an I vorliegt. — Durch *Maltose-Lsgg.* (II) (2% ig.) u. gleichzeitige Belichtung wurde die Bldg. von Zoosporen u. Gameten (auch bei sehr jungen Netzen schon) gefördert. Durch II wurden auch Zoosporen, die an sich mit einem elast. Stielchen an der Vakuolenhülle haften, frei beweglich u. zur Kopulation befähigt. (Biol. Zbl. 67. 511—37. 1948. Heidelberg, KWI f. medicin. Forschung.)

ERXLEBEN. 4485

Germaine Hurel-Py, *Vorläufige Bemerkung über die Wirkung von Naphthyllessigsäure auf Keimung und Wachstum der beblätterten Stämme von Funaria hygrometrica*.



*Naphthyllessigsäure* (I) hemmt in best. Konz. die Sproßentw. bei Blütenpflanzen. Bei dem Laubmoos *Funaria* gelingt es, in glucosehaltigem Medium aus Sporen Protonema u. Moospflanzen zu züchten. Bei Zusatz von I wird Bldg. beblätterter Sprosse gehemmt, bei  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> am stärksten, bei  $10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup> weniger. Länger als 8 Monate konnte auf diese Weise in  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> I Protonema kultiviert werden, ohne daß beblätterte Stämme entstanden. Durch I wird bei Moosen demnach die Bldg. von Knospen am Protonema gehemmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1256—58. 8/12. 1948.)

MOEWUS. 4486

C. Mentzer, *Über einen neuen Test zur Messung von Phytohormonwirkungen*. Vf. fand 6—10 Tage alte Pflänzchen von *Lens esculenta* bes. geeignet für die Messung von Wuchsstoffwirkungen. Der Test ist quantitativ, wenn alle Versuchsbedingungen konstant gehalten werden. Auf Grund ihrer Wrkg. ließen sich 3 Stoffgruppen unterscheiden. 1. Stoffe wie *Naphthyllessigsäure*, die schon bei geringen Dosen sofort den Phototropismus abschwächen, 2. Stoffe wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, die nach einer Latenzzeit von 24—48 Stdn. das Zellwachstum förderten, 3. wachstumshemmende Stoffe wie *Isopropylphenylcarbamat*. (C. R. hebd. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 142, 523—25. April 1948. Lyon, Fac. des Sci., Labor. de Chim. biol.)

ERXLIEBEN. 4486

Franz Moewus, *Ein neuer quantitativer Test für pflanzliche Wuchsstoffe*. Samen von *Lepidium sativum* (Gartenkresse) wurden unter optimalen Bedingungen zum Keimen gebracht. Als Testobjekte wurden nur Keimlinge verwendet, die nach 19—20 Stdn. gerade gewachsene Wurzeln von 5 mm Länge hatten (12—15%). Diese wurden 17 Stdn. (27°, Dunkelraum) auf mit der Versuchs-Lsg. angefeuchtetem Filtrierpapier belassen u. dann ihr Längenwachstum im Vgl. zu Wasserkontrollen bestimmt. Die Wrkg. der Wuchsstoffe wurde über ein großes Konzentrationsgebiet gemessen. *Cumarin* u. *Parasorbinsäure* zeigten nur Hemmung. Verschiedene Glykoside u.  $\delta$ -Caprolacton bewirkten Wachstumsförderung,  $\beta$ -Indolessigsäure je nach Konz. Hemmung oder Förderung. (Naturwiss. 35. 124—25. 1948. Heidelberg, KWI für medizin. Forschung.)

ERXLIEBEN. 4486

Börje Åberg, *Über den Mechanismus der Giftwirkung von Chloraten und einigen verwandten Substanzen auf junge Weizenpflanzen*. Untersucht wird die Schädigung von jungen in vitro gezüchteten Weizenpflanzen durch  $ClO_3$ -Ionen (I), wobei sich zeigt, daß 0,5 mmol.  $NaClO_3$  Gelbstreifung u. Welken der Blätter, Verfärbung u. Krümmung der Wurzeln bewirkt. I werden in der Pflanze teilweise reduziert. Vermehrte Belichtung der Sprosse steigert Red. u. schädliche Wirkung. Die Wrkg. auf Wurzeln ist unabhängig von der Belichtung. Temp.-Steigerung von 15 auf 25° verdoppelt I-Aufnahme, die schädigende Wrkg. wird nur wenig gesteigert.  $NO_3$ -Ionen (II) wirken I spezif. entgegen. II können durch  $Cl^-$ ,  $SO_4^-$  u.  $PO_4^-$ -Ionen nicht ersetzt werden. Bei gleichmäßiger Konzentrationsveränderung von I u. II bleibt der Schädigungsgrad konstant. Die Giftigkeit von I nimmt, je saurer die Lsg. wird, zu. *Bromat* wirkt ebenso stark wie I, *Jodat* ist weniger giftig als I u. *Bromat*. Sehr schädlich wirken  $ClO^-$  u.  $ClO_2^-$ -Ionen. Es wird geschlossen, daß I nicht unmittelbar auf das Plasma wirken, sondern über chem. Umlagerungen in empfindlichen Zellen, wobei spezif. Katalysatoren angenommen werden. Auf Grund der spezif. Gegenwrkg. von II, chem. Ähnlichkeit von I u. II u. wegen der Tatsache, daß I-Schädigung u. II-Red. unter gleichen Bedingungen u. am gleichen Ort stattfinden, wird angenommen, daß auch die postulierten katalyt. Vorgänge die gleichen seien. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 15. 37—107. 1948. Upsala, Inst. of Plant Physiol.)

MOEWUS. 4495

Ivar Ekdahl, *Die Wirkung von Chlorat und einigen verwandten Substanzen auf Wurzeln und Wurzelhaare junger Weizenpflanzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von  $ClO_3$ -Ionen (I) auf das Wachstum der Wurzelhaare ist gering. Wesentlich stärker ist die Wrkg. auf die Wurzeln selbst. Die I-Aufnahme erfolgt schnell, wahrscheinlich in gleichem Maße wie die Nitrataufnahme. Die Wasseraufnahme der Wurzel wird durch I nicht gestört. Dagegen unterbinden  $ClO^-$  u.  $ClO_2^-$ -Ionen die Wasseraufnahme augenblicklich (ebenso auch die Guttation der Blätter). Beide wirken sehr schädlich auf Wurzel- u. Wurzelhaarwachstum, wobei  $ClO^-$  unmittelbar das Plasma angreift.  $ClO_4^-$  ist wirksamer als I.  $Cl^-$  wirkt osmot., schädigt jedoch nicht wesentlich das Wachstum der Wurzelhaare. *J* wirkt ausgesprochen giftig auf die Wurzelhaare, hemmt aber das Wachstum der Wurzeln wenig.  $JO_3^-$ -Ionen wirken stärker als I,  $Br^-$  schwach,  $BrO_3^-$  stark. Die Befunde unterstützen die Annahme, wonach I u. Nitrat in den Zellen gemeinsam u. wahrscheinlich in gleicher Weise red. werden. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 15. 113—172. 1948. Upsala, Inst. of Plant Physiol.)

MOEWUS. 4495

Jean Politis, *Einfluß der Narkose und des Frostes auf die Farbänderung bei gewissen Blüten*. Verschied. rote Blüten (z. B. *Dianthus Caryophyllus*, *Papaver Rhoeas*, *Petunia*



*intermedia*) färbten sich in Ae. bzw.  $\text{CHCl}_3$ -Atmosphäre violett. Der gleiche Farbumschlag trat beim Vereisen (Methylchlorid) ein. Vf. nimmt an, daß sich durch die genannten Einfl. die Semipermeabilität der Protoplasmahaut ändert. Dadurch kommt der im sauren Zellsaft gelöste Farbstoff (*Anthocyane!*) in Berührung mit dem alkal. Plasma u. schlägt in violett um. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 1166. 29/11. 1948.)  
ERXLEBEN. 4495

### E<sub>5</sub>. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

Erik Vasseur, *Chemische Untersuchungen der Gallerthülle des Seeigelees*. Es wurden Elementaranalysen sowie Best. der Kohlenhydrate u. der Proteinkomponente der Gallerthülle (I) von Eiern von *Strongylocentrotus droebachiensis* (II), *Echinus esculentus* (III), *Psammechinus miliaris*, *Echinocardium cordatum* (IV), *Brissopsis lyrifera*, *Paracentrotus lividus* (V) u. *Arbacia lixula* durchgeführt. I wurde durch Behandlung mit Meerwasser gelöst, das je nach Art verschied.  $p_H$  hatte (4–5,8). Die Lsgg. wurden dialysiert. Die Trocknung des Materials erfolgte durch Ausfrieren. Das gallertige Material besteht zu 20–25% aus protein- oder peptidartigen Substanzen u. zu 75–80% aus veresterten Polysacchariden mit einer Sulfatgruppe je Monosaccharidrest. Die Polysaccharide scheinen bei II, IV u. V *Polymethylpentosen* (Polyfucose?) zu sein, bei III *Polyhexose* (Polygalaktose?). (Acta chem. scand. 2. 900–13. 1948. Stockholm, Univ., Wenner-Grens Inst. for Exp. Biology.)  
LÜPNITZ. 4520

A. C. Johnson, A. R. McNabb und R. J. Rossiter, *Lipoide des normalen Hirns*. Im ganzen Hirn von Meerschweinchen, Katzen u. Kaninchen wurde der Anteil an *Cerebrosid*, freiem u. gesamtem *Cholesterin*, *Phospholipoid*, *Lecithin*, *Sphingomyelin* u. *Kephalin* bestimmt. Ähnliche Unterss. wurden an der weißen u. grauen Hirnsubstanz von Katzen, Hunden, Biborn u. Menschen durchgeführt. (Biochemic. J. 43. 573–77. 1948. London, Canada, Univ., Dep. of Biochem.)  
EBERLE. 4520

A. C. Johnson, A. R. McNabb und R. J. Rossiter, *Lipoide der peripheren Nerven*. (Vgl. vorst. Ref.) In den peripheren Nerven von Kaninchen, Hund, Biber u. Mensch wurde der Anteil an *Cerebrosid* (I), freiem u. gesamtem *Cholesterin* (II), gesamten *Phospholipoid*, *Lecithin*, *Sphingomyelin* (III) u. *Kephalin* (IV) festgestellt. Der Geh. an essentiellen Lipoiden (I, Gesamt-II u. Gesamt-Phospholipoid) ähnelt mehr dem der weißen Hirnsubstanz als der grauen oder dem ganzen Hirn. In den peripheren Nerven ist mehr III u. weniger IV enthalten als in der weißen Hirnsubstanz. (Biochemic. J. 43. 578–80. 1948.)  
EBERLE. 4520

G. G. Winberg, *Passive Anaerobiose und mikroaerophiler Stoffwechsel der Wirbellosen*. Unterss. an Larven von *Chironomus plumosus* der untersten Wasserschichten der Seen, die prakt.  $\text{O}_2$ -frei sind. Gleich den Larven von *Oligochaeta* können die *Chironomus*-Larven nicht unbegrenzt ohne  $\text{O}_2$  leben. Einzelne blieben allerdings noch nach 120 Tagen in  $\text{O}_2$ -freier Umgebung am Leben. Beim Ausbleiben des  $\text{O}_2$  tritt an Stelle des oxybiot. der mit Glykogenspaltung verbundene anoxybiot. Stoffwechsel ein. Der  $\text{O}_2$ -Hunger in Geweben ist der n. Zustand für diese Tiere. Das erlaubt ihnen, die kleinsten Spuren des  $\text{O}_2$  in der Umgebung zu verwerten. Vf. spricht daher von einem mikroaerophilen Stoffwechsel. Vieles spricht dafür, daß für die parasitären Darmwürmer ähnliche Verhältnisse gelten. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 25. 107–22. Jan./Febr. 1948. Minsk.)  
DU MANS. 4550

H. Frunder, *Zur Methodik der fortlaufenden intravitale Gewebe- $p_H$ -Messung bei lokalen Entzündungsvorgängen*. Genaue Beschreibung einer Versuchsanordnung, die fortlaufende Messungen des Gewebe- $p_H$  am lebenden Tier über mehrere Tage ermöglicht. Wiedergabe einiger Kurven (physiol. Änderungen der acidot. Stoffwechsellaage, Infektionsverlauf). (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 250. 312–19. 1948. Leipzig, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)  
SCHLOTTMANN. 4550

Werner Heyde, *Bilirubin in der Peritonealflüssigkeit bei gynäkologischen Kranken*. Nach den Untersuchungsergebnissen von 1311 Douglas-Punktaten findet sich bei den häufiger vorkommenden gynäkolog. Erkrankungen in 28% der Fälle *Bilirubin* in der Peritonealflüssigkeit. (Zbl. Gynäkol. 70. 980–86. 1948. Hamburg-Altona, Frauenklinik.)  
EBERLE. 4552

H. Wohnlich, *Der Einfluß der Schweißsekretion auf die Alkalinisationskraft der Haut*. I. Mitt. Künstliche Schweißzeugung verändert die n. Alkalinisationsfähigkeit der Haut. Am Anfange imponiert eine Beschleunigung u. gegen Ende eine Verlangsamung der Alkalinisationsfähigkeit. Wird die Schweißsekretion durch *Atropin* inhibiert, so tritt eine Verzögerung der Alkalinisationsgeschwindigkeit auf. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 377–82. 1948. München, Univ., Dermatol. Klinik.)  
SCHMITZ. 4555



René Goffin, *Beitrag zum Studium der physiologischen und pathologischen Veränderungen der biliären Funktion*. Vf. gibt einen Überblick über die bisher vertretenen Meinungen um die Bedeutung des Sekretins (I). Am Hund konnte gezeigt werden, daß nach Bldg. einer Choledochusfistel u. Ligatur des Ductus cysticus u. Pylorus bei Injektion von 30 mg I pro kg Körpergewicht der Gallenfluß um ca. 100–200 % anstieg. Auch unter künstlich patholog. Verhältnissen zeigte I die gleiche choloret. Wirkung. Über Verss. mit den beiden Fraktionen des I, dem *Exkretin* u. dem *Inkretin*, wird berichtet. Der Einfl. des I auf die Exkretion des Pankreas u. der Darmwand, auf den Zuckerstoffwechsel, auf Blutdruck u. Diurese wird untersucht. Betrachtungen über humoralen oder nervösen Ursprung der biliären Hypersekretion nach intraduodenaler Injektion von verd. HCl werden angestellt. Die Bedeutung des I bei funktionellen Leberunterss. wird geschildert. (Ann. Soc. roy. Sci. méd. natur. Bruxelles 1. 1–56. 1948. Bruxelles, Univ., Labor. de Pharmacodynamie et de Thérapeutique.) BALZER. 4555

J. H. Burn und Pamela Holton, *Die Wertbestimmung von Sekretin und Pankreozymin*. Von dem ersten, 1,5 m langen Teil eines gewaschenen Dünndarms wurde die Schleimhaut entfernt, gefroren, zerkleinert u. mit eiskaltem Aceton gewaschen. Nach 24 Stdn. Trocknen wurde sie pulverisiert, im Soxhlet-App. 4 Stdn. mit Aceton extrahiert, getrocknet u. gut verschlossen bei 4° C im Dunkeln aufbewahrt. Hieraus können Extrakte durch Kochen mit HCl, Neutralisieren, Abfiltrieren der Proteine u. Auffüllen auf ein bestimmtes Vol. hergestellt werden. Für die Verss. wurde narkotisierten Katzen nach intravenösen Gaben dieses Extraktes u. einer solchen aus einem Handelspräp. der Pankreassaft mittels einer Kanüle entnommen. Zwischen der injizierten Menge u. dem abgeschiedenen Pankreassaft besteht eine lineare Beziehung, dessen Vol. indessen auch von individuellen Eigg. der Versuchstiere abhängt. Die Pankreassekretmengen, die am gleichen Tier als Folge zweier verschied. großer Dosen von Untersuchungsmaterial u. einer Standarddosis gewonnen werden können, machen eine Wertbest. möglich. Daß der Dünndarmextrakt auch *Pankreozymin* (I) enthält, konnte ebenfalls festgestellt werden. Nach mehrmaliger Injektion von *Sekretin* (II) hatte der Pankreassaft nur geringe diastat. Wrkg., die aber anstieg, sobald Dünndarmextrakt gegeben wurde. Das Prod. aus diastat. Wirksamkeit u. Vol. des produzierten Pankreassaftes ist proportional der injizierten I-Dosis. Der Dünndarmextrakt ruft gleichzeitig einen vorübergehenden Abfall des Blutdruckes hervor, der dem Histamin-Geh. zugeschrieben wird. Die acetontrockneten Pulver aus Dünndarmschleimhaut werden für die Festlegung eines internationalen Standards für I u. II empfohlen. (J. Physiology 107. 449–55. 30/9. 1948. Oxford, Univ., Dep. of Pharmacol.) LOCH. 4555

A. Lichtwitz, M. Grivoux und M. Delaville, *Zwei Fälle von Nanismus mit totaler Ovarialinsuffizienz und Hypersekretion gonadotropen Hormons (Turnersyndrom)*. Auf Grund eingehender klin., anatom. u. biol. Ermittlungen werden 2 Fälle des Komplexes: Zwergwuchs, vollständige ovariäre Insuffizienz, Überproduktion von gonadotropem Hormon u. angeborenen Anomalien (u. a. zahlreiche pigmentierte Naevi) bei n. Hypophysentätigkeit u. Intellektentw. beschrieben. Kombinierte Behandlung mit verschied. Sexualhormonen bewirkte keine wesentliche Größenzunahme, wohl aber eine partielle Restitution geschlechtsgebundener Phänomene. Es wird die Physiopathologie der ovariären Aplasie, der Vermehrung des gonadotropen Hormons, der Dystrophie u. des Zwergwuchses erörtert u. der Komplex als TURNERSCHES SYNDROM angesprochen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2823. 22/11. 1948. Paris, Hôpital Henri-Rouselle.)

SCHULENBURG. 4558

Fritz Wallau, *Aschheim-Zondeksche Schwangerschaftsreaktion und Vitamin E*. Bei schlecht ernährten Versuchstieren verliert die ASCHHEIM-ZONDEK-Rk. an Sicherheit. Durch Verfüterung von *Vitamin E* (I) an die Tiere läßt sich dieser Mangel beheben. Entgegen anderen Beobachtungen wurde durch I allein niemals eine positive Rk. ausgelöst. (Zbl. Gynäkol. 70. 1007–10. 1948. Gießen, Univ., Frauenklinik.)

EBERLE. 4558

Charles D. Kochakian, Mary N. Bartlett und José Gongora, *Einfluß von Kastration und Androgenen auf Körper- und Organgewicht sowie auf die Arginase und Phosphatase der Niere und Leber des männlichen Goldhamsters*. Weder Kastration noch Injektion von täglich 1 mg *Testosteron* (I) konnten bei den Kastraten Änderungen des Körpergewichts hervorrufen, wenn Goldhamster als Versuchstiere genommen wurden. Im 140-Tage-Vers. konnte der Fettansatz des Kastraten durch Implantation von I verhindert werden. Samenbläschen u. Prostata wurden durch I zu stärkerer Entw. angeregt, während Nieren- u. Lebergewicht unbeeinflusst blieben. Die *Arginase*-Aktivität, die durch Kastration etwas erhöht, u. die der *alkal. Phosphatase*, die hierdurch etwas erniedrigt wurde, gingen nach Behandlung mit I auf n. Werte zurück. Die Enzyme der



Leber blieben unbeeinflusst. (Amer. J. Physiol. 153. 210—14. 1/5. 1948. Rochester, Univ., School of Med., Dep. of Physiol.) LOOH. 4559

—, *Die Androgene in der Behandlung der schweren Angina pectoris.* Da mit Androgenen bei Thromboangitis obliterans gute Erfolge erzielt wurden, wurden sie auch bei Angina pectoris ausprobiert. Eine größere Anzahl von Patienten erhielt 3mal wöchentlich während der Dauer von 6 Wochen eine Injektion von 25 mg *Testosteronpropionat* (*Anertan*) ohne andere Behandlung. Die Resultate waren wenig befriedigend. Veränderung des Elektrokardiogramms oder Orthodiagramms wurden nicht festgestellt. Vergleichsverss. mit Sesamöl ohne Androgenzusatz konnten nicht ausgewertet werden. (Presse méd. 56. 821. 20/11. 1948.) G. SCHULZE. 4559

**Dietrich C. Smith und Samuel A. Matthews,** *Der Schilddrüsenextrakt von Papageienfischen und seine Wirkung auf den Sauerstoffverbrauch bei Bathystoma.* Schilddrüsen-gewebe, frisch u. getrocknet, sowie getrocknetes Gehirn, Muskelfleisch u. Leber von *Sparisoma spec.* wurden in Meerwasser mazeriert. Der Extrakt wurde 25 weißen Knurrfischen (*Bathystoma spec.*) abdominal injiziert. Danach wurden die Tiere bis 19 Tage in Respirationskammern gehalten. Über 16 g schwere Tiere zeigten ein beträchtliches Ansteigen des Sauerstoffverbrauches innerhalb von 24 Stdn. nach der Injektion, Tiere unter 16 g zeigten keine Erhöhung. (Amer. J. Physiol. 153. 215—21. 1/5. 1948. Baltimore, Md., Univ., u. Williamstown, Mass., Thompson Biol. Labor.) LÜPNITZ. 4562

**R. Cachera und M. Lamotte,** *Das Gesamtvolumen der festen Blutbestandteile und die zirkulierende Gesamtblutproteinmenge.* Das Gesamtvol. des Blutplasmas kann bestimmt werden durch Injektion einer bekannten Farbstoffmenge u. Best. der Verdünnung oder durch Gabe von radioakt. Eisen. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte differieren um 15—20%. Durch eine kombinierte Technik können brauchbare Resultate erhalten werden. Verschied. hämatolog. Anwendungsmöglichkeiten werden diskutiert. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2531—37. 22/10. 1948.) ARMBRUSTER. 4572

**B. Thorell,** *Beziehungen zwischen Hämoglobinsynthese und Fortschritt im Wachstum der Blutzellen.* Mit Hilfe mikrochem. Meth. gelang es, den Stoffwechsel der *Nucleinsäuren* (I) während der Erythropoese zu erfassen. I charakterisieren die Wachstumsphase der Blutzellen u. die Bldg. des Hämoglobins. Die Unterss. zeigen, daß bei n. Stoffwechsel die Entw. zum jugendlichen Erythrocyten in allen Phasen durch bestimmte cytochem. Aktivität gekennzeichnet ist. Bevor sich die Bldg. des spezif. Hämoglobins aus differenzierten Zellteilen ereignet, ist die Synth. der für das Wachstum charakterist. I ziemlich beendet. Bei verschied. patholog. Verhältnissen, bes. bei Anämien, wurden Modifikationen des cytochem. Verh. gefunden. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1705—08. 10/7. 1948. Stockholm.) BALZER. 4572

**K. Bingold und W. Stich,** *Über den Hämoglobinstoffwechsel.* Übersicht. (Dtsch. med. Wschr. 73. 501—06. 5/11. 1948.) JUNG. 4572

**G. Nylin,** *Untersuchung über die Blutvolumenänderung nach Prüfung der Muskelarbeit beim Menschen.* Die Unterss. ergeben, daß die durch radioakt. P markierten Erythrocyten vor u. nach Muskelarbeit an Menge gleich sind. Es gibt keine Reserveorgane, die die Erythrocyten nach körperlicher Belastung in den Blutstrom ausschütten, jedenfalls keine bedeutenden. Die Ungewißheit über die Existenz von Blutdepots beim Menschen steht im Gegensatz zu den durch BANCROFT bei Hunden gewonnenen Resultaten. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1675—77. 10/7. 1948. Stockholm.) BALZER. 4573

**Paul Chevallier und A. Fiehrer,** *Die Blutkoagulation.* Zusammenfassung der heutigen Erkenntnisse über die Blutkoagulation. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1349—59. 2/6. 1948.) SCHULENBURG. 4574

**R. Marx und H. Bayerle,** *Von der Antithrombokinaseaktivität des Blutes.* Am Syst. Menschenhirnthrombokinase - Kaninchenserum - MgSO<sub>4</sub>-Plasma (Kaninchen) wird die Gerinnungszeit des Testplasmas zur Best. der Antithrombokinaseaktivität des Serums ausgewertet. Ergebnisse: 1. Intravenöse Injektion von Gewebsthrombokinase vermindert, mehrfache Blutentnahme steigert die Antikineseaktivität des n. Kaninchenserums. 2. Durch Serum inaktivierte *Thrombokinase* wird durch vorübergehende Einw. von 0,1nNaOH reaktiviert. (Biochem. Z. 319. 9—17. 1/11. 1948. München, Univ., Patholog. Inst.) SCHLOTTMANN. 4574

**Erik Jorpes,** *Die Behandlung der Thrombosen mit Antikoagulationsmitteln.* Vf. berichtet über die prophylakt. Verwendung des *Heparins* (I) u. des *Dicumarols* (II) nach Operationen. Es wurden 250 mg I pro Tag in 4—5 Injektionen verabfolgt. Daneben machten die Patienten leichte Bewegungsübungen im Bett u. standen vorzeitig auf. Unter der bisherigen Behandlung traten bei 16% aller Fälle Komplikationen in



Form von Thrombosen oder Lungenembolien mit Infarzierung auf, nach Prophylaxe mit I bzw. II wurden Komplikationen nur bei 0,67% beobachtet. Die Art der Anwendung von I u. II bei postoperativen Komplikationen wird geschildert. Auch andere Erkrankungen, z. B. Thrombose der Netzhautvenen, Coronarthrombose, Mesenterialvenenthrombose u. Thrombose des Sinus cavernosus werden erfolgreich mit I behandelt, teilweise kombiniert mit Sulfonamiden. Frühzeitige Diagnose ist zur erfolgreichen Therapie einer Thrombose bes. wichtig. Die Initialsymptome werden geschildert. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1686—91. 10/7. 1948.) BALZER. 4574

J. K. Grant, *p*-Äthylphenylschwefelsäure im Ziegenharn. Aus dem Harn von Ziegen wurde *p*-Äthylphenylschwefelsäure in Form des K-Salzes, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>SK vom F. 264—266°, korr., isoliert. (Biochemic. J. 43. 523—24. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Biochem.) EBERLE. 4577

Bennett Sallman und Jorgen M. Birkeland, *Beziehungen von Zahl der Spermatozoen, Hyaluronidasetiter und Befruchtung*. Die Befruchtung soll angeblich bei Menschen u. Tieren von 3 Faktoren beeinflusst werden: Vorbereitung des Eies zur Aufnahme des Spermatozoons; Zahl der Spermatozoen; Enzym *Hyaluronidase* (I). — Die Zahl der Spermatozoen steht in naher Beziehung zum Geh. an I u. zum Prozentsatz Befruchtung beim Rindvieh. Jenseits eines Schwellenwertes verursachen erhöhte Mengen an I eine Verminderung der Befruchtung. — Es wird eine Gleichung aufgestellt zur Voraussage des Prozentsatzes der Befruchtung mit Zahl der Spermatozoen u. I als zwei unabhängigen Variablen. — Für künstliche Befruchtung soll der Samen eine maximale Zahl an Spermatozoen enthalten neben derjenigen Menge I, die gerade ausreicht, um das Ei aufnahmebereit zu machen. — Beim Menschen könnte in Fällen von Oligospermie ein Zusatz von I zweckmäßig sein. Meist dürfte aber Unfruchtbarkeit auf Überschuss an I beruhen. (Amer. J. Physiol. 152. 271—79. 1/2. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ.) HESSE. 4582

Gerhard Gaegtens, *Die Vitamine im funktionellen Geschehen der Frau*. Für die n. Ovarialfunktion der Frau sind neben dem Vitamin E, das nicht als spezif. Fruchtbarkeitsvitamin angesehen werden sollte, auch die Vitamine A, B u. C von größter Wichtigkeit. Während der Schwangerschaft ist bes. der Vitamin C-Bedarf weiter erhöht. Bei der Vitaminversorgung des Neugeborenen ist noch auf ausreichende Zufuhr von Vitamin K zu achten, durch die das häufige Prothrombindefizit ausgeglichen werden kann. Die Versorgung kann über die Mutter vor der Geburt oder direkt erfolgen. (Aerztl. Forsch. 2. 361—66. 25/10. 1948. Gütersloh/W.) EBERLE. 4587

G. B. Bietti, *Der gegenwärtige Stand der Kenntnisse über die Vitamine, die für die Augenheilkunde von Bedeutung sind*. Überblick über den Wissensstand hinsichtlich der Bedeutung der Vitamine für die Augenheilkunde. Es werden die Vitamine A, B-Komplex, C, D, E, H, K, L, P u. Nicotinsäure u. Nicotinsäureamid (PP) einzeln bzgl. ihrer physiolog. Wrkgg., therapeut. Anwendung u. die Krankheits Symptome bei A- bzw. Hypovitaminosen besprochen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2642—51. 2/11. 1948. Pavia, Univ., Klinik f. Augenheilkunde.) BRAUKMANN. 4587

Min Sen Li, *Der Vitamin A-Blutspiegel bei tuberkulösen Kindern und seine Beeinflussung durch Lebertran bzw. Lebertrankonzentrat (Vogan)*. Bei tuberkulösen Kindern wurde eine starke Erniedrigung des Vitamin A-Blutspiegels festgestellt, die durch Lebertran nicht zu beheben war. Durch Lebertrankonzentrat (Vogan) wurde der Blutspiegel innerhalb von 9—14 Tagen normalisiert. Der Ausheilungsprozeß wird durch die Hypovitaminose nicht behindert. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 77—81. Juli 1948. Köln, Univ., Kinderklinik.) EBERLE. 4587

—, *Die Isolierung und Reinigung des in der Leber vorhandenen „Faktors“ gegen perniciose Anämie*. SMITH u. Mitarbeiter (Chem. Age, 58. [1948.] 851) teilten mit, daß sie aus Leber einen hochwirksamen Stoff isolieren konnten. Aus 40 t Leber wurde 1 g des roten Kristallisates erhalten, von dem 14 γ zur Heilung der pernicioßen Anämie genügen. (Chem. Weekbl. 44. 364. 26/6. 1948.) ERXLBEN. 4587

Harold D. West und Raven Rivera Elliott, *Die Rolle der Pantothensäure bei der Achromotrie nach Sulfapyridin*. Ratten, die Pantothensäure-(I)-frei ernährt werden, zeigen verzögertes Wachstum u. Pigmentverlust der Haare, der nach etwa 3—4 Wochen in Erscheinung tritt. Dasselbe Bild zeigt sich in manchmal noch stärkerem Maße bei Tieren, die Sulfapyridin (II) erhielten, obwohl I in sonst ausreichender Menge vorhanden war. Später entwickelten sich noch andere Symptome. Neben anderen Wrkgg. des II stellt es auch einen Hemmstoff für I dar. (Arch. Biochemistry 16. 47—53. Jan. 1948. Nashville, Tenn., Meharry Med. Coll., Dep. of Biochem.) LOCH. 4587

F. Delbarre, *Die Rolle des Vitamins C im Stoffwechsel des Knochens*. Vf. berichtet über klin. nachweisbare Schädigungen des Skelettpapp. durch Mangelzustände bei



**Vitamin C-Defizit.** Er behandelte diese Fälle mit intravenösen Gaben von *hypophosphit-ascorbinsäurem Calcium* mit gutem therapeut. Effekt. Nebenwrkkg. wurden nicht beobachtet. Die Vorzüge des Mittels werden besprochen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 3244—46. 30/12. 1948. Paris, Hôpital Cochin.) WOLFGANG ALBRECHT. 4587

T. C. R. Shen, *Wechselwirkung zwischen Spurenelementen und Vitaminen oder Hormonen.* 1. Mitt. *Wirkung von Kupferchlorid plus Vitamin C auf den isolierten Kaninchen- und Rattendarm.* Geringe Mengen Kupferchlorid (I) (Konz.  $5 \cdot 10^{-5}$ ) u. Vitamin C (II) (Konz.  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ) haben für sich eine sehr geringe tonussteigernde Wrkg. auf den isolierten Kaninchen- bzw. Rattendarm. Beide Substanzen, zugleich oder in beliebiger Reihenfolge hintereinander dem TYRODE-Bad zugesetzt, lösen kräftige Kontraktion für 5—10 Min. aus, u. zwar in abnehmender Stärke am Duodenum, Jejunum u. Ileum; am Colon tritt entgegengesetzte Wrkg. ein.  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $ZnCl_2$  in äquimol. Konz. sind unwirksam, desgl. II nach Vorbehandlung mit Jod. Vorhergehende Atropinisierung des Darmes verhindert den Effekt von I + II nicht, ein Beweis seines rein musculetropen Charakters. Die Maximalkontraktion des Darmes steht zeitlich in enger Beziehung zu der rapiden Abnahme von II in der Bad-Fl. unter der Einw. von I (31 Vers.-Tiere). (Chin. J. Physiol. 16. 421—30. 1/12. 1948. Shanghai, Henry Lester Inst. of Med. Res.) SCHLOTTMANN. 4587

T. C. R. Shen, *Wechselwirkung zwischen Spurenelementen und Vitaminen oder Hormonen.* 2. Mitt. *Die Wirkung von Kupferchlorid plus Vitamin C auf den isolierten Kaninchen- und Rattenuterus.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von Kupferchlorid (I) u. Vitamin C (II) äußert sich in gleicher Weise auf den u. Uterus von Kaninchen u. Ratte wie auf den isolierten Darm. Uterusstreifen eines Kaninchens hoher Gravidität reagieren auf I + II in verstärktem Maße, solche eines Tieres mit beginnender Trächtigkeit dagegen mit ausgesprochener Tonuseniedrigung. Der ausgelöste Effekt gleicht im allg. dem durch Hypophysen-Hinterlappenextrakt hervorgerufenen. (50 Verss.) (Chin. J. Physiol. 16. 431—40. 1/12. 1948.) SCHLOTTMANN. 4587

Wu-Min Ch'en und Fu-T'Ang Chu, *Vitamin C-Bedarf bei Säuglingen und Kindern.* An 4 Säuglingen u. 2 Kindern wird (nach VAN EEKELLEN) der tägliche Vitamin C-Bedarf in mg/kg Körpergewicht ermittelt zu 3,72 (3 Monate), 4,88 (5 Monate), 2,47 (19 Monate), 2,08 (20 Monate), 2,10 (3 Jahre), 1,59 (8 Jahre). (Chin. J. Physiol. 16. 481—94. 1/12. 1948. Peiping, Peiping Union Med. Coll., Dep. of Med.) SCHLOTTMANN. 4587

G. Köhler, *Erfahrungen in der klinischen Behandlung mit einem neuen Vitamin-D<sub>2</sub>-Präparat.* Mit dem Vitamin D<sub>2</sub>-Präp. *Mykostin* (CHEM. PHARM. FABRIK DR. PONSOLD-Oschersleben) wurden bei Rachitis, Frakturen, bes. mit schlechter Kallusbldg., SUDÉCKScher Knochendystrophie, sek. Anämien, Tuberkulosen u. Verbrennungen 2. u. 3. Grades günstige Behandlungsergebnisse erzielt. (Therap. d. Gegenwart 1948. 140—41. Leipzig.) EBERLE. 4587

J. W. Camerer, *Vitamin D-resistente Rachitis.* In einem Fall von „Vitamin D-resistenter“ Rachitis wurde durch langdauernde Behandlung mit großen Mengen Vitamin D u. AT.10 völlige Heilung erzielt. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 68—71. Juli 1948. Köln, Städt. Kinderhospital.) EBERLE. 4587

Kurt Richter, *Untersuchungen zur Wirkungsweise von Vitamin E.* Nach Injektion von  $\alpha$ -Tocopherol-(I) in ein Horn des Uterus von Kaninchen wurde in allen Fällen eine beträchtliche Hypertrophie des mit *Follikelhormon* aufgebauten Endometriums der juvenilen kastrierten Tiere beobachtet. Im Gegensatz zu *Progesteron* traten bei Injektion von I die Veränderungen in beiden Hörnern gleichmäßig auf, obgleich nur ein Horn gefüllt u. beiderseitig unterbunden worden war. Ob I ähnlich wie Follikelhormon oder auf dieses aktivierend wirkt, konnte durch die Verss. nicht entschieden werden. (Zbl. Gynäkol. 70. 1000—07. 1948. Wien, Univ. II.-Frauenklinik.) EBERLE. 4587

W. Breipohl, *Zur Behandlung des Pruritus vulvae mit Vitamin F.* Bei primärem Pruritus vulvae wurden durch Behandlung mit Vitamin F (I), in Form des Hautfunktionsöls *Linola* (DR. AUG. WOLFF, Bielefeld-Sudbrack), gute Erfolge erzielt. Zusätzliche perorale Gaben von I scheinen die Heilung zu begünstigen. Bei symptomat. Pruritus, der auf ein anderes Leiden, wie Fluor oder Diabetes, zurückzuführen ist, muß natürlich das Grundleiden behandelt werden. (Zbl. Gynäkol. 70. 1016—21. 1948. Berlin, Univ., Frauenklinik.) EBERLE. 4587

William H. Adolph und Hui-Lan Yeh, *Calciumstoffwechsel der Ratte.* 1. Mitt. *Beziehung zum Oxalatgehalt der Diät.* Fütterungs-Verss. an Ratten ergeben, daß aus *Ca-Oxalat* als einziger *Ca*-Quelle im Futter *Ca* resorbiert wird; es wird etwa halb soviel



Ca verwertet wie bei Ca-Lactat-Fütterung. — 90 mg Na-Oxalat/100 g Körpergewicht täglich in Ca-freier Diät beeinflussen das Ca-Gleichgewicht nicht; nach 3-wöchiger Fütterung zeigt der Gesamtorganismus kein Ca-Defizit gegenüber dem n. ernährten Tiere. (Chin. J. Physiol. 16. 459—66. 1/12. 1948. Peiping, Yenching Univ., Dep. of Chem.) SCHLOTTMANN. 4589

Marianne Laubmann, *Über den Fetthunger der weißen Maus.* Bei freier Nahrungswahl sättigten sich weiße Mäuse aus den drei Nährstoffgruppen der Proteine, Kohlenhydrate u. Fette. Diätverss. wechselnder Zus. zeigten, daß sie eine Empfindung dafür haben, welche Stoffe sie aufnehmen müssen, um Mangelerscheinungen zu verhindern oder zu beheben. Der durch längeren Fettmangel erzeugte Hunger ist spezif. auf Fett gerichtet. Fettverarmung des Körpers registriert das Gehirn auch bei Ausschaltung des Gesichts-, Geruchs- u. Geschmackssinnes. (Naturwiss. 35. 348. 1948, ausgeg. März 1949. München, Univ., Zoolog. Inst.) ERXLBEN. 4589

Hsun Fan und Lan-Chen Kung, *Die scheinbare Verdaulichkeit der Proteine von Hirse, Reis und Hirse-Sojabohnen-Mehl bei gemischter Kost.* In 18-tägigen Verss. an 4 Personen wird die scheinbare Verdaulichkeit des Proteins von Hirse, Reis u. Hirse-Soja-Mehl (4: 1) zu 77,8, 81,3 u. 70,6% ermittelt. Das pflanzliche Eiweiß stellte 60% des Gesamteiweißes der gemischten Kost dar. (Chin. J. Physiol. 16. 451—58. 1/12. 1948. Peiping, Yenching Univ., Dep. of Home Economics.) SCHLOTTMANN. 4589

Dwight J. Ingle und James E. Nezamis, *Die Wirkung von Muskelarbeit auf die Toleranz eisviscerierter Ratten für Glucose.* Die Glucose (I)-Toleranz betrug bei erwachsenen eisviscerierten Ratten, in denen vorher durch Unterbindung der Vena cava zwischen Leber u. Nieren ein Kollateralkreislauf hergestellt war, in der Ruhe 16 mg für 100 g Ratte/Std., mit Insulin (II) ca. 72/100/Stde., bei Reizung eines Gastrocnemius ohne II ca. 48/100/Stde., mit II ca. 110/100/Stde. Die Toleranz war bei Reizung der gesamten Hinterschenkelmuskulatur wesentlich erhöht, nämlich ohne II ca. 160/100/Stde., mit II ca. 220/100/Stunde. In den nicht mit II behandelten Tieren war die Arbeitsleistung der zugeführten I-Menge ungefähr proportional. Bei geringerer I-Zufuhr war mit II die Arbeitsleistung kleiner; auch durch hohe I-Konz. wurde die Arbeitsleistung der eisviscerierten Tiere in Ggw. von II niemals erhöht. (Amer. J. Physiol. 155. 15—17. 1/10. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp.) LOHMANN. 4595

Henry D. Hoberman, Ethan A. H. Sims und John H. Peters, *Untersuchung des Kreatin- und Kreatinstoffwechsels des normalen Mannes mittels isotopen Stickstoffs.* In Fortsetzung der Arbeiten von Bloch u. Mitarbeitern (C. 1940. I. 2190) wurden durch Markierung des Gewebe-Kreatins (I) mit <sup>15</sup>N u. Best. der Isotopenkonz. in den Ausscheidungen die Veränderungen des im Körper von Erwachsenen gespeicherten I vor u. nach Verabreichung einer großen Menge der nicht isotopen Verb. beobachtet u. festgestellt, daß ca. 3% vom verabreichten I für andere N-haltige Stoffe als Kreatinin (II) anzusetzen sind, u. daß prakt. kein Übergang von I zu II vor der Mischung des zugeführten mit dem Körper-I eintritt. Die Umwandlungsrate (ausgeschiedenes/aufgebautes I) von endogenem I bei einer möglichst I- u. II-freien Diät wurde zu 1,64%/Tag ermittelt. Es wurde kein Gleichgewicht gefunden zwischen den zurückbehaltenen u. der tatsächlich gespeicherten oder zusätzlich als II ausgeschied. I-Menge; dies wird mit einer Hemmung des Aufbaus von endogenem in Ggw. von exogenem I erklärt u. durch Unters. der Ausscheidung von Guanidinoessigsäure (III) vor u. nach der I-Darreichung gestützt. Die mit dem Harn ausgeschiedene III nimmt nach I-Gaben zu. Die orale Verträglichkeit von III wird durch gleichzeitige I-Dosen deutlich herabgesetzt. Gemeinsame Darbietung von I u. III erhöht den III-Geh. des Harns um mehr als 100% über den Kontrollwert. Nach intravenöser Injektion von <sup>15</sup>N-III entsprechen die im Harnstoff u. NH<sub>3</sub> gefundenen Mengen <sup>15</sup>N denen nach gleichen oralen Gaben; es wird also beim Erwachsenen eine charakterist. Menge III zu anderen Rkk. als zum I-Aufbau benutzt. Das täglich ausgeschiedene II war dem I im Körper direkt proportional. Die I-Aufnahme durch den Muskel erfolgt in meßbarer Höhe. Die hierbei mitwirkenden Vorgänge, z. B. die Beteiligung von I an einer Verdrängungsrk., werden erörtert. (J. biol. Chemistry 172. 45—58. Jan. 1948. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Internal Med.) SCHULENBURG. 4596

Ingrid Heerhaber, *Über die Atmung im mensuellen Cyclus der Frau.* Aus den Erregbarkeitskurven für CO<sub>2</sub> von 6 Vers.-Personen im Verlauf von insgesamt 11 mensuellen Cyclen ergibt sich: 1. Die Ansprechbarkeit des Atemzentrums (I) auf CO<sub>2</sub> ist prämenstruell am größten u. in der späten Proliferationsphase am geringsten. 2. Die Erregbarkeit des I ist prämenstruell meist leicht gesteigert. 3. Die Reizschwellenerniedrigung des I hängt wahrscheinlich mit der Bldg. des Corpus luteum zusammen, da Injektion von Progesteron den gleichen Effekt erzielt. 4. Bei 2 der Vers.-Personen tritt neben



der prämenstruellen noch eine zweite Reizschwellenerniedrigung um die Mitte des Cyclus auf. — Meßmeth. u. Einzelheiten der Verss. werden angegeben. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 250. 385—95. 1948. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4596

B. Katz, *Die elektrischen Eigenschaften der Muskelfasermembran*. Der Wert für die Membrankapazität der Muskelfaser (etwa  $5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) ist etwa 5mal größer als für andere Zellmembranen. U. a. werden die Beziehungen zwischen den elektr. Konstanten der ruhenden Muskelfaser u. einigen physiol. Eigg., wie Zeitfaktor der Erregung, Ausbreitungsgeschwindigkeit, Größe der Deklination des Endplattenpotentials eingehend besprochen. Die Verss. wurden am Frosch ausgeführt mit isolierten Muskelfasern u. an einzelnen Muskelbündeln des M. adductor magnus u. am M. extensor longus dig. IV. Mit unterschwelligen Strömen von etwa 0,1 Sek. Dauer wurden Wellenform u. Abnahme der extrapolaren Potentialveränderungen bestimmt. Bei den Muskelfasern, deren Durchmesser in den Adductormuskeln  $75\mu$  u. im Extensor  $45\mu$ , mit einer charakterist. Länge von 0,65 bzw. 1,1 mm beträgt, waren bei  $22^\circ$  die Membranzeitkonstanten 3 u. 18,5 m/sec., der spezif. Widerstand des Myoplasmas ungefähr  $230\ \Omega\text{cm}$ , der Querschnittswiderstand der Fasermembran 1500 u.  $4300\ \Omega\text{cm}^2$ . (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B 135. 506 bis 534. 1947/48. London, Univ. Coll. Biophys. Res. Unit.) LOHMANN. 4597

G. Schapira und J. C. Dreyfus, *Der Stoffwechsel des Eisens und die normale und pathologische Biochemie des Muskels*. Untersucht wird hauptsächlich der Geh. im Muskel an Nighthämin-Gesamteisen u. an mit Pyrophosphat extrahierbarem Eisen. Allgemein ist der Fe-Stoffwechsel bei den sek. Atrophien u. den Myopathien verschieden. Das Myoglobin ist in beiden Fällen vermindert, das Nighthämin-Fe nimmt bei der Atrophie zu, bei den Myopathien ab. Das Serum-Fe ist bei der Poliomyelitis stark vermehrt (von im Mittel n.  $91\gamma \pm 8,4/100$  ml Serum auf  $202 \pm 15$ ), wahrscheinlich auf Grund des vermehrten Myoglobinabbaues; die Erhöhung fehlt bei den Myopathien. Bei Anämien wird mehr Fe vom Muskel aufgenommen als normalerweise. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2059—63. 26/8. 1948. Hôp. des Enfants-Malades.) LOHMANN. 4597

Robert S. Harris and Kenneth V. Thlmann, *Vitamins and Hormones. Advances in Research and Applications* Vol. V u. VI. New York: Academic Press, Inc. 1947/1948.

L. Justin-Besançon et H. P. Klotz, *Les avitaminoses*. Paris: Ed. Méd. Flammarion. 1948. (204 S.)

L. Martin and M. Hynes, *Clinical Endocrinology*. London: J. and A. Churchill. 1948. (222 S.) 15 s.

H. Rein, *Vegetative Physiologie*, Teil I. Bd. 57 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“. (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science.) Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung. 1948. (224 S.) 8°. DM 10,—.

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

T. C. R. Shen, *Untersuchungen über die Wirkungen von Zink*. 1. Mitt. *Einfluß von Zinksulfat auf die Wirkung von Acetylcholin; Vergleich mit Vitamin B<sub>1</sub> und anderen Substanzen*. Zinksulfat (I) in geringer Konz. ( $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ) verstärkt die Wrkg. von Acetylcholin (II) (Konz. 2—3 $\gamma$ ) auf den isolierten Kaninchendarm u. schützt noch in einer Konz. von  $10^{-6}$  II gegen die Inaktivierung durch 10fach verd. defibriertes Kaninchenblut bzw. -serum. Thiamin (III) hat den gleichen Effekt wie I.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  schützen, abnehmend in dieser Reihenfolge, gleichfalls II gegen die zerstörende Wrkg. von Blut bzw. Serum. Verss. am Krötenherzen verlaufen in gleichem Sinne u. bestätigen die Hemmung der Cholinesterase durch I u. III. (Chin. J. Physiol. 16. 403—20. 1/12. 1948. Shanghai, Henry Lester Inst. of Med. Res.) SCHLOTTMANN. 4606

T. C. R. Shen, *Untersuchungen über die Wirkungen von Zink*. 2. Mitt. *Zink in seiner Beziehung zur Aktivität der Kohlensäureanhydratase*. (1. vgl. vorst. Ref.) Während Zink (als Sulfat bzw. Chlorid) keine Wrkg. auf den isolierten Kaninchendarm ausübt, wenn nur O<sub>2</sub> durch das TYRODE-Bad geleitet wird, stimuliert es Tonus u. Amplitude, wenn O<sub>2</sub> mit 10% CO<sub>2</sub> verwendet wird. (Nach unphysiol. hoher CO<sub>2</sub>-Dosierung wird der entgegengesetzte Effekt beobachtet; p<sub>H</sub>-Abfall!). Bei Ggw. von Sulfanilamid (Konz.  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ) tritt die Zn-Wrkg. nicht oder nur schwach auf. Vf. diskutiert die Möglichkeit, daß Zn-Ionen das Wirken der Kohlensäureanhydratase beeinflussen, die ja die Rk.  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  in beiden Richtungen katalysiert. — (40 Vers.) (Chin. J. Physiol. 16. 441—50. 1/12. 1948.) SCHLOTTMANN. 4606

O. Eggert, *Gegen das Einreiben mit metallischen Salben*. Vf. stellte fest, daß nach Einreiben Hg-haltiger Salben zur Erzeugung einer Hyperämie das Hg sich zum Teil im Körpergewebe eingelagert hatte u. dort einen latenten Entzündungszustand schuf. Chron. Lähmungen bei Pferden sollten daher besser durch Hydro- oder Thermo-therapie bekämpft werden. (Tierärztl. Umschau 3. 247—48. August 1948. Grebenstein.) ERXLEBEN. 4606



J. I. Anderton, J. N. Smith und R. T. Williams, *Beobachtungen über die Art der Hydroxylgruppe, die im Kaninchen Äthersulfate bildet*. Die Bldg. von Ätherschwefelsäureverb. im Tierkörper tritt auch bei anderen Oxyverb. als Phenolen auf. Bedingung ist, daß die Werte für  $p_{\text{H}}$  von derselben Größenordnung sind wie bei Phenolen, also zwischen 7 u. 10 liegen u. daß das OH einem Enolsyst. angehört. *Isobarbitursäure*, die diese Bedingungen erfüllt, bildet Äthersulfate. (Biochem. J. 43. XXXV. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) EBERLE, 4607

Melchior Reiter, *Über die Hämoglobinbildung durch p-Nitro-o-toluidin*. Toxikolog. Prüfung des als Süßstoff brauchbaren *p-Nitro-o-toluidins* (I). 0,3 g/kg führen nicht regelmäßig, 0,6—0,7 g/kg dagegen sicher zum Tod von Meerschweinchen innerhalb 48 Stdn. nach intraperitonealer Gabe in Rapsöl. Die Hämoglobin (II)-Bldg. ist gering, HEINZsche Körperchen treten nicht auf. Die Tiere gehen unter Streckkrämpfen zugrunde. 0,1 g/kg/Tag führte in ca. 2 Wochen zum Tode (zwei Tiere). Haarausfall, Gewichtsverlust, Anämie treten unter der Behandlung auf; postmortal zeigt sich Verfettung u. trübe Schwellung an verschied. Organen. — An Katzen kommt es nach ca. 3 Stdn. zum Maximum einer II-Bldg., welche im Verlauf von ca. 10 Stdn. wieder abklingt. HEINZsche Körperchen traten regelmäßig auf. Die angewandten Dosen betragen zwischen 1 u. 500 mg/kg. Es wurde im Maximum je Mol I etwa 3,7 val Hämoglobin in II umgewandelt, so daß das Prod. stärker wirksam ist als *m-Nitroanilin*. Nervöse Erscheinungen wurden an Katzen nicht gesehen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 327—31. 1948. München, Univ., Pharmakol. Inst.) JUNG, 4607

Jean Guillhon, *Wirkung eines Aminophenylsulfons auf die Entwicklung einer Infektionskrankheit der Bienen*. 4,4'-Diaminodiphenylsulfondigalaktosid bewirkt, in einer Konz. von 8 g/Liter 50%ig. Zuckersirup, mindestens 4mal mit 8—10 Tagen Abstand in Mengen von 0,5 Liter gegeben, eine Heilung der Bienenvölker von der Eierfäule (loque du couvain). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1929—30. 7/6. 1948.) OFFE, 4610

Sivrière, *p-Aminosalicylsäure in der Behandlung von Lungen- und Rippenfelltuberkulose*. Vf. bespricht die bisherigen Erfahrungen der Tbc-Therapie mit *p-Aminosalicylsäure* u. berichtet über eigene Verss. betreffend die Anwendung von I verschied. Konz. in Form von intravenösen Injektionen, Aerosolen u. Suppositorien. (Presse méd. 56. 791—93. 13/11. 1948. Passy, Haute-Savoie, „l'Hermitage“ u. „La Passerane“.) HANNS SCHMIDT, 4610

Gustav Lobenhofer, *Über die antibakterielle Behandlung der Diphtherie*. Bei der Behandlung von Diphtheriebacillenträgern mit Penicillin- bzw. Penicillin-Sulfonamid-Spray wurden ausgezeichnete Erfolge erzielt. Zur Herst. der Spray-Lsg. wurden 100 000 OE in 50 ccm physiol. NaCl-Lsg. aufgelöst. Bei täglich 3—5mal Spritzen wurden etwa 9 000—20 000 OE verbraucht. (Therap. d. Gegenwart 1948. 125—27. Nürnberg, Städt. Krankenhaus.) EBERLE, 4611

D. Stucki, *Behandlung von Abscessen des kleinen Beckens durch lokale Penicillin-Injektionen*. Die lokale Penicillin-(I)-Behandlung wird vor allem für Erkrankungen des kleinen Beckens vorgeschlagen, die durch Strepto-, Staphylo- u. Gonokokken hervorgerufen sind. Sie hat sich dagegen bei tuberkulösen Prozessen als wirkungslos, teilweise sogar als schädlich erwiesen. Von einer Kombination des I mit anderen Medikamenten wird abgeraten. (Schweiz. med. Wschr. 78. 790—95. 14/8. 1948. Soleure, Hôpital des Bourgeois.) G. SCHULZE, 4611

René Martin, Bernard Bureau und Yves Chabbert, *Die Aufgabe des Laboratoriums während der Streptomycinbehandlung*. An Hand von Untersuchungsergebnissen wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Streptomycin-(I)-Behandlung bzgl. Blutspiegel, Empfindlichkeit der Erreger u. ihrer während der Behandlung erworbenen Resistenz zu kontrollieren. — Nach intramuskulärer Injektion von 0,25 g I betrogen die Blutspiegelspitzen nach 1 Stde. 20—40, nach 4 Stdn. etwa 3 Einheiten ( $\gamma$ /ccm). Die individuellen Schwankungen waren sehr stark. Die beobachteten Resistenzsteigerungen während der I-Behandlung betrogen nach 3 Behandlungstagen 17—26, nach 10 Behandlungstagen 50, gegenüber 8—13 E. vor der Behandlung. — Die I-Best. wurde in glucoshaltiger Nährlsg. unter Zugabe von Phenolsulphothalein mit dem Oxford-Staphylokokkus als Testkeim in Form der Verdünnungsreihe vorgenommen. (Presse méd. 56. 122—24. 21/2. 1948. Paris, Hôp. Pasteur.) IRRGANG, 4611

Fritz Hahn, *Untersuchungen über die Angriffspunkte von Cardiazol und Coramin*. I. Mitt. *Über die Krampf- und Weckwirkung*. Aus einer Reihe neuer Unterss., die zusammen mit schon bekannten Befunden bewertet werden, werden folgende Schlußfolgerungen hinsichtlich der Wirkungsweise u. des Angriffspunktes von Coramin (I)



u. *Cardiazol* (II) gezogen: die erregende Wrkg. von I bevorzugt die niederen Abschnitte des Zentralnervensyst., die von II die höheren. Werden in einer hinsichtlich Krampfauslösung äquivalenten Dosierung (II: I = 1:5 bei der Katze intravenös oder = 1:7,5 beim Kaninchen intravenös oder = 1:8,5 beim Kaninchen subcutan) am mit *Numal*-narkotisierten Kaninchen angewendet, so ist die Weckwrkg. von II stärker sowohl hinsichtlich der Vollständigkeit als auch hinsichtlich der therapeut. Breite, u. außerdem macht sich bei höheren Gaben von I eine Verlängerung der Narkose bemerkbar, die auf eine lähmende Wirkungskomponente zurückgeführt wird. Die Weckwrkg. von Partialdosen von II läßt sich durch hinsichtlich Krampfwrkg. äquivalente Zusatzgaben von I nicht zur vollen II-Wrkg. ergänzen. Das Krampfdosenverh. von II: I wird in der Narkose im Sinne einer Annäherung der Krampfdosen verschoben. Ähnlich verhält es sich am nicht narkotisierten decapitierten Tier. Der Synergismus von I u. II hinsichtlich Krampfwrkg. nach intravenöser Gabe ist unteradditiv, was ebenfalls auf verschied. Angriffspunkt hindeutet. Für das Fehlen eines Synergismus von I u. II mit *Strychnin* wird eine Erklärung zu geben versucht. (Vgl. auch C. 1948. I. 133). (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 552—62. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., Pharmakol. Inst.) JUNKMANN. 4620

Fritz Hahn und Kurt Simon, *Untersuchungen über die Angriffspunkte von Cardiazol und Coramin*. 2. Mitt. *Über die Blutdruckwirkung*. (1. vgl. vorst. Ref.) An 6 Kaninchen wird die Schwellendosis (intravenös) für die Blutdrucksteigerung mit 5 mg/kg *Cardiazol* (I) u. 9 mg/kg *Coramin* (II) ermittelt. Da das Krampfdosenverhältnis von I: II etwa 1:7,5, das Verhältnis äquieffektiver Blutdruckdosen ca. 1:1,5 bis 1:3 beträgt, so besitzt bei der üblichen therapeut. Dosierung II eine größere Affinität zum Vasomotorenzentrum als I. — Die an der Katze beobachtete blutdrucksenkende Wrkg. von II tritt am Kaninchen nicht auf. Durchströmungsverss. an der isolierten hinteren Körperhälfte der Ratte ergeben kein eindeutiges Resultat bzgl. einer peripheren gefäß-erweiternden Wrkg. von II. Dagegen zeigt II schon in einer Konz. von 1:15 000 am isolierten Rinder-Carotisstreifen eine Herabsetzung der Adrenalinempfindlichkeit. I wirkt zwar in gleichem Sinne, doch erst bei einer Konz. von 1:6000. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 563—71. 1948.) SCHLOTTMANN. 4620

Fritz Hahn, *Untersuchungen über die Angriffspunkte von Cardiazol und Coramin*. 3. Mitt. *Über die Wirkung auf den zentralen Parasympathicus*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei Kaninchen besteht eine ausgesprochen schlechte Verträglichkeit des *Coramins* (I) in der *Chloralosenarkose*. Schluckreflexlähmung durch Narkose u. sehr starke Anregung der Speichelsekretion durch I führen zum Ersticken durch Speichelaspiration bereits nach subcutaner Zufuhr von 200 mg I/kg (tödliche Dosis beim nicht narkotisierten Tier 300—400 mg/kg). In *Numal*narkose sind für den gleichen Effekt 900 mg I/kg erforderlich; hier dürfte eine stärkere Lähmung des parasympath. Zentrums durch das Narkosemittel vorliegen. Die starke Speichel-Wrkg. von I infolge zentraler Reizung des Parasympathicus wird durch hohe *Atropin*-Gaben aufgehoben. *Cardiazol* (II) wirkt sehr viel schwächer auf die Speichelsekretion; es sind ca.  $\frac{2}{3}$  der wirksamen I-Dosen zur Erzielung des gleichen Effektes erforderlich, d. h. II ist als schwächerer Parasympathicusstoff zu bezeichnen (Berücksichtigung des Krampfdosenverhältnisses u. der therapeut. üblichen Dosierung). (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 572—81. 1948.) SCHLOTTMANN. 4620

Fritz Hahn, *Untersuchungen über die Angriffspunkte von Cardiazol und Coramin*. 4. Mitt. *Über die Wirkung auf den zentralen Sympathicus*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Steigerung der Blutzuckerwerte beim Kaninchen durch *Coramin* (I) u. *Cardiazol* (II) (Dosierung: halbe Krampfdosis) ist prakt. gleich. Durch *Numal* (0,6 cm<sup>3</sup>/kg) intraperitoneal wird die Blutzucker-Wrkg. beider *Analeptica* in gleicher Weise unterdrückt. — Am Darm des narkotisierten Meerschweinchens bewirken I u. II gleiche Hemmung der Peristaltik bei Dosierung im Krampfdosenverhältnis. Somit ist die Wrkg. von I u. II auf den Sympathicus gleich (im Gegensatz zur Wrkg. auf Blutdruck u. Parasympathicus). (5. Mitt. vgl. C. 1951. I. 752.) (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 582—89. 1948.) SCHLOTTMANN. 4620

W. Nitsch und R. Heidrich, *Mitteilungen zur SEE-Medikation*. Die Verordnung von SEE (*Scopolamin*, *Eucodal*, *Ephetonin*) bei Zuständen mit Luftnot hat mit größter Vorsicht zu erfolgen, da die ernährungsbedingte Verminderung der Widerstandsfähigkeit auch für die Verträglichkeit der Narkotica gilt. Vor allem müssen bei jeder SEE-Anwendung kreislauf- u. atemanregende Mittel gefahrlos sein. Bei Asthma bronchiale, bes. beim Status asthmaticus, sollte SEE nicht mehr angewendet werden. (Therap. Gegenwart 1948. 136—38. Jena, Univ., Poliklinik.) EBERLE. 4621



A. Schnitzer, *Über Stoffe mit Antihistaminwirkung*. Vorinjektion einer kleinen Dosis Cibazol (0,2 g subcutan) verringert die schockauslösende Histamin-(1)-Dosis beim Kaninchen auf ca. 0,1 mg (n. Dosis 0,6—3 mg). Tox. Wrkgg. der Sulfonamide werden daher zum Teil als Folge einer I-Mobilisierung bzw. -Sensibilisierung aufzufassen sein. (Dermatologica [Basel] 97. 10—25. 1948. Zürich.) JUNG. 4625

Klaus Becker, *Bemerkungen zu der Arbeit von Fritz Heim und Erich Rödiger über tagesperiodische Schwankungen des Blutdrucks und der Blutdruckreaktion auf intravenöse Sympatolinjektion*. (Vgl. HEIM u. RÖDIGER, C. 1948. I. 830.) Verss. zeigten, daß die physiolog. Schwankungsbreite des Blutdrucks geringer ist, als HEIM u. RÖDIGER angeben. Die summar. Mittelwertbildg. wird ebenfalls als allzu sehr vereinfachend abgelehnt. (Klin. Wschr. 26. 600—01. 1/10. 1948. Freiburg, Univ., Chirurg. Klinik.) JUNG. 4630

R. Benda, *Le curare*. Physiologie générale. Indications thérapeutiques. Paris: Exp. Scient. franç. 1948. (99 S.)

P. Bouquet, *Venins de serpents et antivenins*. Paris: Editions médicales Flammarion. (157 S. m. 10 Abb.)

L. Dautrebande, E. Philpot and M. J. Dallemagne, *Introduction à l'étude de l'Anæsthesie*. Paris: Masson. & Cie. (1295 S. m. 288 Abb.)

C. Gutiérrez-Noriega, *Farmacologia y sus Aplicacions Terapeuticas*. Lima EdIt. Médica Peruana. 1948. (515 S.)

### F. Pharmazie. Desinfektion.

C. F. Polifka, *Erfahrungen mit verschiedenen Kunststoffen*. Zahnprothesen lassen sich aus Mischungen von Heliodon mit Ag-Amalgam sowie aus Mischungen von Paladon mit Propalat u. Parapal herstellen. (Dtsch. dentist. Z. 2. 134—35. Sept. 1948.) NOUVEL. 4798

Lyman C. Craig, Harold Mighton, Elsood Titus und Calvin Golumbic, *Identifizierung kleiner Mengen organischer Verbindungen durch Verteilungsuntersuchungen*. Die Best. der Reinheit organ. Verbb. durch Best. von F., E., Kp., Abkühlungskurven usw., verknüpft mit Verss. zur Fraktionierung nach irgendeinem Verf. ist nur brauchbar, wenn die Verbb. unter den gewählten Bedingungen beständig sind. Viele organ. Verbb. erfüllen dieses Erfordernis nicht, zu ihnen gehören die meisten Mittel gegen Malaria. Sowohl die bekannte Löslichkeits- wie auch die Verteilungsmeth. von CRAIG wurden zu deren Reinheitsprüfung angewandt u. die letztere zuletzt fast ausschließlich benutzt. Eingehend beschrieben ist die Unters. von 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutyl-amino]-chinolindiphosphat (Mittel 7618 des Antimalarial Survey) u. von Plasmochin, bei dem das Cl in 7-Stellung durch CH<sub>3</sub>O ersetzt ist, in Form seines Citrats, F. 126—128°. In letzterem fand sich ein bei 136—139° schm. Citrat eines Strukturisomeren als Verunreinigung. Ein Gegenstromverteilungsdiagramm, wie sie in dieser Arbeit gegeben sind, gibt ein sehr instruktives Bild vom Standpunkt der Identifizierung aus. Es läßt sich zu diesem Zweck als physikal. Konstante verwenden, da sich das Verteilungsverhältnis für das verwendete Phasenpaar leicht errechnen läßt (WILLIAMSON u. CRAIG, J. biol. Chemistry 168. [1947.] 687). (Analytic. Chem. 20. 134—39. Febr. 1948. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) BEHRLE. 4880

Mölnycke Väveriaktiebolag, Göteborg, Schweden (Erfinder: S. U. T. Åberg), *Herstellung von elastischen Binden*. Man imprägniert eine Gazebinde auf beiden Seiten mit einem in der Mitte liegenden Klebstreifen. Man kann auch mehrere einander entsprechende Klebstoffstreifen auftragen. Die Binden dienen als selbstklebende Verbandstoffe, bes. für Verrenkungen. — Imprägnierungsvorrichtung. (Schwed. P. 123 365 vom 4/3. 1946, ausg. 23/11. 1948.) J. SCHEMDT. 4795

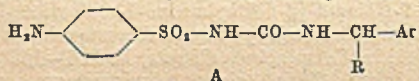
Karl Arvid Johannes Wretling, Stockholm, Schweden, *Für intravenöse Injektionen geeignete Lösungen von Aminosäuregemischen*. Bei der enzymat. Hydrolyse von Proteinen, wie Casein oder Butalbumin, erhält man Gemische aus Aminosäuren u. Peptonen, die noch beträchtliche Mengen an Polypeptiden u. anderen in W. unlösl. Eiweißspaltprodd. enthalten. Bei direkter Einführung in die Blutbahn erzeugen diese Prodd. tox. Effekte. Um die störenden Stoffe zu beseitigen u. zugleich die bei Dialyse bei tiefer Temp. (0°) bestehende Gefahr einer Einschleppung bakterieller Verunreinigungen auszuschalten, werden die konz. Hydrolysate auf 70—80° erhitzt u. gegen dest. W. von 70—80° dialysiert, danach unter sterilen Bedingungen filtriert u. eingestellt. Bis zu 80° wurde noch keine Zers. oder starke Verfärbung der Lsgg. beobachtet. Sie sollen zur künstlichen intravenösen Zusatzernährung geeignet sein. (A. P. 2 433 879 vom 1/4. 1944, ausg. 6/1. 1948. Schwed. Prior. 29/3. 1943.) GANZLIN. 4807

C. M. Armstrong Inc., Richard Block und Diana Bolling, V. St. A., *Scheidung von Polyaminosäuren, wie Arginin, Histidin, Lysin, von Monoaminosäuren und gegebenenfalls voneinander*. Man stellt eine wss. Lsg. von mineralisuren Salzen der Aminosäuregemische her, läßt sie über ein kationenaustauschendes Harz, das mit einer Mineral-



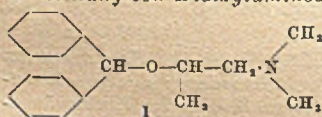
säure vorbehandelt ist, fließen, bis der  $p_H$ -Wert der abfließenden Lsg., der zunächst auf einen sehr geringen Wert fällt, auf höchstens 3 ansteigt oder eine chem. Prüfung, z. B. mit Phosphorwolframsäure, das Auftreten größerer Mengen Polyaminosäuren in der abziehenden Fl. anzeigt. Die von dem Harz adsorbierten Säuren werden nun dadurch gewonnen, daß man bas. oder saure Desorbierungsmittel einwirken läßt. Wendet man mehrere solche Mittel von verschied. Stärke nacheinander an, so kann man die einzelnen Säuren isolieren. Als Ausgangsstoffe gebraucht man Hydrolysate von Fleisch, Casein, getrocknetem Blut (I), Gluten, Weizenkeimlingen, Lactalbumin, Haaren, Keratinen, usw.; als Ionenaustauscher Aldehyd-Phenolharze mit kernständigen Sulfonsäuregruppen; Gerbsäure-Formaldehydharze u. andere mehr. — Z. B. hydrolysiert man 20 (Teile) I durch 20std. Erhitzen mit 200 HCl (15 %) unter Rückfluß, verd., entfärbt, dampft mehrmals bei vermindertem Druck zur Trockne, füllt dann mit W. auf 900 Teile auf, stellt das  $p_H$  auf ca. 3–6, läßt durch eine mit dem Austauscher gefüllte Kolonne fließen (Kontaktdauer: 1–5 Min.), bricht ab, wenn die abziehende Fl. ein  $p_H$  von ca. 2,5 erreicht hat. Sie enthält nun überwiegend Monoaminosäuren. Die Polyaminosäuren werden z. B. so desorbiert, daß der Austauscher zunächst mit einer verd., wss.  $NH_3$ -Lsg. behandelt wird, wobei er fast quantitativ Histidin abgibt. Dann entfernt man  $NH_3$  durch stark verd. Säure aus der Kolonne u. setzt mit einem Desorbierungsmittel vom  $p_H$  0,3–1 Arginin u. Lysin frei. Anschließend quantitative Zerlegung durch fraktionierende Elution usw. — Viele weitere Einzelheiten. — Vorschriften für die Herst. von diätet. Zubereitungen u. dgl. (F. P. 938 488 vom 6/12. 1946, ausg. 16/9. 1948. A. Priorr. 19/11. 1942, 3/4. 1943, 25/2. 1946; Can. Prior. 16/9. 1940.) DONLE. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: H. Martin, K. Gätzi, O. Neracher und R. Hirt), Herstellung von 4-Aminobenzolsulfonylharnstoffen oder ihren Salzen. Man setzt substituierte Harnstoffe der Formel  $Ar-CH(R)-NH-CO-NH_2$ , worin R H, Alkyl- oder Cycloalkylrest u. Ar einen gegebenenfalls substituierten arom. Ring bedeuten, oder in solche überführbare Verbb., wie Isoharnstoffäther, Thioharnstoffe, Isothioharnstoffäther oder Guanidine mit einer Benzolsulfonsäure um, die in 4-Stellung eine Aminogruppe oder einen in diese überführbaren Rest trägt, oder auch mit reaktionsfähigen Derivv. der Sulfonsäuren oder mit Sulfin- oder Sulfensäuren mit anschließender Oxydation. Man gewinnt Verbb. der allg. Formel A. Nach einer Modifikation kann man auch Carbaminsäuren der Formel  $Ar-CH(R)-NH-COOH$ , ihre Salze oder Derivv., bes. Benzylisocyanat (III) mit den erwähnten Benzolsulfonsäure-



derivv. umsetzen u. die Prodd. in Sulfoharnstoffe überführen. Z. B. kuppelt man 4-Acetylaminobenzolsulfamid in NaOH u. A. bei Raumtemp. mit Benzylisocyanat. Gegen Ende erhitzt man noch 3 Stdn. am Rückfluß. *N*-[4-Acetylaminobenzolsulfon]-*N'*-benzylharnstoff (I), F. 214–217°, hieraus erhält man durch Verseifung *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-benzylharnstoff, F. 217–218°. Analog sind herstellbar: *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-[3',4'-dimethylbenzyl]-harnstoff, F. 174–175°, *Na*-Salz von I, F. 248°, Äthylendiaminsalz von I, F. 170–172°, *Ca*-Salz von I, F. über 350°; *N*-[4-Carbomethoxyaminobenzolsulfon]-*N'*-benzylharnstoff, F. 185–187°, Kondensationsprod. aus 4-Nitrobenzolsulfamidnatrium u. III, F. 228–232° (II), hieraus durch Red. I; *N*-[4-Nitrobenzolsulfensäure]-*N'*-benzylharnstoff, F. 199–200°, hieraus durch Oxydation mit  $KMnO_4$  II, Kondensationsprod. aus 4-Nitrobenzolsulfonamid u. III; *N*-[4-Acetylaminobenzolsulfon]-*N'*-benzylisoharnstoff-*O*-methyläther, F. 198–200°; *N*-[4-Nitrobenzolsulfon]-*N'*-benzylharnstoff, F. 224–232°; *N*-[4-Acetylaminobenzolsulfon]-*N'*-benzylthioharnstoff, F. 202–204°, *N*-[4-Acetylaminobenzolsulfon]-*N'*-[methylbenzyl]-harnstoff, der bei Verseifung *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-[methylbenzyl]-harnstoff; F. 204–205°, gibt, *N*-[4-Nitrobenzolsulfon]-*N'*-[3,4-dimethylbenzyl]-harnstoff, F. 199°, nach Red. *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-[3,4-dimethylbenzyl]-harnstoff, F. 174–175°; *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-[ $\alpha$ -*n*-propylbenzyl]-harnstoff, F. 178–180°; *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-[ $\alpha$ -[*n*-propyl]-3,4-dimethylbenzyl]-harnstoff, F. 87–90°; *N*-[4-Aminobenzolsulfon]-*N'*-[ $\alpha$ -methylbenzyl]-harnstoff, F. 195–196°. (Schwed. P. 123 340 vom 27/12. 1945, ausg. 23/11. 1948. Schwz. Prior. 28/12. 1944.) J. SCHMIDT. 4807

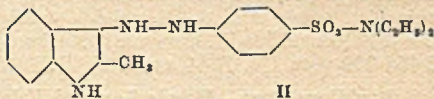
Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., übert. von: George Rieveschl jr., V. St. A., Herstellung von Dialkylaminoalkylbenzhydriläthern und Salzen davon, z. B.  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methyläthylbenzhydriläther (I), welchen man erhält aus Benzhydrilbromid u.  $\beta$ -Dimethylaminoisopropanol u. welcher als saures Oxalatsalz isoliert wird. F. 162–163°. Die freie Base hat  $Kp_{0.5}$  122–123°. Weiterhin sind beschrieben der  $\gamma$ -Diisopropyl-





amino- $\beta$ -methylpropyl-3-chlorbenzhydryläther,  $\gamma$ -Diäthylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropylbenzhydryläther,  $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl-4-methylbenzhydryläther,  $\beta$ -Di-n-butylamino- $\alpha$ -methyläthyl-2,2'-dimethoxybenzhydryläther. — Die freien Basen u. ihre sauren Salze dienen als Zwischenprodd. für die synthet. Herst. von organ. Verbb. mit antispasmod. u. Antihistamineigenschaften. (A. P. 2 455 949 vom 2/6. 1947, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. 4807

**Aktiebolaget Pharmacia**, Stockholm, Schweden (Erfinder: H. Willstaedt), *Herstellung von neuen Azoverbindungen für die chemotherapeutische Behandlung von Infektionskrankheiten, besonders Tuberkulose*. Man verwendet als Diazokomponente eine Arylverb., die eine oder mehrere baktericide Gruppen enthält, z. B. Sulfonsäureamidreste, die am N-Atom substituiert sein können, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen. Als Kupplungskomponente verwendet man eine mit  $\beta$ -Methylnaphthalin isomere aromat. heterocycl. Fünferingverbindung, wie 2,6,7-Trialkylcumaron, 6,7-Dialkylisocumaron, 2,6,7-Trialkylindol, 6,7-Dialkylisoindol, 2,6,7-Trialkylthionaphthen, 2,6,7-Trialkylbenzosenophen, 6,7-Dialkylbenzoxazol, 2,6,7-Trialkylbenzoxazol, 6,7-Dialkylindoxazin, 2,6,7-Trialkylbenzothiazol, 2,6,7-Trialkylbenzosenazol, 6,7-Dialkylbenzothiazol, 2,6,7-Trialkylbenzimidazol, 2,6,7-Trialkylbenzimidazol, 6,7-Dialkylazimidol, 6,7-Dialkyl-2-N-alkylpseudoazimidol, 6,7-Dialkylbenzofurazan, 6,7-Dialkylbenzofuroxan,

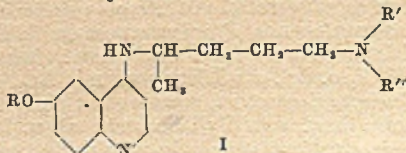


6,7-Dialkylbenzo-1,2,3-oxdiazol, 6,7-Dialkylphenylendiazosulfid, 6,7-Dialkylpiazzthiol, 6,7-Dialkylpiazzselenol. — Z. B. diazotiert man 17,2 g Sulfanilamid (I) u. setzt die Lsg. mit 2-Methylindol (III) um. F. des Prod. 137—138°. Das Kupplungsprod. aus I mit 5-Methylindol-2-carbonsäure hat F. 171°. I mit 5-Methyl-7-aminoinazolhydrochlorid ergibt ein Prod. vom F. 161°. Die Hydrazoverb. II wird zur Azoverb. oxydiert u. als solche verwendet. Diazoverb. von 2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-thiazol gibt mit III einen Farbstoff, F. 168°. (Schwed. P. 123 080 vom 17/10. 1945, ausg. 26/10. 1948.) J. SCHMIDT. 4807

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz (Erfinder: A. R. Todd und R. Ghosh), *Herstellung von Polyhydridibenzopyranderivaten*. 5-Alkylresorcine, wie *Orcin* oder *Olivetol* (I), werden mit *Pulegol* oder *Pulegon* (II) umgesetzt. Die Prodd. weisen physiol. Wrgkg. wie *Haschisch* auf. — Z. B. erhält man aus *Pulegol* u. *Orcinmonohydrat* durch Erhitzen mit  $ZnCl_2$  in Dekalin bei 130—140° 6''-Oxy-2,2,5',4''-tetramethyl-1',2',3',4',5',6'-hexahydridibenzopyran, gelbliches viscoses Öl. Ferner Herst. von: 6''-Acetoxy-1,2,5',4''-tetramethyl-3',4',5',6'-tetrahydridibenzopyran, F. 123—124°, Kp.<sub>0,1</sub> 150—152°, 6''-p-Nitrobenzoyloxy-2,2,5',4''-tetramethyl-dibenzopyran, F. 215—216°. Kondensationsprod. aus I u. II farbloses viscoses Öl, Kp.<sub>0,001</sub> 170°, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Das Prod. zeigt positiven GAYETEST bei Kaninchen. Hieraus erhält man durch Kochen in Pyridin ein röfliches, viscoses Öl, das ein *Menthoxyacetat* C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, farblose Nadeln F. 76°, darstellt. Bei Hydrierung des Kondensationsprod. mit Pd-Kohle erhält man ein gelbliches Harz, Kp.<sub>0,01</sub> 160—170°, das die Farbreaktionen von *Canabinolen* aufweist. Das hieraus hergestellte p-Nitrobenzoat, F. 160—162°, ist mit *Canabinol-p-nitrobenzoat* identisch. (Schwed. P. 122 523 vom 3/2. 1942, ausg. 31/8. 1948, E. Prior. 3/2. 1941.) J. SCHMIDT. 4807

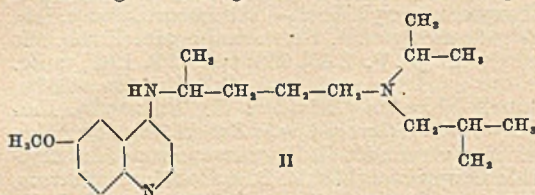
**National Drug Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: Gustav J. Martin und Souren Avakian, V. St. A., *Herstellung von 2-Methyl-3-oxy-4-oxymethylpyridin* (I) aus 2-Methylpyridin (2-Picolin). Dieses wird sulfoniert u. durch Alkalischemelze daraus das 2-Methyl-3-oxypyridin gewonnen, welches in das 2-Methyl-3-oxy-4-diäthylaminomethylpyridin übergeführt wird. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei 90—95° entsteht daraus das 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethylpyridin (Kp.<sub>0,3</sub> 135—136°), welches beim Kochen mit 2NHCl in I übergeht, F. 165—166°. Es findet chemotherapeut. Verwendung. (A. P. 2 455 259 vom 28/4. 1947, ausg. 30/11. 1948.) M. F. MÜLLER. 4807

**Eli Lilly & Co.**, übert. von: Horace A. Shonle und Arthur M. van Arendonk, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von in 6-Stellung substituierten 4-[1'-Methyl-4'-(dialkylamino)-butylamino]-chinolinen* von der allg. Formel I, worin R ein Alkylrest mit nicht mehr als 2 C-Atomen u. R' ein prim. oder sek. Alkylrest mit 1—6 C-Atomen u. R'' ein ebensolcher mit 3—6 C-Atomen ist. — 10 (g) 6-Methoxy-4-chlorchinolin, 10 l-Methyl-4-(isopropylisobutylamino)-butylamin u. 50 cm<sup>3</sup> p-Cymol werden auf einem Ölbad 8—10 Stdn. erhitzt u. nach dem Abkühlen werden 100 cm<sup>3</sup> einer 5%ig. HCl u. 50 cm<sup>3</sup> Ae. zugegeben. Danach wird kräftig durchgeschüttelt





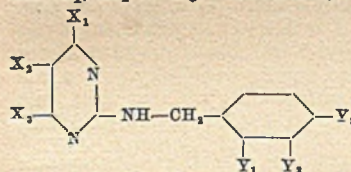
u. stehen gelassen. Die am Boden befindliche wss. Schicht wird abgezogen u. mit NaOH-Lsg. alkal. gemacht. Das dabei abgeschiedene Öl ist die freie Base 6-Methoxy-4-[1'-methyl-4'-isopropylisobutylamino]-butylamino]-chinolin von der Formel II. Das gereinigte Prod. ist ein farbloses Öl u. hat den Kp. 1mm 200—220°.



Wird dieses in Ac. gelöst u. auf etwa 0° abgekühlt, so bildet sich ein Kristallprod., welche die krist. Form von II darstellt.

Das Dihydrochlorid der Base hat den F. 157—160° u. die empir. Formel  $C_{23}H_{37}N_3OCl_2$ . — In gleicher Weise wird das 6-Methoxy-4-[1'-methyl-4'-(methyl-n-butylamino)-butylamino]-chinolin u. das Dihydrochlorid davon ( $C_{25}H_{39}N_3OCl_2$ ) hergestellt, ferner das 6-Methoxy-4-[1'-methyl-4'-(diisobutylamino)-butylamino]-chinolin u. sein Dihydrochlorid ( $C_{23}H_{35}N_3OCl_2$ ), sowie die 6-Methoxy-4-[1'-methyl-4'-(methylisopropylamino)-butylamino]-chinolin, sowie die 6-Methoxy-4-[1'-methyl-4'-(dialkylamino)-butylamino]-chinoline. — Die erhaltenen Prodd. dienen als Antimalariamittel gegen Plasmodium lophurae. (A. P. 2454 949 vom 1/4. 1944, ausg. 30/11. 1948.) M. F. MÜLLER. 4807

Pyridium Corp., Harris Leonard Friedman und Alexander Vladimir Tolstouhov, V. St. A., Herstellung von 2-Aminopyrimidinderivaten der nebenst., allg. Formel, in der  $X_1, X_2$  u.  $X_3$  Wasserstoff, Halogen,  $NO_2$ - oder niedrige Alkylgruppen, u.  $Y_1, Y_2$  u.  $Y_3$  Wasserstoff, Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten. Man setzt ein 2-Aminopyrimidin mit einem arom. Aldehyd in Ggw. von  $HCOOH$  um, macht das Reaktionsgemisch alkal. u. isoliert das Produkt. — Z. B. erhitzt man 95 g 2-Aminopyrimidin (I), 106 g Benzaldehyd (II) u. 200 cm<sup>3</sup> wasserfreie  $HCOOH$  29 Stdn. unter Rückfluß auf 118—119°, gießt das Gemisch in W., stellt mit KOH ein  $pH$  7 ein, fraktioniert das



sich abscheidende Öl, Kp.<sub>2,5</sub> 143—144°, F. 77—78°. Hydrochlorid, F. 227—232°. — Aus I u. Anisaldehyd (III) ein Prod. vom Kp.<sub>1,5-2</sub> 175—176°, F. 97—99°. — Aus I u. 2-Äthoxy-1-naphthaldehyd ein Prod. vom F. 178—180°. — Aus 2-Amino-4-chlorpyrimidin u. II eine Verb. vom F. 255—257°. — Aus 2-Amino-5-nitropyrimidin u. II Verb. vom F. 182—184°. — Aus 2-Amino-4.6-dimethylpyrimidin u. II Verb. vom F. 111—112°. — Aus 2-Amino-4-methylpyrimidin (IV) u. II Verb. vom F. 85—86°, Kp.<sub>3,7</sub> 156—157°. — Aus III u. IV Verb. vom F. 194—195°. — Zwischenprodukte. (F. P. 939 903 vom 23/1. 1947, ausg. 29/11. 1948. A. Prior. 8/4. 1946.)

DONLE. 4807

American Cyanamid Co., Victor Louis King und Edward Henry Bart, V. St. A., Reinigung heterocyclischer Sulfonamidderivate. Man entfernt die geringen Mengen an Salzen von Metallen, bes. Fe, die für die Verfärbung der Prodd. verantwortlich sind, dadurch, daß man vor der Schlußkristallisation in die Lsgg. der Sulfonamide soviel einer organ., mit diesen Metallen wasserlös. Komplexe bildenden Oxyverb., wie Wein- oder Gluconsäure, Glycerin, Glykol, Mannit, Sorbit, Saccharose, Dextrose, Celulose, Maissirup, einträgt, daß das gesamte Metall in wasserlös. Salz übergeführt wird; dann fällt man das Sulfonamid, wäscht u. trocknet es. Die erforderliche Menge Oxyverb. beträgt ca. 0,1—1%, bezogen auf Sulfonamid. — Z. B. löst man 550 (Teile) rohes Sulfaguandin in 5500 sd. W., gibt 45 Aktivkohle zu, filtriert durch eine Presse, versetzt das warme Filtrat mit 2 Mannit, kühlt, isoliert das krist. Sulfaguandin durch Filtrieren bei 15°, usw. — In analoger Weise werden Sulfadiazin, Sulfapyridin usw. behandelt. (F. P. 939 570 vom 7/1. 1947, ausg. 18/11. 1948. A. Prior. 24/8. 1944.)

DONLE. 4807

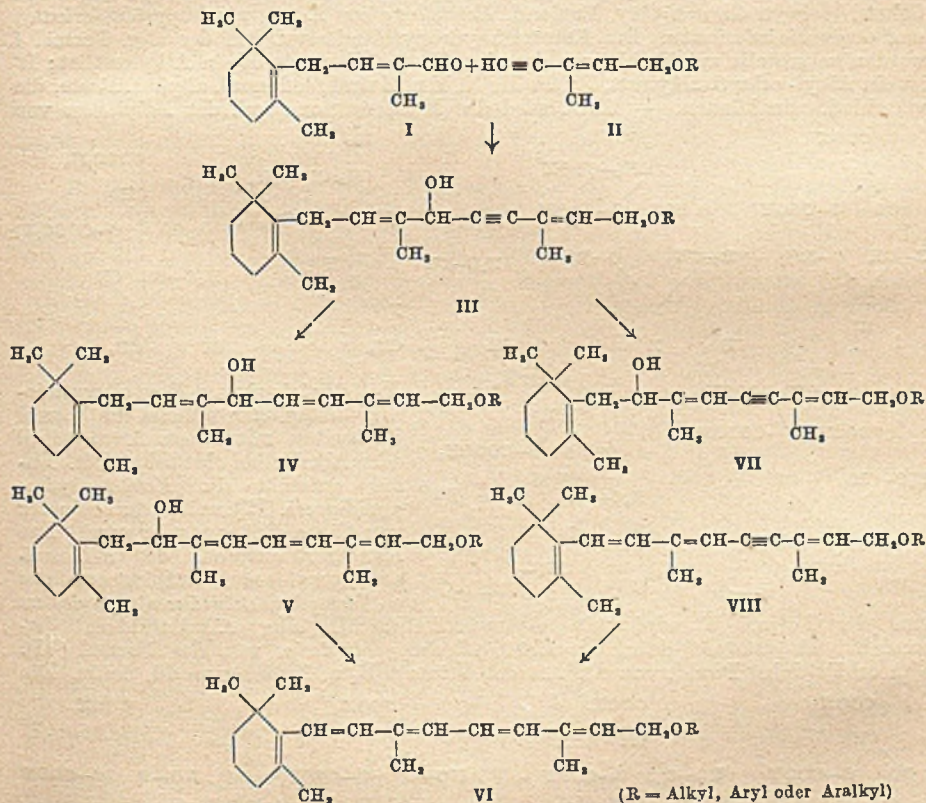
Laboratoires Dausse, Frankreich, Herstellung von 3,4-Dioxyephedrinhydrochlorid. Man setzt Veratrol mit Propionylchlorid in der Hitze bei Ggw. von  $AlCl_3$  um, isoliert das entstehende Propioveratron durch Behandlung mit Wasserdampf, reinigt es durch Kristallisation oder Vakuumdest., behandelt es in der Kälte unter Verwendung von  $CH_2Cl_2$  o. dgl. als Lösungsm. mit  $Br_2$ , entfernt HBr, trocknet u. krist. (aus Ae.) das Brompropioveratron, setzt es mit einer Methylaminlsg. um, scheidet das unveränderte Amin bzw. sein Hydrobromid ab u. führt das Prod. mit trockenem HCl in Methylaminopropioveratronhydrochlorid über. Dann spaltet man die beiden Methoxygruppen mit konz. HCl im Autoklaven bei Ggw. einer inerten Atmosphäre, entfärbt die Fl. u. hydriert nach Abtrennung des überschüssigen HCl das Methylaminopropioveratron.



*catechon* mit Pt unter Druck. Man erhält kristallin. *dl*-3.4-Dioxyephedrinhydrochlorid, F. 193°, u. hieraus die *l*-Form. (F. P. 939 722 vom 14/1. 1947, ausg. 23/11. 1948.)

DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Verbindungen mit Vitamin-A-Wirkung. Man kondensiert 4-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-2-methylbuten-(2)-al-(1) (I) durch GRIGNARD-Rk. mit einem Äther (II) von 1-Oxy-3-methylpenten-(2)-in-(4), hydriert die Dreifachbindung des Prod. (III) partiell zu einer Doppelbindung, behandelt das Hydrierungsprod. (IV) mit einem eine Allylumlagerung bewirkenden Mittel, wobei die in 6-Stellung befindliche OH-Gruppe, gegebenenfalls mit gleichzeitiger Substitution, in 8-Stellung u. die Doppelbindung in 6-Stellung gelangt. Um in die neue Verb. (V) eine weitere Doppelbindung einzuführen, spaltet man W. ab. Dies geschieht zweckmäßig zusammen mit der Allylumlagerung mit Hilfe starker Carbonsäuren in einem inerten Lösungsmittel. Die sich dabei bildenden Vitamin A-Äther (VI) entstehen aber auch auf folgendem Weg: III, also ein Äther von 1-Oxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylnonadien-(2.7)-in-(4), wird mittels einer starken Carbonsäure in eine Verb. VII umgewandelt, diese durch W.-Abspaltung in VIII u.



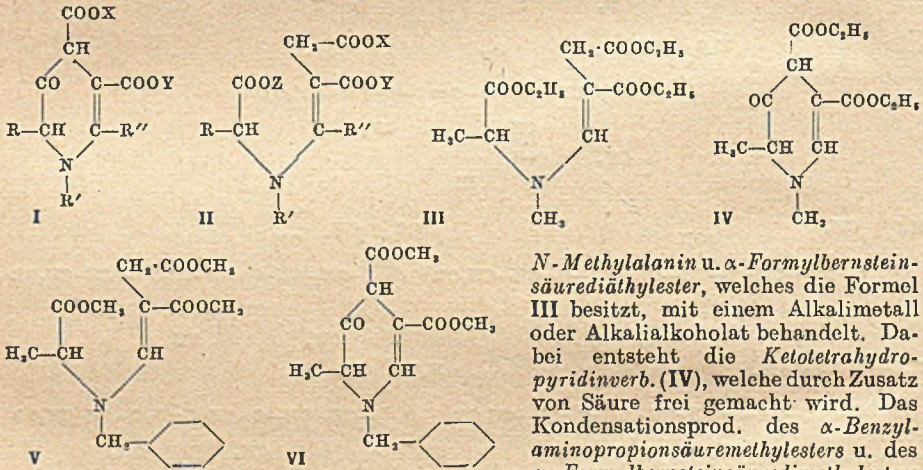
durch partielle Hydrierung in VI übergeführt. — Z. B. rührt man 13,5 (Teile) 1-Methoxy-3-methylpenten-(2)-in-(4) (X) mit 30 Voll. Ae. in einer Stde. unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ein, eine schwach sd., aus 3 Mg u. 14 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in 30 Voll. Ae. hergestellte Lsg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, läßt 4 Stdn. am Rückfluß sieden, wobei die MgBr-Verb. des Methylpentenins ausfällt, kühlt ab, gibt während 1 Stde. 18 I in 60 Voll. Ae. zu, rührt über Nacht, läßt am nächsten Tag 2 Stdn. sieden, verd. mit Ae., zers. unter Kühlung mit 20%ig. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg., fällt unveränderten Aldehyd mit Phenylsemicarbazid in Methanol, isoliert u. dest. 1-Methoxy-3.5-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylnonadien-(2.7)-in-(4) (III; R = Methyl), Kp.<sub>10-5</sub> 145°. 10 dieser Verb. werden in Methanol gelöst, mit Kohle gereinigt, in Ggw. von Pd-Kohle, auf der 0,1 Chinolin adsorbiert ist, bei n. Temp. bis zur Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> hydriert, das Reaktionsprod., nämlich ca. 10 Teile 1-Methoxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylnonatrien-(2.4.7) (IV; R = CH<sub>3</sub>), in inerte Atmosphäre 1 Stde. unter Rückfluß mit 100 Voll. 50%ig. HCOOH zum Sieden erhitzt,



nach dem Abkühlen in PAe. aufgenommen, mit Methanol, W. gewaschen, getrocknet, von Lösungsm. befreit, einer Mol.-Dest. unterworfen u. mit PAe. chromatographiert. Man erhält ein biolog. hoch wirksames Konzentrat von *Vitamin A-Methyläther* (VI; R = CH<sub>3</sub>), Kp.<sub>10-5</sub> 90–95°. — Aus III (R = CH<sub>3</sub>) beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure in Dioxan auf 40° ein *Prod.*, das ebenfalls zu *Vitamin A-Methyläther* partiell hydriert werden kann. (R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl.) Herst. von Ausgangsstoffen: I aus *β-Ionon* durch Synth. des Glycidesters, Verseifung des Esters, Decarboxylierung der Glycidsäure. I, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, bildet ein *Phenylsemicarbazon*, F. 182°. — II durch Umsetzung von *3-Oxy-3-methylpenten-(1)-in-(4)* (IX), das das Kondensationsprod. von *Methylvinylketon* mit *Acetylen* ist, mit einem Alkohol u. mit Säure, wodurch die Verätherung u. Wanderung der OH-Gruppe erreicht wird. Kp.<sub>100</sub> von IX ist 73–75°. Verbb. II auch durch Halogenierung von IX mit P-Halogeniden u. Zerlegung der Monohalogenide mit einem Na-Alkoholat. Außer X werden auch der *Phenyl-u. Benzyläther* genannt. (F. P. 939 962 vom 27/1. 1947, ausg. 30/11. 1948. Schwz. Prior. 18/10. 1945.)

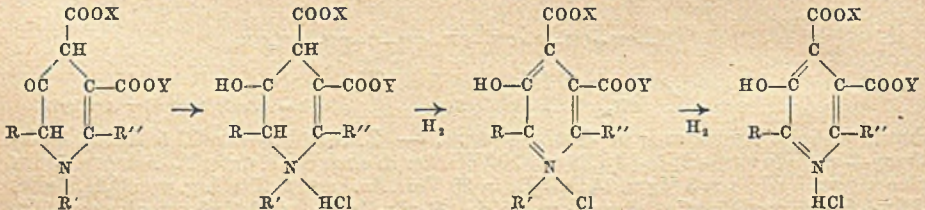
DONLE. 4809

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J., V.St.A., übert. von: Franz Bergel und Aaron Cohen, Welwyn Garden City, England, *Herstellung von Ketotetrahydropyridinderivaten und Oxyppyridinderivaten*. Die Ketotetrahydropyridinverb. von der allg. Formel I werden hergestellt aus Verbb. von der allg. Formel II, worin R ein Alkylrest ist; R' ist ein Alkyl- oder Aralkylrest, R'' ist H, X, Y u. Z sind niedermol. aliphat. Reste, die verschied. sein können. — Z. B. wird das Kondensationsprod. des *Athylesters* der



*N-Methylalanin* u. *α-Formylbernsteinsäurediäthylester*, welches die Formel III besitzt, mit einem Alkalimetall oder Alkalialkoholat behandelt. Dabei entsteht die *Ketotetrahydropyridinverb.* (IV), welche durch Zusatz von Säure frei gemacht wird. Das Kondensationsprod. des *α-Benzylaminopropionsäuremethylesters* u. des *α-Formylbernsteinsäuredimethylesters*

von der Formel V wird mit einem Alkalimetall oder Alkalialkoholat behandelt. Es entsteht dabei ein *Ketotetrahydropyridinderiv.* von der Formel (VI). Man erhält dabei Prodd. von der Art des *Vitamin B<sub>6</sub>* u. Zwischenprodd. dafür. Die



Ketoverbb. gehen bei der katalyt. Hydrierung, z. B. mit Palladiumkohle, in die entsprechenden Oxyppyridine über. Der Rk.-Ablauf wird durch vorstehendes Formelschema wiedergegeben. (A. P. 2 440 218 vom 8/4. 1943, ausg. 20/4. 1948. E. Prior. 9/3. 1942.)

M. F. MÜLLER. 4809

Andrew Jackson Moyer, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Penicillin* (I). Die Ausbeute an I wird stark erhöht u. der Geh. der Nährfl. an I während längerer Zeit ziemlich konstant gehalten, wenn man ein Nährmedium ca. folgender Zus. wählt: Assimilierbare C-Quelle, wie Polysaccharid oder Zuckeralkohol: 5–100 g; Protein-(hydrolysat): 5–100 g; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 0,1–0,5 g; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: 0,3–3 g; NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>,



Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder CsNO<sub>3</sub>: 1–5 g; ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O: 8–80 mg; Ferri-tartrat: 10–100 mg; W. q. s. ad 1 Liter. An Polysacchariden eignen sich z. B.: Lactose, Stärke (auch modifiziert oder enzymat. verflüssigt), Saccharose, Inulin, Dextrin, Melasse, Maltose u. a. m. Milchserum, Maische u. dgl. enthalten ausreichende Mengen sowohl an Polysacchariden als auch an Eiweiß. Anstatt der Polysaccharide bewähren sich auch Glucon-, Milch-, Citronensäure, Glycerin, Sorbit, Mannit, Dulcitol, Erythrit usw. — Z. B. löst man 44 g Lactose, 3 g NaNO<sub>3</sub> u. 0,015 g ZnSO<sub>4</sub> in 500 cm<sup>3</sup> W., gibt 75 cm<sup>3</sup> Maisaufguß (30° Bé.) zu, füllt auf 1 Liter auf, teilt in Mengen von je 50 cm<sup>3</sup> u. impft mit Sporen von *penicillium notatum* Westling. Geh. an I nach 4, 5, 6, 7 bzw. 8 Tagen: 72, 103, 136, 152 bzw. 154 Oxford-Einheiten/cm<sup>3</sup>. — Weitere Beispiele. (F. P. 940 591 vom 17/7. 1945, ausg. 16/12. 1948. A. Prior, 8/4. 1940.) DONLE. 4811

G. E. Crossen and K. J. Goldner, *Pharmaceutical Preparations*. Philadelphia: 1948. (250 S.) \$4.  
Arthur Demisch, *Der Werkstoff in der zahnärztlichen Prothetik*. 2. verb. Aufl. Bern: Huber. 1948. (198 S. m. Abb.) gr. 8° str. 19,80.

—, *Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch*. (Arzneimittel, die im Dtsch. Arzneib., 6. Ausg., nicht enthalten sind.) 6. Ausg. (Erg.-Bd. 6) Neudr. 1948. Berlin, Frankfurt a. M.: Deutscher Apotheker-Verlag (jetzt: Apotheker- u. Chemiker-Verlag) 1948. (571 S.) 8° DM 28,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

R. Schumacher, *Nomogramm zur Bestimmung von Capillarrohr-Strömungsmessern*. Das angegebene Nomogramm dient zur bequemen Ermittlung der Baugrößen neuer Strömungsmesser. (Angew. Chem., Ausg. B. 20. 175–76. Juli 1948.)

KIRSCHSTEIN. 5048

H. Weil-Malherbe und J. Weiss, *Farbreaktionen und Adsorption einiger Aluminium-silicate*. (Vgl. C. 1940. II. 3175.) Aromat. Amine u. Vitamin A geben mit bestimmten Al-Silicaten intensive Färbungen. An Stelle des Vitamins A können andere Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen treten; auch diese geben mit allen Al-Silicaten, welche noch Säurefunktionen besitzen, starke Färbefeffekte, wobei angenommen wird, daß sich salzartige Oberflächenverbb. bilden, in denen die konjugierte Doppelbindung als Base wirkt. Im Falle des Benzidins u. anderer Verbb. wird die Färbung durch eine oxydative Bldg. von Radikalen durch gewisse Metallionen im Kristallgitter (z. B. Fe<sup>2+</sup>) hervorgerufen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2164–69. Dez.) ENSSLIN. 5062

B. K. Johnson, *Das Polarisationsmikroskop*. Das opt. Prinzip des Polarisations-mikroskops wird erläutert, u. seine Möglichkeiten zur Beobachtung metallurg., kristallograph., chem. u. biol. Objekte werden behandelt. An Hand zahlreicher Abb. wird der Vorteil mkr. Aufnahmen in polarisiertem gegenüber solchen in gewöhnlichem Licht gezeigt. Bes. diskutiert werden die Messung der Doppelbrechung, die Unters. ein- u. zweiachsiger Kristalle mit konvergentem, polarisiertem Licht sowie die Messung der Drehung der Polarisationssebene im Objekt. (Endeavour 7. 57–65. April 1948.)

REUSSE. 5063

H. Barrell und R. Marriner, *Interferometrie mit flüssigen Oberflächen*. Die Verwendbarkeit von Flüssigkeitsoberflächen als Interferometerspiegel wird untersucht. Besser als das früher von RAYLEIGH zu diesem Zweck verwendete W. u. ebenfalls besser als das von Vff. ebenfalls geprüfte Mikrometeröl u. Glycerin eignet sich medizin. Paraffinöl das infolge seiner relativ hohen Viscosität gegen Vibrationen ziemlich unempfindlich ist. Die Oberfläche ist bereits in 2,5 cm Abstand vom Rand opt. plan. (Nature [London] 162. 529–30. 2/10. 1948. Teddington, Middx., Nat. Phys. Labor.)

REITZ. 5063

W. Geffcken, *Neuartige Interferenzlichtfilter*. Vff. beschreibt neuartige, sogenannte Linienfilter der Halbwertsbreite 10 m $\mu$  u. der Durchlässigkeit 10–45% nach dem Prinzip des FABRY-PEROTS-Interferometers. Die geringe Halbwertsbreite wird durch Aufbringen von teilweise durchlässigen Metallschichten, z. B. Ag, erzielt. Bei Benutzung der Filter als Spiegel ist es möglich, im gespiegelten Licht schmale Wellenbereiche fehlen zu lassen. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 1–4. Jan. 1948. Jena, Glaswerk Schott & Gen.)

ROEDER. 5063

Artur Kohaut, *Das Interferenzmikroskop, ein vielseitiges Meßgerät*. Zur Beurteilung der Güte einer Oberfläche in allen drei Dimensionen ist die Betrachtung der Interferenzlinien gleicher Dicke mit dem Mikroskop bes. geeignet. Die heutige Form des Interferenzmikroskops geht auf LINNIK (Z. angew. Physik 54. [1934.] 462) zurück. Es stellt die Vereinigung eines MICHELSONSchen Interferometers mit einem Mikroskop dar. Mit grünem Licht können Rauigkeiten bis zu 0,03  $\mu$  herab gemessen werden. Aufnahmen spiegelnder Ebenen, Kugel-, Zylinder- u. anderer Flächen sind wiedergegeben. Die numer. Angaben lassen eine Abschätzung der gefundenen Oberflächen-



fehler zu. Das Gerät kann auch zur Unters. kleiner Bewegungen u. zur Messung von Brechungsindices von Flüssigkeiten benutzt werden. (Z. angew. Physik 1. 165—73. Sept. 1948. Schweinfurt, Kugelfischer Georg Schäfer u. Co.) LINDBERG. 5063

U. Fano und R. D. Huntoon, *Theoretische Analyse der Wirkung von Fehlern in Beugungsgittern*. Für den Bau von Beugungsgittern ist es von Interesse, den Einfluß von Unvollkommenheiten in dem Abstand oder der Form der Striche im voraus zu schätzen. Das ist bis zu einem gewissen Grade durch eine elementare Theorie, weitergehend durch eine Theorie möglich, die auf Grund der RAYLEIGHschen dynam. Theorie von Gittern entwickelt ist. (Physic. Rev. [2] 73. 1233. 15/5. 1948. Nat. Bureau of Standards.) SCHOENECK. 5063

N. S. Swentitzki und K. I. Taganow, *Der Materietransport durch den elektrischen Funken in der Spektralanalyse*. Nach kurzem histor. Überblick wird das früher (vgl. C. 1947. E. 243) entwickelte Verf., wonach die zu untersuchende Substanz durch den elektr. Funken auf eine Hilfselektrode transportiert u. dann erst untersucht wird, an Cr in Fe u. an anderen bin. Legierungen weitergeführt. Messung zeigt einen anomalen Gang der Eichkurven für Cu, da hier mit zunehmendem Cu-Geh. die Intensität der analyt. Linien des Cu abnimmt. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sév. physique.] 12. 396—401. Juli/Aug. 1948.) AMBERGER. 5063

G. C. B. Cave, *Magnetischer Stabilisator für Gleichstromlichtbögen bei der Spektroskopie*. In dem beschriebenen App. wird die Wanderung des Brennfleckes eines Gleichstromlichtbogens, wie er bei der Spektralanalyse verwendet wird, eliminiert. Zwei Photozellen werden dabei an den senkrechten Kanten bei dem vergrößerten Bild des Lichtbogens aufgestellt, u. jede Photozelle ist durch Koppelung mit einem Gleichstromverstärker mit der Spule eines Elektromagneten verbunden, der sich hinter dem Bogen befindet, u. dessen magnet. Achse mit der opt. Achse des Spektrographen zusammenfällt. Eine Seitwärtswanderung des Lichtbogens belichtet die Photozellen ungleichmäßig u. löst dadurch im Elektromagneten ein elektr. Feld aus, das durch Einw. auf den Lichtbogenstrom den Bogen sofort wieder zentriert. Mit gepulverten Mineralien durchgeführte Unterss. im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit ergaben bei statist. Auswertung eine erhöhte Genauigkeit bei Benutzung des Stabilisators. (Analytic. Chem. 20. 817—21. Sept. 1948. Victoria, B. C. Canada.) HENTSCHEL. 5063

Robert A. Oetjen, *Eine Ultrarot-, Linse*. Es wird eine Spiegelanordnung beschrieben, die ein divergentes Lichtbündel konvergent macht. Da sich kein absorbierendes Material im Lichtweg befindet, ist die Anordnung auch für Ultrarot verwendbar. Bild u. Gegenstand liegen auf der Achse des opt. Systems, das zwei Hohlspiegel u. einen doppelseitigen Planspiegel mit einem Loch enthält. (Physic. Rev. [2] 74. 1888. 15/12. 1948. Ohio State Univ.) A. REUTER. 5063

Zaboj V. Harvalik, *Ein Elektronenokular zur Spektroskopie im nahen Ultrarot*. Kurze Beschreibung eines Geräts, mit dem das Spekt. bis  $1,14 \mu$  sichtbar gemacht werden kann. Das Spekt. wird von einem beliebigen Spektroskop auf die Mosaik-Photokathode einer Bildwandlerröhre geworfen. Dadurch werden Photoelektronen ausgelöst, die auf einen Fluoreszenzschirm fokussiert werden u. auf ihm das ultrarote Spekt. zum Aufleuchten bringen. (Physic. Rev. [2] 73. 1233. 15/5. 1948. Rolla, Mo., School of Mines and Metallurgy.) A. REUTER. 5063

N. R. Tawde und H. A. Unvala, *Eine direkte Methode zur Messung der relativen Intensitäten von Spektren: Technik und Anwendung in Linien- und Bandenspektren*. Vff. benutzten als Spektralapp. einen FUESS-Glasmonochromator konstanter Abweichung. Eine WESTON-Photozelle Type 1 wurde unmittelbar vor dem Tubus angebracht, u. das Bild des Austrittsspaltens auf ihre lichtempfindliche Fläche abgebildet. Es stand der Wellenlängenbereich von 5000—7000 Å zur Verfügung. Die Photozelle war mit einem PYE GRANTA-Galvanometer verbunden. Seine sehr kleinen Ausschläge wurden durch ein photoelektr. Relais vom BARNES-MATOSI-Typ verstärkt. Intensitätsschwankungen der Lampe wurden kompensiert. Die Anordnung war so getroffen, daß immer der gleiche Fleck der Photozelle benutzt wurde. Für einige monochromat. u. kontinuierliche Lichtquellen werden relative Intensitäten in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben. Aus diesen Daten werden im Falle der kontinuierlichen Lichtquellen Farb- u. wahre Temp. abgeleitet. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5. Sect. A. 79—96. März 1948. Bombay, Royal Inst. of Science, Spectr. Labor.) LINDBERG. 5063

L. N. Filimonow, *Eine Untersuchung des Vorgangs des Abfunkens und der gegenseitigen Beeinflussung der Elemente in der quantitativen Spektralanalyse*. Vff. untersuchen zunächst den Vorgang des Abfunkens bei Elektroden aus bin. Legierungen mit Fe als Hauptbestandteil mit dem FEUSSNERSchen Funkengenerator. Wird der Quotient aus dem zugesetzten Element durch Fe als Funktion der Zeit aufgetragen, so ergeben sich



deutlich zwei Fälle, je nachdem, ob das zugesetzte Element größere (Al, Si, Cr, Mn) oder kleinere (Cu, Ni) Affinität zu O besitzt als Fe. Im ersten Fall zeigt die Abfunkkurve innerhalb etwa 10 Sek. ein scharfes Maximum u. sinkt dann wieder im Verlauf einiger Minuten auf einen in der Größenordnung des Anfangswertes liegenden konstanten bzw. nochmals leicht ansteigenden Wert. Im zweiten Fall zeigt die Kurve ein Minimum u. steigt dann auf einen konstanten bzw. nochmals leicht fallenden Wert an. VI. untersucht u. diskutiert weiterhin den Einfl. einer Variation des O<sub>2</sub>-Geh. sowie den einer reduzierenden Leuchtgasatmosphäre u. schließlich in Einklang mit Angaben von WORONZOW (C. 1949. I. 100) den Einfl. eines 3. Elementes (Mn + 15 Atom-% Ni; Mn + 15 Atom-% Cr; Mn + 22% Si). (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 402—11. Juli/Aug. 1948. Moskau, Stalin-Stahlinst.) AMBERGER. 5063

M. Ss. Aschkinasi, *Über die Methode einer „Eichlinie“*. Empfohlen wird (Å) Mn 2593,7 — Cu 3274 — Mg 2852 — Fe 2599 gegenüber jeweils Al 2652. Das Verf. mit nur einer Eichlinie bewährt sich durchaus gegenüber einem mit 3 Eichlinien. (Vgl. auch KAISER, C. 1942. I. 235 u. HANSEN, C. 1949. II. 39.) (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 459—61. Juli/Aug. 1948. Pissarschewski-Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 5063

F. M. Efendijew, *Die Abhängigkeit der Intensität von Spektrallinien von aus einer Lösung heraus erregten Elementen von der Schichtdicke der Flüssigkeit*. VI. untersucht bes. das UV-Spektr. des Funkens zwischen einer festen Gegenelektrode u. Lsgg. von Cu, Co, Sb, Te, B, Ru, Cr, V, Ge (Cs, Ba) in Form eines Flüssigkeitsfilms, sowie in Schichtdicken von 0,1; 0,5; 1; 2 u. 3 mm. Die Intensität sinkt für Dicken von etwa 0,5 mm auf etwa die Hälfte bis ein Drittel des Wertes beim Flüssigkeitsfilm, dann nur mehr langsam bzw. bleibt konstant. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 471—74. Juli/Aug. 1948. Akad. der Wiss. der Asorbidschan. SSR.) AMBERGER. 5063

N. S. Bayliss und D. J. David, *Filtrierpapierkügelchen bei der spektrochemischen Analyse von Lösungen*. (Vgl. C. 1948. II. 993.) Aus Filtrierpapierbrei zusammengespreßte Kügelchen, die mit gleichen Teilen zu prüfender Lsg. u. Bezugselemente enthaltender Lsg. getränkt waren, dienen nach Eichung mit 6 Konz. der zu bestimmenden Elemente zur Spektrograph. Best. von B, Cu, Mn, Mo, Na u. Pb unter Anwendung eines Graphit- oder Kupferlichtbogens. Empfindlichkeit u. Reproduzierbarkeit der Bestimmungen werden mitgeteilt. Vorräte an Kügelchen, die mit Standardmengen zu bestimmender Elemente getränkt sind, lassen sich haltbar aufbewahren. (J. Soc. chem. Ind. 67. 357—58. Sept. 1948. Univ. of Western Australia, Dep. of Chemistry.) METZENER. 5063

Harold P. Klug, Leroy Alexander und Elizabeth Kummer, *Quantitative Analyse mit dem Röntgenspektrometer. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit*. Es wird über Verss. mit dem Norelco-GEIGER-Zähler-Röntgenspektrometer hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Messungen u. der Genauigkeit der Analyse von Pulvergemischen berichtet. Von entscheidender Bedeutung ist die Probenbereitung. Am zweckmäßigsten verwendet man Objektträger mit Hohlschliff, in dessen 0,8 mm-Vertiefung das Pulver mittels Glasplättchen gleichmäßig eingepreßt wird. Zur Erzielung einer prakt. unendlichen Dicke der Probe benutzt man einen Träger mit einer 1,75 mm-Vertiefung. Ebenso wichtig ist die statist. Verteilung der Kristallgrößen im Prüfmuster. Die Kristallgröße muß zur Erreichung einer guten Reproduzierbarkeit im Fall des Quarzes u. vermutlich der meisten Silicate maximal weniger als 5  $\mu$  betragen. Mit dem automat. Gerät scheint die Reproduzierbarkeit für präzise Bestimmungen nicht gut genug zu sein. Gewöhnliche Zählung bei einem einfachen Muster erlaubt üblicherweise die Quarzbest. in Mischungen (mehr als 10% Quarz enthaltend) mit einer Durchschnittsgenauigkeit von ca.  $\pm 5\%$  der vorhandenen absol. Menge. Höhere Genauigkeit ist durch mehrere Einzelprüfungen erzielbar. (Analytic. Chem. 20. 607—09. Juli 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst., Dep. Res. in Chem. Physics.) FREYTAG. 5063

#### a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

Werner Fischer und Josef Wernet, *Über die Bestimmung kleinster Berylliumgehalte auf chemischem Wege*. Als das am besten geeignete Verf. zur Best. kleiner Be-Mengen sehen Vff. die Rk. mit Chinalizarin (1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon) (I) nach FISCHER an. Durch Zusatz einer nicht zu geringen Menge von Be verwandelt sich die rotviolette Lsg. des I in verd. NaOH in Kornblumenblau. Verd. man die NaOH-Lsg. des blauen Farblackes mit NaOH gleicher Konz., so wird die Farbe immer rotstichiger, bis sie



sich schließlich derjenigen der Be-freien Lsg. nähert. Das Auftreten dieser Mischfarben bei abnehmender Be-Konz. erklären Vff. mit der zunehmenden Dissoziation der Be-I-Verb. u. benutzen diese Mischfarben zur Durchführung einer einfachen u. sicheren Best. kleinster Be-Mengen. Man gibt in eine Reihe gleicher Küvetten ansteigende Be-Mengen (0, 6, 12, 24, 36, 48  $\gamma$  BeO) in Form von Be-Chlorid oder-Sulfat in gleiche Volumina u. versetzt gleichzeitig alle Proben mit je 0,4 cm<sup>3</sup> I einer frischen (höchstens 1 Tag alt) 0,05 %ig. Lsg. von I in n/3 NaOH. Ein großer Vorteil der Meth. liegt darin, daß man die zu untersuchende Lsg. gleichzeitig mit allen Vergleichslsgg. betrachten kann. Gestört wird diese Rk. grundsätzlich durch alle farbigen Stoffe in höherer Konz., weiterhin stören alle solche Stoffe, die mit NaOH Fällungen geben. Oft lassen sich diese Fällungen durch Zugabe von Tartraten vermeiden, z. B. kann man so Be neben Fe bestimmen, dagegen neben Al nicht, da dieses in Gemeinschaft mit Tartrat den Farbton der I-Lsg. ändert. Eine große Anzahl von Elementen stört diese Rk., weil sie mit I eine ähnliche Blaufärbung geben, z. B. Mg, Seltene Erden, Co u. Ni. Auch Ammoniumsalze vermindern die Empfindlichkeit der Reaktion. Es wird ein Arbeitsgang zur Abtrennung der störenden Elemente u. zur Konzentrierung des Be beschrieben. Genauigkeit der Meth. bei größeren Gehh. etwa  $\pm 3 \gamma$  u. bei kleinen Gehh.  $\pm 1 \gamma$  BeO. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 129—33. Mai 1948. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Labor., Anorg. Abtlg.) FRETZDORFF. G 281

Ju. A. Tschernichow, B. M. Dobkina und W. M. Wladimirowa, *Schnellmethode zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums im Ammoniummolybdat*. Ca wird ohne vorherige Entfernung von Fe u. Al zunächst in schwach salzsaurer Lsg. als Oxalat u. darauf das Mg als Phosphat gefällt. Zur Verhinderung von Mo-Einschlüssen ist doppelte Ausfällung unter Zentrifugierung erforderlich. Die Best. von Ca u. Mg erfolgt volumetrisch. — In einer Lsg. von 10 g Molybdat in 25 ml W. wird in einem Zentrifugenglas von 15 ml nach Ausfällen des Ca mit 10 ml gesätt. NH<sub>4</sub>-Oxalatlg. u. etwas NH<sub>3</sub> unter Kochen das Mg mit 5 ml 20 %ig. NH<sub>4</sub>-Phosphatlg. u. 5—10 ml konz. NH<sub>3</sub> niedergeschlagen. 1½ Stdn. stehen lassen, 2—5 Min. zentrifugieren. Der 2—3mal mit 2,5 % NH<sub>3</sub> gewaschene Nd. wird mit minimaler Menge HCl (1:1) gelöst. Zugabe von 1,5 ml NH<sub>4</sub>-Oxalatlg. u. NH<sub>3</sub> bis zu einem Geh. von 10 %. Nach dem Auswaschen u. Trocknen wird der Nd. in überschüssiger 0,02 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Nach Zugabe von 15 bis 20 ml W. wird die überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 0,02 n NaOH zurücktitriert. 1 ml 0,02 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,0004 MgO. Nach Zugabe von 5—10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5) wird die auf 70—80° erhitzte Lsg. mit 0,01 n KMnO<sub>4</sub> titriert. 1 ml 0,01 n KMnO<sub>4</sub> = 0,00028 CaO. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1179—82. Okt. 1948.)

FÖRSTER. G 283

R. C. Vickery, *Der Einfluß der Alkalinität auf die Wirksamkeit der auf Oxydation und Hydrolyse beruhenden Trennungs- und Reinigungsverfahren des Cers*. Bekannte Trennungsvorf. des Cers von den anderen Certerden werden unter Beobachtung des bei der Fällung herrschenden pH-Wertes verglichen. Je kleiner dieser ist, desto besser ist mit zwei Ausnahmen die Entfernung der Verunreinigungen in einer einzigen Fällung. Für die Bewertung der Verf. ist jedoch außer dem Reinheitsgrad auch die Ausbeute zu berücksichtigen, wonach sich die Trennung über die bas. Nitrate u. Bromate den anderen Verf. gegenüber als überlegen erweist. Die bei kleinem pH verbleibenden geringen Verunreinigungen sind durch Adsorption zu erklären. Die Hypochloritfällungen führen über bas. Chloride, die auch bei weiterer Hydrolyse keine chlorfreien Hydroxyde liefern. (J. Soc. chem. Ind. 67. 333—36. Aug. 1948. London, SE 4.)

METZENER. G 304

L. B. Ginsburg und Ju. Ju. Lurje, *Neue Variante der Molybdänbestimmung nach der Rhodanidmethode*. Vff. schlagen eine neue Ausführung der photocolimetr. Rhodanidmeth. zur Mo-Best. vor, indem sie als Reduktionsmittel KJ anwenden. Zur Ermittlung der optimalen Bedingungen wurde untersucht der Einfl. der Ggw. von im Mo-Erz vorkommenden Fe, W, V, Sb, Bi u. Cu, sowie der Einfl. der Konz. von verschied. Säuren, KJ u. Rhodanid u. die Gültigkeit des Gesetzes von LAMBERT u. BEER für die Färbung. Die neue Meth. entspricht in der Empfindlichkeit der alten SnCl<sub>2</sub>-Meth., übertrifft sie aber in der Geschwindigkeit der Einstellung der optimalen Stärke der Färbung u. bes. in der Farbbeständigkeit. Zur Analyse werden 0,1—0,5 g der Probe in 10—15 cm<sup>3</sup> Königswasser gelöst, 10 cm<sup>3</sup> verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) zugegeben, bis zum Auftreten von SO<sub>3</sub>-Dämpfen erhitzt, abgekühlt, 30—40 cm<sup>3</sup> W. zugegeben, zur Salzauflösung aufgeköcht, in einen 100 cm<sup>3</sup>-Meßkolben gebracht, bis zur Marke aufgefüllt u. umgeschüttelt. Ein aliquoter Teil (2,5 oder 10 cm<sup>3</sup>) mit 0,06—0,6 mg Mo wird in einen Meßkolben von 50 cm<sup>3</sup> gebracht, 35 cm<sup>3</sup> HCl (1:3), 3 cm<sup>3</sup> 20 %ig. Rhodanidlg., 1 g KJ u. 1 cm<sup>3</sup> 1 %ig. frischbereitete Na-Sulfitlg. zugegeben, umgerührt,



mit HCl-Lsg. bis zur Marke aufgefüllt u. nach 10 Min. durch ein grünes Lichtfilter Nr. 54 (Durchlaßmaximum 520—560 m $\mu$ ) colorimetriert. Gleichzeitig wird ein Blindvers. durchgeführt. Der Mo-Geh. wird nach der vorher aufgestellten Eichkurve ermittelt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 538—45. Mai 1948. Staatl. Inst. für Buntmetalle.) v. FÜNER. G 336

P. Ja. Jakowlew, *Bestimmung von Molybdän im Ferromolybdän durch Titration mit Methylenblau*. Zur Mo-Best. werden 0,25 g Ferromolybdän in 30 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1:2) gelöst, 10—15 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) zugegeben u. zweimal bis zum Auftreten der SO<sub>2</sub>-Dämpfe eingedampft. Die ausgefallenen Salze werden in W. gelöst, in einen 250 cm<sup>3</sup>-Meßkolben gebracht, noch 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) zugegeben, abgekühlt u. bis zur Marke aufgefüllt. 50 cm<sup>3</sup> der Lsg. (0,05 g der Einwaage) werden in den SСОМЕИЯ-App. pipettiert, die Luft mit CO<sub>2</sub> ausgespült u. Mo u. Fe mit Zn-Amalgam innerhalb 7—10 Min. reduziert. Die Reduktion der Lsg. wird in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Methylenblau-Lsg. (I) bis zur beständigen hellblauen Farbe, die zum Schluß 30—45 Sek. nicht verschwinden darf, durchgeführt. Die I enthält ca. 3 g Farbstoff im Liter u. wird gegen eine Standardprobe von Ferromolybdän mit 58,85% Mo eingestellt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1132—33. Sept. 1948. Werk „Elektrostahl.“) v. FÜNER. G 336

Fr. Hein und D. Arvay, *Versuche zur fällungsanalytischen Abscheidung bzw. Bestimmung des Mangans als Trioximutocypermanganat Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>*. Es wird das von HEIN u. HOLZAPFEL (C. 1942. I. 1114) gefundenen bas. Wismutpermanganat, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>(I) auf seine Anwendungsmöglichkeit in der analyt. Chemie untersucht. Zunächst wurde I auf seine Beständigkeit gegenüber längerem Erhitzen auf dem Wasserbad (8 Tage) geprüft, u. die quantitative Untersuchung ergab, daß sich die Zusammensetzung von I nur unwesentlich verändert hatte. Auch die Gegenüberstellung der Röntgenaufnahmen des nicht so lange auf dem Wasserbad behandelten u. des lange erhitzten I läßt nur geringfügige Abweichungen erkennen. Anschließend wurde versucht, das MnO<sub>4</sub>-Ion quantitativ als I zu fällen. Dabei erwies sich als günstig, größere Überschüsse an Bi(OClO<sub>4</sub>) zu vermeiden, da diese zu geringe Werte verursachten. Vorteilhaft war die Ggw. kleiner Mengen HClO<sub>4</sub>. Im Laufe dieser Verss. wurde I erstmalig kristallin erhalten, es zeigt schöne hexagonale Kristalle. Von KLEMM wurde die Struktur eines solchen Präparates magnetochem. sichergestellt (C. 1943. I. 2072). Fällungsverss. in Ggw. von Fe ergaben unbefriedigende Ergebnisse. (Angew. Chem. Ausg. A 60. 157—58. Juni 1948. Jena, Inst. für anorg. Chem. der Univ.) FRETZDORFF. G 350

A. W. Pawlinowa, *Volumetrische Bestimmung von dreiwertigem Eisen mittels Tartraten*. Unters. der Bedingungen, unter denen bei der Rk. zwischen FeCl<sub>3</sub> u. Tartraten genau drei Äquivalente Säure ausgedient werden. Hiernach ist ein Verf. der volumetr. Best. von dreiwertigem Fe ausgearbeitet, das auf der Titrierung der alkal. Lsg. des Gemisches FeCl<sub>3</sub>, KOH oder NaOH u. CaCl<sub>2</sub> in Ggw. von Phenolphthalein beruht. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 7—10. Jan./Febr. 1948. Tschernowitz, Staatl. Univ., Lehrst. für analyt. Chem.) HOCHSTEIN. G 354

N. A. Tananajew und W. I. Muraschewa, *Bestimmung von Selen im Stahl*. In Abwandlung bekannter Se-Bestimmungsverff. verwenden die Vff. als Lösungsm. für die Stahlprobe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4), wobei Se im ungelösten Rückstand zusammen mit Carbiden zurückbleibt. Se kann sich nicht in Lsg. befinden, weil das bei der Lsg. des Stahls sich bildende schwefelsaure Eisenoxydul Se-haltige Verb. bis zum elementaren Se reduziert u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selbst Se nicht auflöst. Eine Verflüchtigung von Se in Form von Selenwasserstoff findet bei der Methode prakt. nicht statt. Te stört die Se-Best. nicht. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 3—6. Jan./Febr. 1948. Swerdlowsk, Ural-Ind.-Inst., Labor. für analyt. Chem.) HOCHSTEIN. G 354

B. K. Podkorytow, *Schnelle und genaue Methode der Bestimmung von geringen Kohlenstoffgehalten im Stahl*. Die Best. von C-Geh. bis 0,01% in Stählen wird in üblicher Weise durch Verbrennung mit eingeleitetem O<sub>2</sub> in einem Röhrenofen durchgeführt, wobei die bekannte Vorr. von WIRTZ mit Büretten benutzt wird, die auf 0,5 oder 0,25% C graduert sind, wodurch die Säulenhöhe des zu messenden Gases um das 2,5- oder 5fache vergrößert wird. Hierdurch wird die Analysengenauigkeit erhöht. Ferner wird eine Erhöhung der Einwaage bis auf 6 g u. höher empfohlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1262. Okt. 1948. Ural-Inst. für Eisenmetalle.) HOCHSTEIN. G 354

Je. Je. Tscheburkowa, *Photocolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Silicium in Gußeisen und Stählen*. Das colorimetr. Verf. der Best. von Si beruht auf der Bldg. einer heteropolysauren gelben Färbung durch Molybdänsäure, bei deren Red. mit SnCl<sub>2</sub> Molybdänblau gebildet wird. In Abhängigkeit vom Si-Geh. wird eine Fär-



bung von unterschiedlicher Intensität erhalten. Durch Best. der Lichtabsorption durch die erhaltene gefärbte Lsg. im Photocolorimeter findet man den Si-Geh. in zu untersuchenden Werkstoff. Es wird der Analysengang für verschied. Gußeisensorten u. Stähle beschrieben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1261—62. Okt. 1948. Zentrales Wiss. Forschungs-Inst. für Technol. u. Maschinenbau.)

HOCHSTEIN, G 354

**B. Rogers, Kritische Betrachtung über die übliche Bestimmung von Niob und Tantal in 18/8-Stählen.** Besprochen werden die chem. Grundsätze bei der Best. von Nb, Ta u. W im Stahl, ferner die Meth. von T. R. CUNNINGHAM für die Best. von Nb u. Ta im rostfreien Cr-Ni-Stahl ohne u. bei Ggw. von bis 0,6% W., verschied. Gehh. von Mo u. bis zu 0,1% Ti, die Analyse von Nb-, Ta- u. W-haltigen Stählen bei W-Gehh. über 0,6% u. die Best. von den Legierungselementen Co, Cu, Sn u. Se. (Metallurgia [Manchester] 37. 326—30. April 1948. Murex Welding Processes, Ltd., Res. Dep.) K. STEIN, G 354

**Ss. I. Malow, Je. F. Penkowa und A. Ss. Korolewa, Bestimmung von Cer in Stählen nach dem potentiometrischen Verfahren.** Zur Ce-Best. wurden die stark oxydierenden Eigg. von  $Ce^{4+}$  verwendet, die es mit einem Ferrosalz zu titrieren gestatten. Der Äquivalentpunkt wird hierbei gut nach dem potentiometr. Verf. unter Verwendung einer Pt-Spirale als Indicatorelektrode bestimmt. Durch Elektrolyse mit Hg-Kathode trennt man Ce von Fe, Ni, Cr u. zu einem wesentlichen Teil von Mn. Darauf wird Ce auf  $Ce^{4+}$  durch Ammoniumpersulfat in Ggw. von  $AgNO_3$  oxydiert, der Überschuß an Oxydationsmittel aufgehoben u. darauf mit einer Lsg. von Mohrschem Salz titriert. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 349—50. März 1948. Elektrostahl-Fabrik.)

HOCHSTEIN, G 354

—, *Eine kritische Untersuchung einer colorimetrischen Bestimmung von Chrom in unlegierten und leichtlegierten Stählen.* Es wird eine Meth. zur Best. niedriger Cr-Gehh. in Stählen behandelt, die auf der Farbintensität von Dichromat in einer überchlorsauren Fe-haltigen Lsg. beruht. Das Verf. ist schnell u. einfach, die Farbintensität der Lsg. wird jedoch durch verschied. Faktoren beeinflusst, wie Konz. der Überchlorsäure, Eisenkonz., Anwesenheit von anderen Legierungselementen, Temp. u. Einfl. der Filtration. Die Bestimmungsmeth. eignet sich für unlegierte Stähle wegen ihrer Einfachheit u. Schnelligkeit. Für legierte Stähle ist sie unter Vorbehalt verwendbar. (Metallurgia [Manchester] 37. 211—16. Febr. 1948.)

K. STEIN, G 354

### e) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Paul Vonwiller, Die Trypanblaufärbung des Nervensystems.** Beschreibung von Färbeverrs. an Netzhaut, Rückenmark u. Insektenflügeln. Vf. arbeitet mit dem Farbstoffgemisch: 2% Trypanblau in physiol. NaCl-Lsg. (8 cm<sup>3</sup>) + A. absol. (0,4 cm<sup>3</sup>) + 30% ig. Essigsäure (0,2 cm<sup>3</sup>); Färbzeit 1 Stde. bis mehrere Tage; Fixation in Formolalkohol. Die Meth. eignet sich sehr gut für Teile des zentralen u. peripheren Nervensystems. (Mikroskopie [Wien] 3. 65—71. 1948. Rheinau/Schweiz.) E. LEHMANN, 5661

**Carmen Coronini und Anton Weiss, Über Nervenfaserdarstellung mit Einschlußfärbung in sauren Farbstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Fundusmucosa des Magens.** Beschreibung von Färbemethoden mit Trypanblau u. Bromphenolblau. (Mikroskopie [Wien] 3. 104—12. 1948. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Hosp.) E. LEHMANN, 5661

**A. J. Mackenzie und L. A. Dean, Verfahren zur Messung von <sup>31</sup>P und <sup>32</sup>P in pflanzlichem Material.** Proben des 5—30 mg <sup>31</sup>P enthaltenden Pflanzenmaterials werden zur Zerstörung der organ. Substanz u. Abscheidung der SiO<sub>2</sub> mit HNO<sub>3</sub> u. Perchlorsäure behandelt. Im Filtrat von SiO<sub>2</sub> wird P als Ammoniumphosphatmolybdat u. nach dessen Aufslg. als Mg-Ammoniumphosphat ausgefällt. Mit Hilfe eines bes. konstruierten Filtrationsgerätes (Saugflasche mit Aufsatz) wird der letzterhaltene Nd. in dünner gleichmäßiger Schicht unter sorgsam eingehaltenen stets gleichen Bedingungen auf einem Filterring gesammelt, durch Waschen mit A. u. Ae. getrocknet u. schließlich in einem Exsikkator bei 50% relativer Feuchtigkeit aufbewahrt. Durch Auswaage des Mg-Ammoniumphosphat-hexahydrat-Nd. erhält man die Menge des <sup>31</sup>P u. durch Messung seiner Radioaktivität mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler den Wert für <sup>32</sup>P. Daraus läßt sich die spezif. Aktivität <sup>32</sup>P/(<sup>31</sup>P—<sup>32</sup>P) für das pflanzliche Material errechnen. (Analyt. Chem. 20. 559—60. Juni 1948. Beltsville, Md., Bureau of Plant Ind., Soils and Agricultural Engng., U.S. Dep. of Agriculture.)

FREYTAG, 5664

**Ernst Kofrányi, Proteinhydrolyse bei Zusatz von Zinn(II)-chlorid.** Für die Durchführung von Proteinanalysen wurde in Abwandlung einer früheren Meth. die zur Vermeidung der Huminbildg. bei der Hydrolyse nötige Minimalmenge SnCl<sub>2</sub> festgestellt. Die N-Verluste bei der beschleunigten Hydrolyse halten sich unter 1,4% vom eingesetz-



ten Gesamtprotein-N, bzw. 2,1% bei kohlenhydratreichen Nahrungsmitteln. Nur bei künstlichen Mischungen von Stärke u. Eiweiß wird die Bldg. von unlösl. Humin ungünstig beeinflusst u. dadurch der N-Verlust bis auf 5% erhöht.

Versuche: *Caseinhydrolyse* als Beispiel: 11,3 g lufttrocknes Casein mit 2 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 200 cm<sup>3</sup> 20%ig. HCl 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; ungelöstes (58,3 mg) verworfen; Filtrat nach 3std. Kochen unter Schütteln mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei 800 mm Überdruck gesätt., SnS abfiltriert u. 6mal mit ca. 30 cm<sup>3</sup> kochendem W. suspendiert u. abgesaugt; zur Vertreibung überschüssiger HCl im Filtrat 6mal im Vakuum eingedickt u. auf 1 Liter mit W. aufgefüllt; Lichtdurchlässigkeit der schwach gelblichen Lsg. ca. 79% mit Filter S 43 im PULFRICH-Photometer; N-Verlust im SnS 0,76% vom Gesamt-N. (Hoppe-Soyler's Z. physiol. Chem. 283. 14—19. 1948. Dortmund-Bad Ems, KWI f. Arbeitsphysiol.)  
SCHULENBURG. 5666

Henry Tauber, *Ein neuer Farblest für Tryptophan*. Es wurde gefunden, daß in Eiweißstoffen gebundenes Tryptophan (I) bei Zimmertemp. mit  $\text{HClO}_4$  eine bes. im UV-Licht intensiv fluoreszierende gelbgrüne Färbung liefert, die mit  $\text{FeCl}_3$  rotorange wird. Die Rk. ist für I spezif.; nur *Indolylessigsäure* ergibt unter diesen Bedingungen eine hellgelbe Färbung mit schwacher Fluorescenz. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2615. Juli 1948. Staten Island, N. Y., U.S. Public Health Service, Marine Hospital, Venereal Diseases Res. Labor.)  
GOLD. 5666

R. Chandelle, *Leçons de Chimie Analytique*. 2. vol. Liège: Les Presses Universitaires de Liège. 1948. (570 S.)  
A. C. Cumming and S. A. Kay, *A Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 10th Edn. Revised by F. C. Guthrie, J. T. Nance and V. J. Ocelshaw. Edinburgh and London: Gurney & Jackson, 1948. (XV+533 S.) 18s. 6d.

Karl Jung, *Chemische Nachweise*. Die Reaktionen der wichtigsten Elemente u. ihrer Verbindungen sowie die gebräuchl. Alkaloide. Ein Übungs- u. Arbeitsb. f. d. angehenden Apotheker, Arzt, Chemiker u. Chemotechniker. Limburg/Lahn: Steffen-Verl. 1948. (129 S.) kl. 8°. DM 2,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Robert Kunin, *Ionenaustausch*. Fortschrittsbericht mit 132 Literaturzitaten. (Ind. Engng. Chem. 40. 41—45. 14/1. 1948. Philadelphia, Resinous Products & Chemical Co.)  
HENTSCHEL. 5826

—, *Verbesserung beim Aufarbeiten von Mineralien*. Aussichtsreiche Verwendung neuer Flotationsmittel. Kurze Beschreibung des Trennverf. für Mineralien u. Kohle auf Grund ihrer verschied. D. unter Benützung geeigneter stabiler Suspensionen von Ferrosilicium, Bleiglanz u. bes. Magnetit. (Chem. Age 59. 795. 11/12. 1948.)  
HENTSCHEL. 5828

M. J. Simon und M. A. Govinda Rau, *Eine Berechnungsmethode für Füllkörperkolonnen*. Vff. entwickelten unter der Voraussetzung von stetig veränderlichen Gleichgewichtsbedingungen eine allg. Gleichung für die Berechnung der Vorgänge in solchen Kolonnen, bei denen der Materialübergang von Phase zu Phase durch Diffusion quer zu den Oberflächenfilmen vor sich geht. Die mathemat. Entw. der Berechnung wird ausführlich wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem. 40. 93—96. 14/1. 1948. Bangalore, Indien, Indian Inst. of Science.)  
GERHARD GÜNTHER. 5844

W. Jost, *Kolonnen mit rotierenden Einsätzen*. Vf. berichtet über Verss. an Kolonnen aus Glas oder Messing mit rotierenden Einsätzen. Als Gründe für den beobachteten günstigen Effekt hinsichtlich Trennleistung werden angegeben: Gleichmäßige Benetzung u. gleichmäßiges Abfließen der Fl. sowie enge Spaltweiten u. damit kurzer Austauschweg im Gas. (Angew. Chem. Ausg. B 20. 231. Sept. 1948. Marburg, Univ., Physikal.-Chem. Inst.)  
GERHARD GÜNTHER. 5864

T. J. Walsh, *Hochtemperaturdestillation*. Übersicht über die Literatur des Jahres 1947 auf dem Gebiet der Dest. bei Drucken von 0,1 mm Hg bis zu den krit. Drucken der destillierenden Mischungen. Grundlagenforschung u. Berechnungen, Laborkolonnen, techn. Kolonnen, extraktive u. azeotrope Destillation. — 61 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 13—16. 14/1. 1948. Cleveland, Ohio, Case Inst. of Technol.)  
GERHARD GÜNTHER. 5864

K. C. D. Hickman und N. D. Embree, *Die Zersetzungsgefahr in Vakuum-Destillationsanlagen*. Vff. machen den Vers., die *Zersetzungsgefahr* in Destillationsanlagen verschied. Konstruktion für therm. leicht zersetzliche Substanzen mathemat. zu formulieren. Die therm. Zersetzungsgefahr ist durch zwei Faktoren bestimmt, nämlich Verweilzeit u. Temperatur. Der Zeitfaktor ist leicht zu erfassen, während der Temp.-Faktor sehr von den jeweiligen Bedingungen abhängt. Für den Wärmefaktor müssen 5 Variable be-



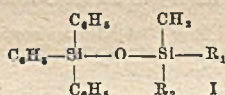
rücksichtigt werden: 1. Homogene Rkk. im Destillationsgut, Rückfluß u. Dampf, a) monomol., b) bimol., c) höherer Reaktionsordnung. 2. Heterogene Rkk. zwischen a) Destillationsgut, Rückfluß u. App., b) Destillationsgut, Rückfluß u. Fremdgas. Die Zersetzungsgefahr  $D$  wird definiert durch:  $D = l \cdot p$ , worin  $l$  die mittlere Destillationstemp. in Grad C,  $p$  der Druck in der App. in Microns. Für Fraktionierkolonnen wird noch die Zersetzungsgefahr für einen theoret. Boden, mit  $F = D/P$  ( $P$  Anzahl der Böden) eingeführt. — Dio in einzelnen abgeleiteten Formeln können zur Planung neuer als auch zur Beurteilung schon bestehender Anlagen verwendet werden. Sie gelten für alle Anlagen von Hochvakuum-Molekulardestillationslagen bis zu hochwirksamen Normaldruckkolonnen. An Hand von Diagrammen u. Beispielen wird die Anwendung der Formeln erläutert. (Ind. Engng. Chem. 40. 135—38. 14/1. 1948. Rochester, N. Y., Distillation Products, Inc.)

NOWOTNY. 5864

W. L. Badger und R. A. Lindsay, *Verdampfen*. Literaturübersicht aus den Jahren 1945—46 (46 Zitate) u. 1947/48 (44 Zitate). (Ind. Engng. Chem. 40. 22—25. 14/1. 1948. 41. 32—34. Jan. 1949. Ann Arbor u. Midland, Mich., Dow Chemical Corp.)

GERHARD GÜNTHER. 5864

Corning Glass Works, übert. von: William Herbert Daudt, Corning, N. Y., V. St. A., *Wärmeübertragungsmittel*. Verb. der allg. Zus. I, worin  $R_1$  u.  $R_2$  Phenyl u. Methyl bedeuten, sind ausgezeichnete Wärmeübertragungsmittel, die unter  $100^\circ$  schm., bei

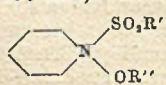


gewöhnlichem Druck über  $300^\circ$  sd. u. beim Erhitzen auf  $300^\circ$  u. darüber unverändert bleiben. — Zu 400 (Gew.-Teilen) *Äthoxytrimethylsilan* (Kp.<sub>740</sub>  $74^\circ$ ) gibt man 28 *Triphenylsilanol* (II) (F.  $150$ — $151^\circ$ ) u. HCl als Kondensationsmittel, versetzt, wenn die II-Kristalle verschwunden u. die unter

Wärmeentwicklung ablaufende Rk. beendet ist, mit W., trennt die obere organ. Schicht ab, wäscht mit verd. K-Carbonat u. dann mit W., um die Säure u. den A. zu entfernen, dest. das als Neben-Prod. anfallende *Hexamethyldisiloxan*, Kp.  $98$ — $99^\circ$ , bei gewöhnlichem Druck ab u. dest. den Rückstand unter vermindertem Druck ( $26$ — $27$  mm) bei  $230$ — $235^\circ$ . Man erhält  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , *1.1.1-Trimethyltriphenyldisiloxan* (III), ein trocknes Pulver, F.  $49,5$ — $51,0^\circ$ , Kp.  $350$ . — Aus  $180,3$  g *Äthoxydimethylphenylsilan* u.  $55,24$  g II erhält man neben  $80$  g  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ , Kp.<sub>737</sub>  $290$ — $295^\circ$ ,  $37,7$  g *1.1-Dimethyltetraphenyldisiloxan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (IV), F.  $49,0$ — $49,5^\circ$ , Kp.<sub>744</sub>  $415^\circ$ . Aus *Äthoxytriphenylsilan* (F.  $61,7$ — $62,5^\circ$ ) u. *Äthoxymethyldiphenylsilan* (Kp.<sub>1</sub>  $105^\circ$ ) kann *Methylpentaphenyldisiloxan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ , F.  $75$ — $76^\circ$ , erhalten werden. — Die Verb. sind bei erhöhter Temp. gegen Oxydation beständig, so daß sie bei  $120$ std. Einleiten von Luft bei  $260^\circ$  unverändert bleiben u. ihre Viscosität u. ihr Si-Geh. sich nicht ändert. Durch Mischen der einzelnen Verb. kann man niedriger schmelzende Gemische erhalten. Wenn man z. B. III u. IV im mol. Verhältnis  $53:47$  miteinander mischt, ist der F. des erhaltenen Prod.  $25^\circ$ . (A. P. 2 444 555 vom 5/9. 1945, ausg. 6/7. 1948.)

ROICK. 5815

Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue (Erfinder: Séon und I. Raitzyn), *Herstellung von Pyridiniumsalzen* der nebenst., allg. Formel, in der  $R'$  einen aliph., arom. oder cycloaliph. Rest u.  $R''$  einen einwertigen



KW-stoffrest bedeuten. Man setzt in wasserfreiem Medium ein Sulfochlorid  $\text{R}'\text{SO}_2\text{Cl}$  mit einem Alkohol oder Phenol in Ggw. eines tert. heterocycl. Amins, nämlich Pyridin, seiner Homologen u. Mischungen, um. Die Rk. erfolgt bei  $10$ — $230^\circ$ , gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren oder wasserabspaltenden Mitteln. Als Oxyverb. eignen sich Methylalkohol u. seine prim. Homologen mit gerader oder verzweigter Kette, Phenole, Cyclohexanol usw. — Man kann die tert. Base auch zuerst mit einem Sulfochlorid zum entsprechenden Sulfo-pyridiniumchlorid, dieses dann mit Alkalialkoholat umsetzen u. das entstehende Alkalichlorid abscheiden. — Z. B. gibt man  $100$  (Teile) Paraffinsulfochlorid ( $8,5\%$  S u.  $10,5\%$  Cl), die in  $60$  Dichloräthan gelöst sind, zu  $25$  wasserfreiem Methanol, rührt langsam  $22$  Pyridin ein,  $1$  Stde. bei  $60^\circ$ , engt unter vermindertem Druck ein u. erhält ein gelbes, wasserlös. Öl. — *Bemerkenswerte Emulgiermittel* für chlorierte Naphthaline, Chlorbenzol usw. — Die Emulsionen eignen sich zur Verwendung als *Schädlingsbekämpfungsmittel*, auch als *Reinigungsmittel für tier. Fasern*, bes. rohe Wolle. (F. P. 940 088 vom 13/1. 1947, ausg. 2/12. 1948.)

DONLE. 5825

Paul L. Wighton, Denver, Col., V. St. A., *Sedimentierungsvorrichtung*. Der zylind. Sedimentierungsbehälter ist in mehrere konzent. angeordnete Kammern eingeteilt. In jeder findet eine Sedimentation statt, u. die geklärte Fl. fließt durch Überlaufvorr. von



einer Ableitung in die benachbarte, außerdem wird durch entsprechende, an sich bekannte Einrichtungen der Schlamm aus jeder Kammer laufend entfernt. 3 Abbildungen. (A. P. 2 457 191 vom 26/10. 1943, ausg. 28/12. 1948.) KALIX. 5829

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Filterelemente*. Sie haben die Form von zylindr., ringförmigen Körpern, die aus einem zickzackmäßig gefalteten Gewebe auf Cellulosegrundlage hergestellt sind. Zwischen die radial angeordneten Falten können Folien aus Cellulosematerial, die einen adsorbierenden Stoff, z. B. fein zerkleinerten Bauxit, enthalten, eingefügt werden. Nachdem das Gewebe, das senkrechte Rillen aufweist, gefaltet ist, wird es gepreßt u. die Oberfläche des dabei entstehenden dichten Blockes mit einer festhaftenden Schicht (Harz) überzogen. Die Falten werden durch ein Band zusammengehalten. — Einzelheiten s. Zeichnungen. (F. P. 939 749 vom 16/1. 1947, ausg. 23/11. 1948. A. Prior. 31/3. 1942.) DONLE. 5831

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Austauschbares Filterelement für Klärvorrichtungen und Filter*. Das aus Cellulosematerial bestehende, schlauchartige Element wird über ein perforiertes Rohr gezogen u. oben u. unten mit Hilfe von ringförmigen Verschlüssen dicht befestigt. — Zeichnungen. (F. P. 939 819 vom 20/1. 1947, ausg. 25/11. 1948. A. Prior. 21/9. 1943.) DONLE. 5831

Koehler, Bosshardt & Co., Schweiz, *Platten für Filterpressen*, die hauptsächlich zum Filtrieren von Chemikalien u. Getränken dienen. Die Platten bestehen aus 2 Tafeln, die miteinander in einer der gewünschten Dicke der Platte entsprechenden Distanz von einem Rahmen zusammengehalten werden u., wenigstens auf den Außenseiten, mit Rillen versehen sind. Die Tafeln u. der sie dicht umfassende Rahmen bestehen aus rostfreiem Stahl (Wellblech) oder einer thermoplast. Kunststoffmasse, wie Vinidur; zwischen den Tafeln können sich stabilisierende Roste befinden. In dem Zwischenraum kann eine Heiz- oder Kühlflüssigkeit zirkulieren. — Zeichnungen. (F. P. 939 957 vom 25/1. 1947, ausg. 30/11. 1948. Schwz. Prior. 26/1. 1946.) DONLE. 5831

Henry M. Hunter, übert. von: George D. Dickey, New York, N. Y., V. St. A., *Rotierende Filtertrommel*. Die zu entwässernde M. wird den radialen, aber offenen Kammern auf dem Umfang der mit dem Filterstoff bezogenen Trommel zugeführt. Die Fl. wird von innen abgesaugt. Im Bedarfsfalle wird mit Sprühw. nachgewaschen. Gelangen die Kammern beim Drehen nach unten, so entleeren sie sich in einem Behälter; das Lösen der Kuchen wird durch maschinellen Druck erleichtert. (A. P. 2 455 409 vom 21/9. 1945, vom 7/12. 1948.) HOLM. 5831

Ambrose L. Barleson, Berkeley, Calif., V. St. A., *Filtrieren von Flüssigkeiten durch eine rotierende Trommel*. Die Trommel taucht in den Behälter mit der zu filtrierenden Fl.; diese wird von dem Innenraum der doppelwandigen Trommel, deren Wände mit über perforierten Blechen gespannten Filtertüchern bespannt sind, angesaugt. Die Drehtrommel ist einseitig offen, so daß die innen u. außen auf dem Filtertuch niedergeschlagenen festen Stoffe kontinuierlich vor dem Wiedereintauchen des betr. Trommelteils gegebenenfalls mit Schabern entfernt werden können. (A. P. 2 454 134 vom 8/1. 1945, ausg. 16/11. 1948.) HOLM. 5831

Gebrüder Sulzer, Akt.-Ges., Winterthur, Schweiz, *Regeln der Verdampfungsleistung in Eindampfungsanlagen mit Wärmepumpen für Brüdenverdichtung*, bei dem zur Reinigung der Brüden vor dem Eintritt in die Wärmepumpe ein Brüdenwäscher vorgesehen ist. Der überschüssige Teil der Brüdenmengen wird im Wäscher durch Wärmeentzug niedergeschlagen. Abbildungen. (Schwz. P. 252 524 vom 21/11. 1946, ausg. 16/10. 1948.) STEIL. 5865

Yvan Schwob, Frankreich, *Vorrichtung zum Konzentrieren oder Entwässern wasserhaltiger Flüssigkeiten*, bestehend aus übereinander geschichteten Rahmen mit dazwischen gespannten Membranen aus Stoffen, die mit W. selektiv eine im Semigleichgewicht mit dem umgebenden Dampfdruck stehende Additionsverb. zu bilden vermögen; also aus Filmen von regenerierter Cellulose, Gelatine, Silicagel, Cellophan, Vinylack. Vorrichtungen für die Zirkulierung der Fl. u. eines trocknenden Gases, z. B. heißer Luft, sind vorgesehen. — Zeichnungen. (F. P. 940 507 vom 23/1. 1947, ausg. 15/12. 1948.) DONLE. 5865

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Cardox Corp., übert. von: Hilding V. Williamson, Chicago, Ill., V. St. A., *Verhinderung von Gasexplosionen*. Zur Vermeidung der Bldg. von explosiven Gemischen in Behältern u. Apparaten mit brennbaren Fl. von hohem Dampfdruck, die leicht bei ihrer Öffnung entstehen, wird vor dem Öffnen darin ein leichtes Vakuum erzeugt, aus einem



angeschlossenen Druckgefäß ein inertes Gas, z. B. CO<sub>2</sub>, eingelassen u. dann erst geöffnet. Auch nach dem Öffnen läßt man dauernd inertes Gas in solcher Menge einströmen, daß kein explosibles Gemisch aus Luft u. den brennbaren Lösungsm.-Dämpfen entsteht. Beschreibung der Apparatur. (A. P. 2 449 438 vom 9/6. 1945, ausg. 14/9. 1948.)

KALIX. 5933

Atmospheric Control Ltd., Sydney Holt und Cuthbert Vernon Ward, *Luftfilter*. — Zeichnungen. (F. P. 939 889 vom 22/1. 1947, ausg. 26/11. 1948. E. Priorr. 30/10. 1944 u. 29/10. 1945.)

DONLE. 5941

Atmospheric Control Ltd., Sydney Holt und Cuthbert Vernon Ward, *Luftfilter*. — Zeichnungen. (F. P. 939 890 vom 22/1. 1947, ausg. 26/11. 1948. E. Priorr. 26/2. 1945 u. 14/2. 1946.)

DONLE. 5941

Wormald Brothers Pty., Ltd., Waterloo, Australien (Erfinder: N. J. M. Brélaz und G. J. Brélaz), *Herstellung von schaubildenden Mitteln*. Man hydrolysiert S-haltige Eiweißstoffe, wie Keratine, Globuline, Albumine, Hämoglobine, in einem wss. Medium, das S-füllende Oxide oder Hydroxyde von Schwermetallen, wie Pb, Zn, Cd, Hg, Co, Cu, Ni, Tl enthält, bei 110–200°, vorzugsweise, bis ca. 50% N in lösl. Form übergeführt sind. Z. B. hydrolysiert man in Ggw. von Bleiglätte 3–7 Stdn. bei 130–150° oder 45 bis 75 Min. bei 170–190°. Das wss. Medium soll möglichst einen p<sub>H</sub>-Wert von ca. 7,5–8,5, jedenfalls unter 10 aufweisen. Anschließend wird bis auf einen N-Geh. von etwa 4,5–5% konzentriert. Die so erhaltenen Lsgg. sind sehr beständig u. dienen als *Feuerlöschmittel*. (Schwed. P. 123 235 vom 11/10. 1948, ausg. 9/11. 1948. Aust. Prior. 20/10. 1944.)

J. SCHMIDT. 5945

Association of British Chemical Manufacturers. Conference on Chemical Works Safety. Harrogate, 29th bis 31st Oct. 1948. Proceedings. London: Offices of the Association. 5 s.

—, *Dust in Industry*. Papers read at the Conference at Leeds 28th–30th September 1948 with the discussions which followed. London: Society of Chemical Industry. 1948. (175 S. m. Abb.)

### III. Elektrotechnik.

A. Schulze, *Zink als Leiterwerkstoff*. Nach einem kurzen Überblick über die physikal. u. chem. Eigg. von Zn wird über die Eigg. des Werkstoffs *Zn-Al 1* berichtet, der ausschließlich für die Herst. von Drähten auf Zinkbasis für elektrische Leiterzwecke vorgeschrieben ist. Es handelt sich bei dem Werkstoff um eine Legierung auf Feinzinkbasis mit einem Al-Geh. von 0,7–0,9% u. einem Cu-Geh. von 0,35–0,5%, wobei die Legierung im Höchstfall folgende Beimengungen haben darf: Fe 0,075%, Pb + Cd 0,008%, Bi + Tl 0,010%, Sn 0,006%. Die Legierung muß bei 20° einen spezif. Widerstand von höchstens  $\rho = 1/15,5 = 0,0645 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$  haben. Der Widerstand des Leiters von 1 m Länge u. 1 mm<sup>2</sup> Querschnitt ändert sich für einen Grad Temperaturunterschied um 0,00024  $\Omega$ . Die Fertigrähte aus Zn-Al 1 haben im Durchschnitt eine elektr. Leitfähigkeit von 16,6...16,9  $\Omega^{-1} \text{ m/mm}^2$ , eine Zugfestigkeit von 18–20 kp/mm<sup>2</sup>, eine Bruchdehnung von 40–55% (für einen Ziehgrad von 50%) u. eine Biegezahl (r = 5 mm) von 20–35. (Arch. techn. Mess. 153. T 48–49. Februar 1948. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanst.)

GOTTFRIED. 5952

Hans Hadert, *Elektroisolerlacke und Durchschlagfeldstärke*. Vf. erklärt kurz die elektr. Eigg. der Dielektrika u. gibt die Durchschlagfeldstärken einiger Lackrohstoffe sowie von Glas u. Hartporzellan an. (Farbe u. Lack 54. 306. Dez. 1948. Wandlitz bei Berlin.)

DEHN. 5956

Taylor Tunnicliff & Co. Ltd. und W. Vose, Stoke-on-Trent, England (Erfinder: W. Vose), *Keramische Oberflächenbeläge oder Massen, besonders für elektrische Isolatoren*. Die Massen enthalten eine elektr. nichtleitende Grundphase aus geschmolzenen glasartigen Stoffen u. darin netzartig verteilt eine feste Lsg. von Verb., die verschied. elektr. Widerstände besitzen. Die feste Lsg. besteht aus Spinellen mit großem u. solchen mit geringerem elektr. Widerstand. Zur 1. Gruppe gehören die Spinelle MnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während die folgenden Spinelle geringere Widerstände haben: FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Durch Abstimmung der Verhältnisse von Glasphase zu Spinellphase u. der Zus. der Spinellphase kann man den elektr. Widerstand der M. in weiten Grenzen variieren. Das Vorliegen einer netzartigen Spinellphase nach entsprechender therm. Behandlung wurde röntgenograph. nachgewiesen. — Z. B. wird eine Glasphase aus 70 (Teilen) Kalifeldspat u. 30 Quarz sowie ein Oxydgemisch aus 22,5 NiO u. 77,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet, wobei das Verhältnis keram. M. zu Oxydgemisch 60:40 beträgt. Die M. wird als Glasur für Hochspannungsisolatoren verwendet u. besitzt nach dem Brennen bei ca. 1260° u. einer



Stärke von 0,25 mm einen Widerstand 400 000  $\Omega$ . Brennt man sie aber bei Temp. der n. Glasherst., so erhält man eine M. mit einem Widerstand von etwa 1000  $\Omega$  je Flächeneinheit. Für die Gemischpaare  $ZnO-CoO-Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3-ZnO-Fe_2O_3$ ,  $ZnO-NiO-Fe_2O_3$ ,  $ZnO-CuO-Cr_2O_3$  u.  $CuO-ZnO-Fe_2O_3$  sind die Bereiche geeigneter Oxydgemische in Dreieckdiagrammen wiedergegeben. — Zeichnung. (Schwed. P. 123 087 vom 15/2. 1944, ausg. 26/10. 1948. E. Priorr. 15/2. u. 2/7. 1943.) J. SCHMIDT. 5957

**International Standard Electric Corp.** (Erfinder: Arthur James Warner und Myron Bakt), V. St. A., *Herstellung harter, doch nicht brüchiger, bei höheren Temperaturen leicht weichwerdender elektrischer Isoliermassen.* Man mischt ein *Polystyrol* (I) von ziemlich niedrigem Mol.-Gew. (6000—20000) mit einem Weichmacher, wie Isoamyl-naphthalin, Phenanthren, Methylabietat, Dihydromethylabietat,  $\alpha$ -Propylnaphthalin,  $\beta$ -Methylnaphthalin, Fluoren,  $\beta$ -Naphthylmethyläthyläther,  $\beta$ -Naphthyläthyläther, einem Gemisch von Octahydroanthracenen u. Octahydrophenanthrenen, erhitzt das Gemisch auf 140 bis 150° u. rührt ein I von verhältnismäßig hohem Mol.-Gew. (80 000—100 000) ein. Es empfiehlt sich, in inerte Atmosphäre zu arbeiten. — Beispiel: 50 bzw. 30 % hoch- bzw. niedrigmol. I, 20 % Plastifizierungsmittel. (F. P. 939 147 vom 11/4. 1946, ausg. 4/11. 1948.) DONLE. 5957

**Bell Telephone Laboratories, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: William McMahon, Summit, N. J., V. St. A., *Leitungsisoliation.* Zum Schutz von Cellulosefaserisolationshüllen elektr. Leitungen u. Kabel gegen Schwammbildung u. Bakterieneinw. wird eine Tränkung oder ein Überziehen mit *Zinkpentachlorophenolat* empfohlen. Dieses kann entweder einem bei 100—160° geschmolzenem Schutzcompound (Petroleumasphalt, Stearinpech, Teerkohlenpech u. dgl. KW-stoff-Schutzcompunden) in Beträgen von 1—10 Gew.-%, am besten 2—4, vor seiner Aufbringung auf die Cellulosefaserhülle beigemischt oder auch, in einer flüchtigen Fl. gelöst, direkt dem Fasermaterial vor der Imprägnierung mit dem Schutzcompound zugesetzt werden. Stattdessen kann das Cellulosefasermaterial zunächst mit einer Lsg. eines Zinksalzes, z. B. Zinkchlorid oder Zinksulfat, u. dann mit einer Lsg. eines Pentachlorophenolats, z. B. einer wss. Lsg. von Natriumpentachlorophenolat, getränkt werden, so daß sich Zinkpentachlorophenolat auf die Fasern niederschlägt. Darüber kommt dann ein Überzug oder eine Tränkung mit einem geschmolzenen Schutzcompound. — Zeichnung. (A. P. 2 442 307 vom 30/8. 1944, ausg. 25/5. 1948.) KLEIN. 5957

**General Electric Co.**, New York, übert. von: Kenneth N. Mathes, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Lichtbogenfestes Isoliermaterial, insbesondere für Schalttafeln.* Eine hitzebeständige, flammen- u. lichtbogenfeste Schutzschicht kann Faserstoff-Isolierplatten gegeben werden durch Warmaufpressen einer Asbestfaserschicht, z. B. in Form von Asbestpapier oder Stoffgewebe aus Asbest- u. Glasfaser, die mit *Phosphorsäureverb.* getränkt ist. Diese soll sich in der Hitze in Ggw. von Asbest in Orthophosphorsäure zersetzen. Es eignen sich daher z. B. Ammoniumphosphat oder prim. Aluminiumphosphat, zu dem auch etwas freie Orthophosphorsäure hinzugesetzt werden kann. Der Kern der Isolierplatten kann aus warm vorgepreßten Faserschichten, z. B. Tuch bestehen, die mit einer warmhärtbaren Kunstharzverb., z. B. Phenolharz, Harnstoffharz, getränkt sind. Statt dessen kann auch ungepreßtes kunstharzgetränktes Fasermaterial verwendet werden. Für völlig anorgan. Bauweise wird ein Kern aus fest verwebtem Asbest- oder Asbest-Glas-Fasermaterial mit einer Tränkung entspr. der Schutzschicht empfohlen. Die Platten können auch durchweg Schichtenstruktur erhalten, indem mit der Phosphorsäureverb. vorbehandelte Asbestpapierschichten abwechselnd mit ebenso vorbehandelten Asbest-Glas-Fasertuchlagen aufeinandergeschichtet u. warm zusammengepreßt werden. In allen Fällen ersetzt die Phosphorsäureverb. ein bes. Bindemittel. Als geeignetste Tränkungs-Lsgg. sind angegeben für Asbestpapier 30 (Gew.-Teile) Ammoniumphosphat in 100 W. u. für Asbesttuch 30 Ammoniumphosphat, 15 Orthophosphorsäure (85 % Konz.) in 100 Wasser. — Zeichnung. (A. P. 2 439 687 vom 29/9. 1943, ausg. 13/4. 1948.) KLEIN. 5957

**Westinghouse Electric Co.**, East Pittsburgh, Pa., übert. von: Charles F. Hill, Edgewood, und Robert W. Auxler, Forest Hills, Pa., V. St. A., *Lichtbogenfestes Isoliermaterial, insbesondere für Lichtbogensprengwände in Druckgasschaltern.* Bei Faserstoff-Isolierplatten mit Kunstharztränkung (z. B. Phenolaldehyd-Tränkung) können die Bldg. von Verkohlungsspuren auf der Oberfläche sowie die Gasentw. infolge Lichtbogeneinw. verhindert u. die Feuersicherheit sowie die Widerstandsfähigkeit gegen W.-Aufnahme bzw. der Kriechstrom-Widerstand erhöht werden durch Warmaufpressen einer mit einem *Melamin-Aldehyd-Kunstharz* getränkten Faserschicht. Als bes. geeignet wird *Melamin-Formaldehyd-Harz* in Verb. mit Asbestfaser genannt, eventuell mit Zusätzen von Thioharnstoff oder Harnstoff. Als Lösungsm. dienen dabei solche des Benzoltyps.



Die Schutzschicht kann auch als Lack ohne jedes Füllmittel aufgestrichen u. bei ca. 500° einige Min. lang gehärtet werden. Statt dessen kann auch eine vorgeformte Melaminharzplatte warm aufgepreßt werden, eventuell unter Verwendung eines Lösungsm. zur besseren Bindung. Es ist auch möglich, gekörntes oder gepulvertes Melaminharz mit oder ohne Zusatz von Fasermaterial warm aufzupressen. Bes. widerstandsfähige Platten werden völlig aus einer Mischung von Melamin-Harz u. einem anorgan. Füllstoff, wie z. B. aus einer Anzahl von Asbest- oder Glasfasergewebeschieden, durch Warmpressen hergestellt. — Zeichnung. (A. P. 2 439 929 vom 17/6. 1943, ausg. 20/4. 1948.)

KLEIN. 5957

**Aktiebolaget Tudor**, Stockholm, Schweden (Erfinder: H. Quandt), *Galvanisches Element mit Luftdepolarisation*. Die Elektroden dieses Elementes bestehen aus aufgewickelten, gewellten Zinkspiralen, zwischen denen sich der Elektrolyt, aufgesaugt in porösen Kunststoffen, befindet. Man kann auch glatte Bänder für die Elektroden verwenden, die Höcker o. dgl. besitzen, die den Zutritt von Luft zu den positiven Elektroden ermöglichen. Der Elektrolyt kann auch in Gaze, Papier o. dgl. aufgesogen sein, wobei diese auch mit einer Depolarisationsm., bes. akt. Kohle, überzogen sein können. (Schwed. P. 123 154 vom 24/4. 1942, ausg. 8/11. 1948. D. Prior. 27/5. 1941.)

J. SCHMIDT. 5971

**E. Marhenkel**, Berlin, *Galvanisches Trockenelement mit Lösungs- und Gegenelektrode, die mit Oberflächenpolarisation arbeitet*. Die an der Lösungs- und Gegenelektrode haftende Elektrolytpaste wird derart eingekapselt, daß der bei der Entladung des Elementes entstehende Druck die Paste weiter in die inneren Schichten der Depolarisationselektrode hineinpreßt. Auf diese Weise wird die Stromabgabe trotz erlahmender Oberfläche der Depolarisationselektrode aufrecht erhalten. Es genügt, wenn durch die Einkapselung der durch die Vol.-Vermehrung bei der Entladung entstehende Druck zur Wrkg. kommt. (Schwed. P. 122 948 vom 28/6. 1939, ausg. 12/10. 1948. D. Prior. 6/6. 1939.)

J. SCHMIDT. 5971

**Milnes Electrical Engineering Co., Ltd. und Henry Reginald Milnes**, Bingley, England, *Alkalischer Akkumulator*. Die Elektroden werden aus mit Durchbröchungen versehenen Metallplatten gebildet (Ni bzw. Fe oder Stahl). Zur Aufnahme der akt. M. (Ni-Hydroxyd mit oder ohne Graphit bzw. Cd-Oxyd + Fe-Oxyd) dienen durch quer zur Plattenlängsrichtung verlaufende Rippen gebildete Vertiefungen. Die Metallplatten werden so zu einem Paket übereinandergeschichtet, daß Plattenpaare gleicher Polarität mit den unbelegten Seiten aneinanderliegen u. zwischen sich durch die Rippen Kanäle für den Abzug der Gase bilden, u. daß zwischen den akt. Schichten zweier benachbarter Platten ungleicher Polarität eine für den Elektrolyten (KOH) durchlässige Isolierung aus einem Fasermaterial (Baumwolle, Glas, Kunstfaser), das nichtleitend ist u. vom Elektrolyten nicht angegriffen wird (auch poröse Gummiblätter) angeordnet ist. Zur Verminderung ihrer Porosität dienen Füllstoffe (z. B. BaSO<sub>4</sub>, Ca-Phosphat, MgO, Al-Silicat). (Schwz. P. 251 508 vom 15/6. 1946, ausg. 16/8. 1948, E. Prior. 18/6. u. 30/11. 1945.)

BAUR. 5971

**Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget**, Västerås, Schweden, *Elektrischer Akkumulator*. Er enthält bipolare Elektrodenplatten. Jede enthält in der Mitte ein leitendes Pb-Blech, dessen Dicke höchstens den zehnten Teil der Dicke des die akt. MM. enthaltenden Teils der Platte beträgt. An beiden Seiten liegen Gitter aus Isolationsmaterial an, die mit der positiven M. auf der einen Seite, mit der negativen M. auf der anderen Seite des Pb-Blechs, gefüllt werden. (Schwz. P. 248 315 vom 12/7. 1944, ausg. 2/2. 1948, Schwed. Prior. 29/6. u. 23/12. 1943.)

BAUR. 5971

**W. G. Schmidt**, Stockholm, Schweden, *Bipolare Akkumulatorenelektrode*. Die Elektrode besteht aus einer dünnen leitenden Platte mit stützendem Gitterwerk aus Isolierstoffen, wobei diese positive u. negative Massen enthält. Hierbei werden das isolierende Gitterwerk u. die Platten aus einem einzigen Stück von gegen den Elektrolyten beständigen Isolierstoffen (Kunstharz) hergestellt, u. die Platte durch beigemischte leitende Stoffe wie Graphit gebildet. (Schwed. P. 122 542 vom 30/1. 1946, ausg. 31/8. 1948.)

J. SCHMIDT. 5971

**Abel Froideaux**, Schweiz, *Ozonisier Vorrichtung* enthält einen Kondensator mit einer größeren Anzahl von Metallplatten u. dazwischenliegenden Isolierschichten. Die Oberfläche der Platten ist mit pyramidenförmigen, die Ozonbildung begünstigenden Erhebungen versehen. Zwischen Metall- u. Isolierschichten herrscht genügend Spielraum für freien Durchstrom von Luft. — Zeichnungen. (F. P. 939 825 vom 20/1. 1947, ausg. 25/11. 1948. Schwz. Prior. 18/1. 1946.)

DONLE. 5983

**Maschinenfabrik Oerlikon**, Zürich-Oerlikon, Schweiz (Erfinder: B. Storsand), *Diaphragma für Elektrolysenbehälter*. Das Diaphragma besteht aus einem Gewebe aus Asbestfäden u. Metallfäden, die mit Asbest umspinnen sind. Hierbei sollen die Metall-



drähte nur in einer Richtung verlaufen u. sich nicht kreuzen. Vielfach genügt es, nur einen Teil der senkrecht verlaufenden Fäden aus Metall herzustellen, um die notwendige Festigkeit sicherzustellen. (Schwed. P. 123 337 vom 12/6. 1946, ausg. 23/11. 1948. Schwz. Prior. 22/8. 1935.) J. SCHMIDT. 5993

Marjory Bolen and B. H. Well, Literature Search on Dry Cell Technology. Atlanta, Georgia: Georgia Institute of Technology. 1948. (700 S.)

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Jatolit Akt.-Ges., Luzern, Schweiz, Aufbereitung von Wasser.** Zu einer mindestens teilweisen Entsäuerung wird ein Teilstrom durch einen das Entsäuerungsmittel (I) enthaltenden Chemikalienbehälter geleitet, bevor man ihn wieder mit dem Hauptstrom vereinigt. Verwendet wird ein I aus  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  u.  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  mit Anteilen an  $\text{SiO}_2$ , z. B. gebrannter Dolomit, oder ein durch Mischen u. Brennen von z. B. Kalk, Magnesit, Quarz hergestelltes Material. (Schwz. P. 255 632 vom 29/7. 1946, ausg. 30/6. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 244 612.) REICHELT. 6025

**Jatolit Akt.-Ges., Luzern, Schweiz, Entsäuerung von Wasser.** Ein Teilstrom des zu entsäuernden W. wird durch einen Behälter geleitet, in dem als Entsäuerungsmittel in fester Form  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  u.  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  verwendet werden. Der Teilstrom des alkal. W. wird mit dem Hauptstrom vereinigt. (Schwz. P. 255 633 vom 5/3. 1947, ausg. 30/6. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 244 612.) REICHELT. 6025

**Jatolit Akt.-Ges., Luzern, Schweiz, Enteisung und Entmanganung von Wasser.** Ein Teilstrom des zu reinigenden W. wird durch einen Behälter geleitet, der den die Enteisung u. Entmanganung bewirkenden Stoff in fester Form enthält. Es wird ein W. mit größerer Alkalität gebildet, die bei Vereinigung mit dem Hauptstrom red. wird. Verwendet werden  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgCO}_3$  u.  $\text{MgO}$ , gebrannter Dolomit, Magnesit oder gebrannter Quarzsand mit  $\text{CaO}$ - oder mit  $\text{CaCO}_3$ -Anteil. (Schwz. P. 255 634 vom 5/3. 1947, ausg. 30/6. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 244 612.) REICHELT. 6025

**Friedrich Voegeli, Bern, Schweiz, Bestrahlung eines flüssigen oder gasförmigen Stoffes, z. B. zum Enthärten von Leitungswasser.** Es werden Lichtschwingungen im Wellenlängenbereich von 1800—7000 Å, also auch UV-Strahlungen, zur Anwendung gebracht. Die Vorr. besteht aus einem elektr. isolierenden Hohlkörper, der für Strahlungen in diesem Wellenbereich gut durchlässig ist, z. B. aus Quarz. Der Hohlkörper ist mit Edelgas gefüllt u. steht unter einem Druck von 4—10<sup>-8</sup> mm Hg. (Schwz. P. 247 993 vom 2/4. 1942, ausg. 3/1. 1948.) REICHELT. 6029

**K. V. Lövig, Stockholm, Schweden, Elektrolytisches Enthärten von Wasser.** Diese an sich bekannte Enthärtung wird unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft u. unter Verwendung von Anoden aus Al oder Fe durchgeführt. Hierdurch wird die Enthärtung bei geringem Strombedarf ermöglicht. Gleichzeitig werden organ. Verb. red. bzw. als Humate ausgefällt. (Schwed. P. 123 256 vom 6/8. 1945, ausg. 9/11. 1948.) J. SCHMIDT. 6209

E. S. Hopkins, Water Purification Control. 3rd ed. Baltimore: Williams & Wilkins Company. 1948. (289 S. m. 78 Abb.) 22s.

#### V. Anorganische Industrie.

**N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Boekels, Overijssel, Niederlande, Herstellung von Wasserstoffperoxyd durch Oxydation von Amalgam in Ggw. von W. u. unter Zufuhr von  $\text{O}_2$ , wobei man ein Alkali amalgam verwendet u. unter Rühren u. Abkühlung arbeitet. — Beispiele.** (Schwz. P. 251 638 vom 22/12. 1945, ausg. 1/9. 1948.) NEBELSIEK. H 241

**Bata A. G., Zlin, Tschechoslowakei, Hydroxylaminsulfonat-Lösungen.** Man versetzt techn.  $\text{NaNO}_2$  in W. mit Na-Bisulfit-Lsg. bei unterhalb 0° u. leitet dann unter Kühlung fl.  $\text{SO}_2$  ein. (Schwz. P. 250 661 vom 12/12. 1944, ausg. 1/7. 1948. D. Prior. 25/11. 1943.) LANGER. H 243

**Solvay & Cie., Brüssel, Belgien, Herstellung von Alkalichloriten durch Rk. zwischen einer Verb. mit demselben Kation wie dem des gewünschten Chlorits u. Chlordioxyd in Ggw. von Reduktionsmitteln, wobei letzteres ein leicht regenerierbares Peroxyd ist, dessen Kation verschied. ist von dem des gesuchten Chlorits u. das mit der Ausgangsverb. eine Verb. bildet, deren Löslichkeit verschied. ist von der des gesuchten Chlorits. Als Peroxyde verwendet man  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{MgO}_2$  oder  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , deren Regeneration man mit Hilfe von  $\text{O}_2$  durchführt.** (Schwz. P. 252 351 vom 16/7. 1945, ausg. 16/9. 1948. Belg. Prior. 24/6. 1944.) NEBELSIEK. H 247



Donau Chemie Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Gewinnung von Schwefel* aus neben organ. Verunreinigungen S enthaltenden Massen durch Ausziehen mit organ. Lösungsm., indem man die S-haltige Lsg. in der Wärme mit auf die Verunreinigungen adsorbierend wirkenden Stoffen, z. B. Aktivkohle, behandelt. (Schwz. P. 252 747 vom 27/7. 1944, ausg. 16/10. 1948.)

NEBELSIEK. H 253

Fernand Frederic Schwartz, Chilo, *Haltbare kolloidale Lösungen von S und Metallsulfiden*. Ammoniumpolysulfide oder Ammonium-Verbb. der Thiosalze von As, Mo, Sb, Sn, Pt oder Au zers. man gegebenenfalls in Ggw. eines Schutzkolloids mit einem wasserlös. Aldehyd oder Keton. Die erhaltenen koll. S- u. Sulfid-Lsgg. zeichnen sich durch einen hohen, bisher nicht erreichten Verteilungsgrad u. große Beständigkeit aus. — In einem Mischer mischt man 10 (Teile) Ammoniumpolysulfid mit 1 Ammoniumricinoleat (I) oder 2 Ammoniumalginat u. versetzt unter Erhitzen bis auf ca. 80° mit einem Aldehyd, z. B. Acrolein. Ist der Ammoniakgeruch nicht mehr wahrzunehmen, ist die Herst. der koll. S-Lsg. als beendet anzusehen. — In einem Mischgefäß löst man Arsenik bei Raum-Temp. in einer 30%ig. Lsg. von Ammoniumsulfhydrat im Verhältnis 1:5. Das so erhaltene Sulfo-Arsenat versetzt man mit I u. W. im Verhältnis 1:1:1. Das Gemisch wird dann mit Formalin oder Phoron zers., bis das gesamte Ammoniak vom Aldehyd oder Keton gebunden ist. (A. P. 2 448 740 vom 15/10. 1945, ausg. 7/9. 1948.)

ROICK. H 253

Reinhold von Becker, Luzern, Schweiz, *Gewinnung von Gasruß aus Methan oder methanhaltigen Gasen*. Man setzt Methan oder methanhaltigen Gasen eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge O<sub>2</sub> oder Luft zu u. bringt das Gasgemisch unter Druck durch eine hinreichend kräftige Zündung zur Explosion. Beispiel: In einem bei Versuchsbeginn Luft enthaltenden, mit Ein- u. Auslaß, Zündkerze u. Manometer versehenen Autoklaven werden techn. Methan bis zu einem Druck von 5,5 atü u. anschließend O<sub>2</sub> bis zum Enddruck von 7,6 atü eingeführt. Durch die Zündkerze wird ein Funke bei ca. 60 Volt u. 50 Ampere erzeugt. Nach der Explosion steigt der Druck auf ca. 50 atü. Der Ruß hat eine feine, flockige Beschaffenheit. (Schwz. P. 249 125 vom 29/11. 1945, ausg. 1/3. 1948.)

NEBELSIEK. H 260

Comp. Industrielle de Procédés et d'Applications Soc. An., Freiburg, Schweiz, *Aktivierung von granulierten und pulverisierten verkohlten Materialien*. Man bringt das Material in einen Ofen ein, der mit mehreren horizontal, übereinanderliegenden, durchbohrten Platten ausgerüstet ist. Bei Temp. von 800—900° strömt dabei ein Gas von unten nach oben u. erzeugt so eine Wirbelbewegung, so daß das Material nach u. nach in Schichten von einigen cm Dicke von Platte zu Platte gleitet. (Schwz. P. 250 891 vom 15/8. 1946, ausg. 16/7. 1948.)

NEBELSIEK. H 260

Fredrik L. Müller, Oslo, Norwegen. *Herstellung von Kohlendioxidgas*. Zur Erzeugung von Kohlendioxidgas (I) aus Kohlendioxideis (II) wird in einen geschlossenen Behälter die für die Deckung des Bedarfs an I für mehrere Wochen oder Monate nötige Menge II eingebracht. Bei geschlossenem Behälter steigt der Druck auf den dem Tripelpunkt entsprechenden Betrag an. Die Gasentw. findet bei diesem konstanten Druck statt, so lange fl. Kohlendioxid, die verdampfen kann, u. feste Kohlendioxide, die die von außen zuströmende Wärme zum Schmelzen aufbraucht, vorhanden sind. Die Betriebsunterbrechungen u. die Wärmeisolation der Behälterwandungen werden so eingestellt, daß keine Wärme von außen zugeführt werden muß. (Schwz. P. 247 439 vom 20/2. 1945, ausg. 3/1. 1948. N. Prior. 22/2. 1944.)

DUTTENHÖFER. H 260

Soc. An. des Manufactures des Glaces & Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich. *Herstellung von Phosphoroxychlorid*. Man läßt bei ca. 800° in Ggw. von Kohle auf Calciumphosphat Cl<sub>2</sub> einwirken, wobei man einen Teil des gebildeten CaCl<sub>2</sub> zur Aufrechterhaltung dieser Temp. verwendet. (Schwz. P. 252 749 vom 3/6. 1946, ausg. 16/10. 1948. F. Prior. 16/8. 1944.)

NEBELSIEK. H 264

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle, Schweiz, *Herstellung von reinen Metalloxyden*. Bei der Umsetzung von oxyd. Erzen mit C u. Cl<sub>2</sub> u. Zers. der so gewonnenen Chloride bei hohen Temp. mittels O<sub>2</sub> unter Kreislaufführung des Cl<sub>2</sub> setzt man zwecks Erzielung der gewünschten Teilchengröße des reinen Metalloxyds u. zur Deckung des betriebsbedingten Cl<sub>2</sub>-Verlustes dem reinen Metallchloriddampf vor der Zers. eine entsprechende Menge Cl<sub>2</sub> zu. (Schwz. P. 250 369 vom 27/6. 1946, ausg. 16/6. 1948.)

NEBELSIEK. H 270

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle, Schweiz, *Herstellung gereinigter Metalloxyde*. Bei der Chlorierung von oxyd. Metallerzen unter Mitwirkung von Reduktionskohle u. anschließender Zers. der gereinigten Metallchloride mit O<sub>2</sub> verzehrt man in dem bei der Zers. entstehenden Gasgemisch den O<sub>2</sub> durch Verbrennen von C-haltigem Material oder durch Überleiten dieses Gasgemisches über eine Schicht von glühendem C-haltigem



Material u. verwendet das so mit den Verbrennungsgasen beladene u. zugleich erhitzte  $\text{Cl}_2$  von neuem zur Rk. mit oxyd. Erzen. Beispiel: Rutilbriketts aus 100 (Teilen) Rutil, 30 Koks u. 5 Pech werden dem Chlorierungsschacht von 30 cm Durchmesser zugeführt. Zur Chlorierung wird ein Abgas der  $\text{TiCl}_4$ -Zers. mit 70 Vol.-%  $\text{Cl}_2$  u. 30 Vol.-%  $\text{O}_2$  verwendet. Das Abgas passiert in einem Generator eine 50 cm hohe, glühende Schicht von Koks, wobei die Wärmetönung genügt, um sowohl den Koks in Glut zu halten als auch das  $\text{Cl}_2$ -CO-Gemisch auf 1000° zu erhitzen. Das Gas weist nach Verlassen des Generators eine Zus. von 40(%) CO, 53  $\text{Cl}_2$  u. 2  $\text{CO}_2$  auf u. wird den heißen Briketts im Chlorierungsschacht entgegenggeführt. Aus dem Chlorierungsschacht, der ohne eine weitere Wärmezufuhr eine Temp. von 800 bis 900° beibehält, entweicht dann das mit CO,  $\text{CO}_2$  usw. verd.  $\text{TiCl}_4$  mit einem Geh. von 20—25% an gasförmigem Chlorid, welches anschließend mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{TiO}_2$  zersetzt wird. (Schwz. P. 250 370 vom 27/6. 1946, ausg. 16/6. 1948.)

NEBELSIEK. H 270

\* **Idaho Maryland Mines Corp., Gewinnung von Magnesiumsalzen aus Mineralien wie Serpentin, Garnierit und Genthit.** Die Mineralien werden erhitzt, bis ihr Wassergeh. weniger als 8% beträgt, u. dann mit einer Mineralsäure behandelt. Der pH-Wert der Lsg. wird auf 6 eingestellt, die Gangart abfiltriert u.  $\text{SiO}_2$  durch Erhitzen auf 224° F (107° C) ausgefällt. Dann werden Al, Mn u. Ni durch Zugabe von MgO als Hydroxyde ausgefällt, anschließend Cr als  $\text{PbCrO}_4$  u. schließlich Ca als  $\text{CaCO}_3$  durch Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$ . Die verbleibende Lsg. enthält dann Mg-Salze in 99,6%ig. Reinheit. (E. P. 603 779, ausg. 23/7. 1948.)

KALIX. H 282

**Aktieselskapet Norsk Aluminium Co., Oslo (Erfinder: Magne Hafstad, Besserud, und Dag Nickelsen, Oslo), Norwegen, Herstellung von Aluminiumhydrat.** Man laugt bei 40—45° techn. Ca-Aluminate mit dünner  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (15—21 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), die einen geringen Geh. an Hydroxyd aufweist, unter Bldg. von  $\text{CaCO}_3$  u. Na-Aluminat aus, fällt  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit  $\text{CO}_2$  u. führt die regenerierte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. zum Auslaugen zurück.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u. der zum größten Teil aus  $\text{CaCO}_3$  bestehende Schlamm werden mit 30—40° warmem W. ausgewaschen. Beispiele. (Schwz. P. 248 798 vom 26/8. 1943, ausg. 1/3. 1948.)

NEBELSIEK. H 294

\* **Svenska Aeroplan Aktiebolaget, übert. von: T. H. L. Brandén, Elektrolytische Darstellung reiner Chromsäure.** Ungereinigte Chromsäure oder Chromate werden in den Kathodenraum einer Pb-Zelle gebracht, deren Wände als Anode dienen. Die Kathode besteht aus einer Platte von rostfreiem Stahl, die sich in einem als Diaphragma wirkenden Gefäß aus hochporösem Material befindet. Bei der Elektrolyse wandert die reine Chromsäure in den Anodenraum. (Schwed. P. 121 535, ausg. 27/4. 1948.)

KALIX. H 335

**Chemische Fabrik Uetikon, Uetikon am See, Schweiz, Herstellung eines Uransalzes.** Aus einer Lsg., die ein Uranylsalz enthält, fällt man mittels Äthylendiamintetraessigsäure (I) das entsprechende Uranylsalz bei einem pH von 2,5—4 aus. Es bildet einen kanariengelben, in Säuren u. Basen lösl. Niederschlag. Beispiel: Die Abtrennung der Uranverb. wurde mit einer Anzahl von wss. Lsgg. ausgeführt, von denen jede ein Uranylsalz u. das Salz eines anderen Metalles, wie z. B. Fe, Cu, Zn, Mn, Mg usw. u. zwar in einer Konz. von 0,05 Mol./l, enthielt. Zu je 1 Mol. einer dieser Lsgg. wurde etwas mehr als 1 Mol. des Dinatriumsalzes von I gegeben. Nach Erwärmen wurde auf ein pH von 3 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingestellt. Nach dem Erkalten schied sich Uranyl-äthylendiamintetraacetat aus. (Schwz. P. 249 369 vom 9/5. 1946, ausg. 16/4. 1948.)

NEBELSIEK. H 339

**Paul Kubelka, Prag, Tschechoslowakei, Herstellung von Eisenoxydhydrat.** Man läßt metall. Fe, ein als Oxydationsmittel wirkendes  $\text{O}_2$ -haltiges Gas, z. B. Luft, u. eine wss. Lsg., die mindestens ein als  $\text{O}_2$ -Überträger wirkendes Cu-Salz enthält, wie  $\text{CuCl}_2$ , mit einem Fremdmetalchlorid als Komplexbildner, wie Alkalichlorid, aufeinander einwirken. — Beispiel: Ein mit Alteisen, z. B. Drehspänen, beschickter Turm, durch den mit einem Ventilator Luft geblasen wird, wird ständig mit einer immer wieder hochgepumpten Lsg., die  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  u.  $\text{CuCl}_2$  enthält, berieselt. Ein Teil der Lsg. wird ständig abgezweigt, passiert eine Filterpresse oder eine Zentrifuge, wo das gebildete Eisenoxydhydrat abgetrennt wird, u. kehrt in den Umlauf zurück. Von Zeit zu Zeit wird das verbrauchte Fe im Turm durch neues ergänzt. (Schwz. P. 252 352 vom 8/3. 1944, ausg. 16/9. 1948.)

NEBELSIEK. H 354

**Sirco A.G., Zürich, Schweiz, Herstellung von wasserunlöslichen Kupferverbindungen.** Bei der elektrolyt. Auflösung von Cu-Legierungen verwendet man Anoden aus Abfällen von Cu-Legierungen u. führt die Ausfällung der unlösl. Cu-Verb. aus dem Elektrolyten kontinuierlich so durch, daß die anderen gelösten Metalle in Lsg. bleiben. Dabei können die Cu-haltigen Abfälle entweder zu Platten gegossen oder in großen



Stücken als Anode in die elektrolyt. Lösungszelle eingesetzt werden. (Schwz. P. 250 368 vom 28/9. 1944, ausg. 16/6. 1948.) NEBELSIEK. H 358

W. A. Jennings and S. Russ, Radon. Its Technique and Use. London: John Murray. 1948. (X+222 S.) 18s.

## VI. Silicatechemie. Baustoffe.

**Kodak (Soc. An.)**, Lausanne, Schweiz, *Optisches Glas*. Dieses besteht im wesentlichen aus  $\text{BeO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. hat einen  $n_D$  zwischen 1,50 u. 1,54 u. einen Dispersionskoeffizienten ( $\nu$ ) zwischen 67 u. 73. Z. B. Glaszus.: 25 (Gew.-%)  $\text{BeO}$ , 5  $\text{B}_2\text{O}_3$  u. 70  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $n_D$  1,527,  $\nu$  67,5. (Schwz. P. 251 842 vom 27/3. 1946, ausg. 1/9. 1948. A. Prior. 27/3. 1945.) HANS HOFFMANN. 6171

**Hubert Seydoux**, Basel, Schweiz, *Herstellung von undurchsichtigem Glas*. Zur Herst. eines milchglasähnlichen, undurchsichtigen Glases wird undurchsichtiges Glas mindestens einseitig geätzt u. die geätzten Stellen mit einem Farbanstrich versehen. (Schwz. P. 251 331 vom 22/11. 1946, ausg. 16/7. 1948.) HANS HOFFMANN. 6189

**United Glass Bottle Mfg., Ltd.**, London, England, *Verfahren, Glasbehälter korrosionsbeständiger zu machen*. Man läßt auf die Innenflächen der Glasbehälter oder Flaschen bei erhöhter Temp. chem. Dämpfe einwirken, die durch Zers. aus einer Mischung von Ammoniumsalzen, die Schwefel u. Sauerstoff enthalten ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) mit Halogensalzen mit dem Radikal  $\text{NH}_4(\text{NH}_4\text{Cl})$  bei Hitze erhalten werden. Dadurch wird von der Oberflächenschicht des Glases wenigstens ein Teil des Alkali abgesondert. Die Salzmischungen finden in Form von Tabletten oder Kügelchen Verwendung. Die Salzmischung wird in die noch heißen Flaschen, wie sie von der Formmaschine kommen eingebracht, man kann die Einw. der Dämpfe auch vor der Wiedererwärmung der Flaschen zwecks Nachbehandlung vornehmen. (Schwz. P. 254 749 vom 19/1. 1944, ausg. 16/12. 1948. E. Prior. 25/1. 1943.) BEWERSDORF. 6201

**Ges. zur Förderung der Forschung an der Eidg. Techn. Hochschule (G. F. F.)**, Zürich, Schweiz, *Erhöhung der mechanischen Festigkeit einer auf einer Glasoberfläche aufgetragenen Al-Schicht*. Die Al-Schicht wird mit einem künstlich aufgetragenen Überzug aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versehen. Dieser Überzug kann entweder durch Aufdampfen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Hochvakuum oder durch eine Glimentladung in reinem  $\text{O}_2$  erzeugt werden. (Schwz. P. 254 503 vom 22/8. 1946, ausg. 16/12. 1948.) HANS HOFFMANN. 6203

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: R. Wienig), *Grundmaillierung nach dem Nafemaillierungsverfahren*. Die verwendeten Emailen sollen an Stelle von Haftmitteln oder neben diesen Verb. Alkali-Al-Fluoridverb. enthalten. Gegebenenfalls setzt man außerdem als Haftmittel noch  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oder andere Sb-Verb. zu. Die Mengen dieser Zusätze liegen zwischen 2 u. 10%. (Schwed. P. 123 122 vom 22/12. 1942, ausg. 26/10. 1948. D. Prior. 12/11. 1942.) J. SCHMIDT. 6213

**Ignaz Kreidl und Werner Kreidl**, New York, V. St. A., *Gastrübungsmittel für Emailen und Glasuren*. Das Gastrübungsmittel ist dad. gek., daß eine bei der Brenntemp. Gas entwickelnde Substanz in den Poren oder Capillaren eines hochporösen Körpers eingeschlossen ist, die einen durchschnittlichen Durchmesser von nicht über  $1 \cdot 10^{-4}$  cm haben u. dessen Porenvol. mindestens 70% beträgt. Der hochporöse Körper ist z. B. ein Kieselsäure-Aerogel. Die Bindung des Gastrübungsmittels an diesen Stoff bewirkt gleichmäßige Trübungen. — Beispiel: 84 g Kieselsäure-Aerogel werden mit einer Lsg. von 16 g m-Xylidinyazo- $\beta$ -naphthol in 500  $\text{cm}^3$  Bzl. 4 Std. in einer Mischmaschine verknetet. Die teigartige M. wird vorsichtig u. gründlich getrocknet u. dann gemahlen. 2,6 g des Prod. werden mit 97,4 g einer bleifreien Emailfritte für Gußeisen innig vermischt u. auf das heiße Gußeisen in üblicher Weise aufgestäubt u. eingebrannt. Es wurde ein tadelloses weißes Email mit vorzüglichem Glanz u. ausgezeichneter Glätte erhalten. (Schwz. P. 249 823 vom 11/2. 1946, ausg. 18/5. 1948. A. Prior. 17/3. 1941.) MARKHOFF. 6213

**Soc. Française Radio-Electrique**, Paris, Frankreich, *Keramisches Erzeugnis*. Ein feuerfestes Oxyd, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wird mit Ton als Bindemittel, Erdalkalicarbonat als Schmelzmittel u. Speckstein vermischt, geformt u. bei etwa  $1430^\circ$  gebrannt. Die Zus. ist z. B. 57,1 (%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,6 Ton, 24,1  $\text{CaCO}_3$ , 7,2 Speckstein. An Stelle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann z. B.  $\text{BeO}$ , an Stelle von  $\text{CaCO}_3$   $\text{BaCO}_3$  oder  $\text{SrCO}_3$  verwendet werden. Die Prodd. sollen bessere mechan. u. chem. Eigg. haben als Porzellan oder Steatit. Die Härte nach Moss ist 9. Die Prodd. eignen sich zum Auskleiden von Mahlapparaten u. für Fußbodenbelag. (Schwz. P. 251 080 vom 28/6. 1945, ausg. 16/7. 1948. F. Prior. 26/10. 1943.) REINHART. 6219

**Soc. Française Radio-Electrique**, Paris, Frankreich, *Herstellen feuerfester Gegenstände*. Ein feuerfester Stoff, wie  $\text{TiO}_2$  oder  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ , wird gepulvert, trocken mit



einem schmelzbaren Bindemittel, wie Harnstoff, gemischt, das sich bei höherer Temp. verflüchtigt. Die M. wird bis zum Schmelzen des Bindemittels erwärmt, zu Körpern gepreßt u. gebrannt. Diese Körper werden nochmals obiger Behandlung unterworfen u. die nach dem Pressen erhaltenen endgültigen Formkörper zum zweitenmal gebrannt, hierbei tritt prakt. keine Schwindung mehr auf. Formkörper aus einer M. von 99 (Gew.-%) MgO, 0,5 ZnO u. 0,5 BeO waren nach dem ersten Brand durchscheinend wie Porzellan u. porenfrei, nach dem zweiten Brand hatten sie eine Schwindung von nur 0,25%. (Schwz. P. 251 836 vom 3/10. 1944, ausg. 16/9. 1948. F. Priorr. 9/9., 10/9. u. 11/9. 1943.) REINHART. 6219

Charles Glorian, Watermael-Boitsfort, Belgien, *Poriger Beton*. Bei der Herst. eines porigen Betons, welcher keine Feuchtigkeit anzieht, ist darauf zu achten, daß keine capillaren Hohlräume entstehen. Dies wird im allg. dadurch erreicht, daß von den zur Anwendung kommenden Füllstoffen alle Teile unter 4 mm Korngröße ausgesiebt werden. Zweckmäßig werden Füllstoffe von einer Korngröße zwischen 4 u. 25 mm verwendet. (Schwz. P. 249 822 vom 4/9. 1945, ausg. 1/5. 1948. Belg. Priorr. 1/2. 1944 u. 24/7. 1945.) HOFFMANN. 6225

Hans Gantenbein und Max Hörnlmann, Zürich, Schweiz, *Gipsmittel mit verlängerter Erhärtungszeit*. Einer Mischung aus Gips u. W. wird zur Verlängerung der Erhärtungszeit ein Gemenge aus Leim, Quarzsand u. Ca(OH)<sub>2</sub> beigegeben. Z. B. werden einer Mischung aus 70 Liter W. u. 120 kg Gips etwa 75 g eines Gemenges zugesetzt, welches aus 50 (%) Leim, 15—20 Quarzsand u. 35—30 Ca(OH)<sub>2</sub> besteht. (Schwz. P. 253 901 vom 14/3. 1947, ausg. 16/11. 1948.) HANS HOFFMANN. 6227

Leopold Schacherl, Zürich, Schweiz, *Kunststein mit glänzender Oberfläche*. Plast. Kunststeinmassen, z. B. aus Zementbeton, werden in einer Form gerüttelt, deren Boden aus Glas oder poliertem Metall besteht. Nach dem Rütteln wird die eingeformte M. mit Sand, Steinen oder dgl. beschwert u. bis zum Abbinden liegen gelassen. Nach dem Entformen erhält man einen Kunststein mit porenfreier, glänzender Schaulfläche. (Schwz. P. 252 694 vom 7/10. 1946, ausg. 16/10. 1948.) HANS HOFFMANN. 6229

Gustav Z'graggen-Felchlin, Altdorf, Schweiz, *Leichtbauplatte für Innenbauzwecke*. Sägemehl u. Holzwolle werden durch Tränkung feuerbeständig u. füllniswidrig gemacht u. hierauf trocken mit Kalkhydrat u. Gips vermischt. Nach Zusatz von W. wird die M. verformt u. getrocknet. Beispiel für eine Mischung: 60 (Gew.-Teile) Ca(OH)<sub>2</sub>, 20 Gips, 10 Sägemehl u. 10 Holzwolle. (Schwz. P. 253 216 vom 16/4. 1946, ausg. 1/11. 1948.) HANS HOFFMANN. 6229

A. B. Searle, The Glazier's Book: The Practical Application of Recipes and Processes to Glazes for Bricks and Tiles. 2nd edn. London: The Technical Press, Ltd. 1948. (156 S.) 6s.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

W. R. Wolobujew, *Über „verdichtete“ Schwarzerde*. Nach einer Kennzeichnung der verdichteten Schwarzerde beschreibt Vf. seine Unters. über die Natur dieser Böden. Er stellt in ihnen einen Verlust an adsorbierten Basen fest; im adsorbierenden Komplex hat sich Fe angereichert, der Geh. im Boden an Teilchen < 0,001 mm ist sehr hoch; es tritt ein „Freiwerden“ der zahlreich vorhandenen Kolloide auf. Dies alles läßt die Entstehung der verdichteten Schwarzerde als eine Folgeerscheinung der Degradation der Schwarzerdeböden des Vorkaukasus deuten, wobei der teilweise Verlust an adsorbiertem Ca die unmittelbare Ursache dazu bildet. (Почвоведение [Pedology] 1948. 670—77. Nov.) LEUTWEIN. 6300

A. P. Winogradow und W. W. Danilowa, *Fluor in den Böden der Sowjetunion*. Als Hauptquelle für den F-Geh. in Böden kommen die Ausgangsgesteine in Frage. Sie enthalten im Durchschnitt 0,03% F. Einen bemerkenswerten F-Geh. weisen auf: Apatit, Turmalin, Biotit, Muskovit u. einige seltenere Mineralien, die für die Bodenbildg. von untergeordneter Bedeutung sind. Eine weitere F-Quelle sind die vulkan. Exhalationen. Sie enthalten häufig bedeutende Mengen von HF. Dieser gelangt mit den Ndd. in Böden u. Gesteine u. wird bes. von den Phosphaten aufgefangen. Nach McIntire beträgt die Menge des auf diese Weise dem Boden zugeführten F etwa 2 g auf 100 m<sup>2</sup> Bodenfläche im Jahr. Eine dritte F-Quelle sind die künstlichen Phosphatdünger. — Die Beweglichkeit des F wird durch die Anwesenheit alkal. Lsgg. im Boden bedeutend verstärkt. In den verschied. Böden der russ. Ebene ist der F-Geh. im allg. sehr gleichartig u. beträgt durchschnittlich 0,02%. Eine schwache Erhöhung des F-Geh. wurde gelegentlich in A-Horizonten beobachtet, was auf Anreicherung schwer verwitterbarer, F-haltiger Mineralien (Glimmer) zurückgeführt wird. Gewöhn-



lich enthält jedoch der Unterboden etwas mehr F als der Oberboden. Tabellar. Überblick über die in den verschied. Bodentypen der Sowjetunion gefundenen F-Gehalte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 59. 1317—19. 1/3. 1948. Vernadsky-Labor. für geochem. Probleme.) PINKOW. 6300

D. Ssacharow, *Die Salzzerstäubung (Impulverisation) im Wolga-Achtubinsk-Gebiet*. In der Salzzerstäubung durch Wind sehen einige Forscher eine der Hauptsachen für die in der Nähe salzhaltiger Gewässer auftretende Bodenversalzung (z. B. 11,2 g Salz je m<sup>2</sup> Bodenoberfläche). (Почвоведение [Pedology] 1948. 576—77. Sept. Astrachan, Landw. Versuchsstation.) LEUTWEIN. 6300

A. P. Winogradow, *Arsen in den Böden der UdSSR*. Vf. berichtet über den As-Geh. verschied. Böden der Sarmat. Ebene, wobei die Bodenproben etwas längs des 45. Meridians entnommen u. in folgende Gruppen eingeteilt wurden: Tundraböden, Podsolböden, graue Waldböden, Schwarzerde, Braun- u. Grauerde u. Roterde. Außer der Höhe des As-Geh.  $0,5 \cdot 10^{-4}$  u.  $9 \cdot 10^{-4}$  gibt Vf. auch eine Verteilung auf die einzelnen Bodenhorizonte an. Den höchsten As-Geh. zeigt die Schwarzerde, es folgt der graue Waldboden, die geringsten Gehh. werden in den Tundra- u. Podsolböden gefunden. (Почвоведение [Pedology] 1948. 33—38. Jan. Vernadsky-Labor. für geochem. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 6300

Ss. A. Kudrin, *Über die mit den atmosphärischen Niederschlägen erfolgende Zufuhr von Stickstoff in die Böden der Grauerdezone*. Die vom Vf. beschriebene, über 2 Jahre sich erstreckende Best. der Menge des gebundenen N, die der Grauerdezone der UdSSR (nahe Taschkent) mit den atmosphär. Ndd. jährlich zugeführt wird, ergab ca. 3,5 kg/ha, wobei der Ammoniak-N stark überwiegt. (Почвоведение [Pedology] 1948. 608—11. Okt. Inst. für Bodenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 6300

M. A. Winokurow und R. A. Alpatowa, *Die Zusammensetzung des Humus in Böden der Tatarenrepublik*. Vf. haben acht verschied. Bodentypen aus dem Vorwolgagebiet der Tatarenrepublik nach der Meth. von TURIN auf die Zus. des in ihnen vorhandenen Humus untersucht. Die untersuchten Böden hatten ganz verschied. Gehh. an Humus u. an Schlammfraktionen. Vf. beschreiben die durch ihre Unterss. festgestellten Gesetzmäßigkeiten, die einen Zusammenhang zwischen Humuszus. u. Bodentyp erkennen lassen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 489—94. Aug.) LEUTWEIN. 6300

A. Skworzow, *Die Kalkung der Podsolböden*. Allg. über die Bedeutung der Kalkung der Podsolböden, die vorhandenen Rohstoffe, die bisher erzielten Erfolge u. die für 1948 vorgesehenen Maßnahmen. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 6. 62—66. Juni 1948. Staatl. Planungsamt der UdSSR.)

LEBTAG. 6304

Georges Barbier und Jean Chabannes, *Über den Mechanismus der schwachen Phosphatfixierung durch Bodenlonen*. Die so gefürchtete feste Phosphatfixierung ist vor allem durch die Anwesenheit von Sesquioxiden (Fe, Mn, Al) im Boden bedingt. Die Festlegung ist so stark, daß auch starke Mineralsäuren kaum noch phosphatlösend wirken. Die schwache Phosphatfixierung wird ausgelöst durch die Gehh. des Bodens an Kaoliniten. Sie verläuft nur zögernd, das fixierte Phosphat bleibt jedoch in Säure lösl. u. dadurch für Pflanzen aufnahmefähig. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2175—77. 28/6. 1948.) GRIMME. 6304

Marcel Coppenet und Pierre Boisehot, *Die Bindung von Phosphorsäureionen an Kalk*. Die Fixierung von Phosphorsäureionen an die Kalkkörner des Kulturbodens ist eine Adsorption. Bei p<sub>H</sub> unter 8,5 entsteht nach Zusatz einer Lsg. von 0—3,5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Liter zu einer Ca-Ionen enthaltenden Lsg. keine Fällung. Die Bindung der Hauptmenge von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an Kalk erfolgt nach wenige Minuten dauerndem Rühren, ohne bald ganz aufzuhören. Sie hängt von der Oberfläche der Kalkkörner ab u. ist daher nicht proportional dem Verhältnis P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CaCO<sub>3</sub>. Im schwach sauren Medium findet Adsorption statt, ebenso im schwach alkal. bis p<sub>H</sub> 8,3, wenn der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. unter 3,5 mg im Liter beträgt (Tabelle u. Kurvenbild). Einen Teil der auf Kalk fixierten Phosphorsäureionen kann man mit 0,1%ig. Ammoniumhumatlg. ausziehen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1166—68. 29/11. 1948.) SALM. 6304

L. I. Obolenskaja, *Über die Wirkung von Phosphat- und Kalkzufuhr im jungfräulichen Boden mit hohem Gehalt an beweglichem Aluminium*. Auf einem Boden (durch Rodung von 50—60jährigem Nadelwald gewonnen) von hoher Aufnahmefähigkeit, wurden Vegetationsverss. mit Gerste u. Lein bei verschiedenartiger Düngung durchgeführt. Es ergab sich, daß durch Zufuhr von Kalk der Geh. an beweglichem Al im Boden reguliert werden kann, u. daß auf neukultivierten, sauren Böden die Pflanzen hohen Bedarf an Phosphordüngung haben. Da die zugeführten Phosphate außer vom Al



auch noch von anderen Elementen gebunden werden, genügt die Zufuhr von dem beweglichen Al äquivalenten Mengen von  $P_2O_5$  nicht. (Почвоведение [Pedology] 1948. 62—69. Jan.) LEUTWEIN. 6304

S. Gericke, *Phosphorsäure-Düngungsfragen*. Die negative P-Bilanz der deutschen Böden ist das Ergebnis schlechter Versorgung im letzten Jahrzehnt mit Handelsdünger. Hinzu kommt die starke Kalkverarmung der Böden (etwa 75%), die die Festlegung eines Teiles der gegebenen P-Düngung im Boden verursacht. Dieser Teil ist um so größer, je kleiner die P-Gabe ist. Gaben unter 30 kg/ha zeigen oft keine Wirkung. Grundsätzlich sind saure Böden erst aufzukalken u. dann mit  $P_2O_5$  zu düngen. Die Zeit des Düngens ist jeweils kurz vor der Einsaat am günstigsten. Aus den Leistungswerten für 1 kg  $P_2O_5$  geht hervor, daß der P-Zustand des Bodens nicht der einzige Maßstab für die Anwendung der beschränkt vorhandenen Phosphorsäure ist. Pflanzen mit hohen Stärke- u. Getreideleistungswerten je 1 kg  $P_2O_5$  sind Kartoffel, Rüben u. Ölrüchte. Rohphosphate werden auf sauren Moorböden mit Erfolg angewandt. Die Bitterlupine kann einen Teil der Rohphosphate aufschließen u. sich nutzbar machen. Bei einem durchschnittlichen Geh. von 6 mg aufnehmbarer  $P_2O_5$  in 100 g Boden führen auch alle anderen ertragssteigernden Maßnahmen zum gewünschten Erfolg. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 237—68. 1948. Berlin-Dahlem.)

HANNEMANN. 6304

P. A. Dmitrenko, *Über den Phosphorgehalt in organischen Bodenbestandteilen*. Vf. sucht die Frage des P-Geh. im organ. Teil von nach Genesis u. Fruchtbarkeit verschied. Böden zu klären, indem er diesen Geh. in auf Humus bezogenen Prozents von anorgan. gebundenem  $P_2O_5$  u. durch das Verhältnis C: $P_2O_5$  angibt. Es heben sich dabei zwei scharf abgegrenzte Bodentypen ab: Böden vom Wiesen-Sumpftyp u. Mineralböden. Der verschied.  $P_2O_5$ -Geh. im Humus dieser Böden wird unter anderem durch das Verhältnis der im Boden noch nicht völlig zersetzten Pflanzenreste zu den Syntheseprodukten der Boden-Mikroorganismen bedingt. (Почвоведение [Pedology] 1948. 495—501. Aug. Kiew, Ukrain. wiss. Forschungsinst. für sozialist. Ackerbau.)

LEUTWEIN. 6304

P. A. Wlassjuk und K. M. Dobrotworskaja, *Die Effektivität der Kompostierung von Stallmist mit mineralischen Düngemitteln*. Vegetationsverss. zeigten, daß mit mineral. Düngemitteln kompostierter Stallmist bei Zuckerrüben ein wesentlich höheres Gew. der Wurzeln bewirkt als die äquivalente Menge Mist u. Mineraldünger ohne vorhergegangene Kompostierung. Bei Kompostierung der halben Düngernorm erhöht sich die Zuckerrübenerte um 20,1 Zentner/ha, bei Kompostierung der gesamten Norm um 33 Zentner/ha unter Zugrundelegung einer durchschnittlichen Ernte von 342 bis 352 Zentner/ha bei Verwendung unkompostierten Düngers; die Zuckerausbeute pro ha erhöht sich dabei um 5—7 Zentner. (Агробиология [Agrobiologie] 1948. Nr. 6. 109—23. Nov./Dez. Kiew, Staatl. Wiss. Forschungsinst. für Zuckerrüben, Agrikulturchem. Labor.)

v. PEZOLD. 6304

N. P. Beltschikowa, *Änderung im Gehalt an organischer Substanz und in ihrer Zusammensetzung in typischen Grauerdeböden bei Dauerdüngung mit Stall- und Kunstdünger*. Die vom Vf. beschriebenen Unterss. erstreckten sich über 17 Jahre u. betrafen die Gehh. an N u. organ. C in Grauerde bei Baumwoll-Monokultur mit künstlicher Bewässerung u. Düngung mit Stallmist u. Kunstdünger. Es wurde festgestellt, daß die Stalldüngung die im Boden aufgespeicherten Gehh. an organ. C u. Gesamt-N erhöht, was bei Anwendung von Kunstdünger nicht der Fall war. Eine Intensivierung der Humusbldg. konnte aber auch bei Stalldüngung nicht festgestellt werden. (Почвоведение [Pedology] 1948. 39—48. Jan. Bodeninstit. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Biochem. u. Biol. der Böden.)

LEUTWEIN. 6304

E. F. Kaiser, *Laubstreu, einer der wichtigsten Humusbildner*. Bei der Zers. der Waldstreuendecke ist das Lignin der Blätter abbaufähiger als das des Holzes. Das oxydierte Lignin nimmt Säurecharakter an, bindet vorhandene Basen u. bildet wertvollen Humusstoff. Die Zerlegung des Laubes wird vor allem von Pilzen, wie Stachybotrys altunans u. Cladosporium herbarum vorgenommen, deren Sklerotien auf allen Pappelarten anzutreffen sind u. nach dem Blattabfall in der Pappelstreuendecke saprophyt. weiterleben. — Für die Humusbldg. u. Verbesserung der Bodengüte ist die Umwandlung von Reinbeständen in Mischwald anzustreben. (Forstwirtschaft.-Holzwirtschaft. 2. 284. 15/9. 1948.)

HANNEMANN. 6304

K. Nehring, *Aussaatzeit und N-Düngungsversuche zu Mohn*. Von primärer Bedeutung für die Entw. des Mohns u. auch für die Steigerung des Ölgeh. ist eine möglichst frühe Aussaatzeit, wobei auch die beste Ausnutzung zusätzlicher N-Gaben ge-



währleistet ist. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.) 31—39. 25/9. 1948. Rostock.) RABIUS. 6304

E. Fickendey, *Zur Bedeutung der Gründüngung bei tropischen Dauerkulturen, insbesondere bei Ölpalmen (Elaeis guineensis Jacq.)*. Vf. betrachtet den Einfl. der Gründüngungspflanzen bei Zwischenbau. Der Boden wird chem., physikal. u. biolog. verbessert. Die Pflanzenwurzeln begünstigen das Bodengefüge, u. die oberird. Spross schützen den Boden vor Austrocknung. Die Gründüngung ist eine billige N-Quelle u. unterdrückt lästige Unkräuter. Nachteile der Gründüngung bestehen in der Wurzelkonkurrenz um das W. u. in der geringen Übersichtlichkeit u. Gangbarkeit der Pflanzung, so daß ein Teil der Früchte in der Bodendecke verloren geht. Ein weiterer Übelstand ist die Ausbreitung von Ungeziefer, vor allem Ratten. (Bot. oecón. [Hamburg] 1. 142—54. Sept. 1948. Ludwigsburg.) HANNEMANN. 6304

H. Lees, *Das Absorptionsvermögen verschiedener Kakao-Böden für Kupfer*. Verss. des Vf. ergaben, daß schlechte Kakaoböden in Trinidad geringeren Geh. an organ. Substanz aufwiesen u. dementsprechend auch geringere Absorptionskraft für Spurenelemente (Cu) zeigten als gute. Daraus kann geschlossen werden, daß Verminderung der Spurenelemente durch Auslaugung oder durch Ernteeinbringung in schlechten Böden weit leichter eintreten können als in guten. (Biochemic. J. 43. 624—26. 1948. Trinidad, St. Augustine, Imperial Coll. of Tropical Agriculture, Dep. of Chem. and Soils.) WALCKER. 6304

S. Gericke, *Düngungsversuche mit Plantoradon*. Die durch Plantoradon auf Grund von radioakt. Stoffen auf das Pflanzenwachstum ausgehenden Reizwirkungen konnten sich in Gefäßverss. nur in Ertragssteigerungen unter 3% auswirken. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.) 39—41. 25/9. 1948. Berlin-Dahlem.) RABIUS. 6304

A. Stöckli, *Über den Bakteriengehalt alpiner Böden*. Die Unterss. sollten den Einfl. von Rk. sowie Menge u. Beschaffenheit der organ. Bodensubstanz auf den Geh. des Bodens an aerob u. heterotroph sich ernährenden Bakterien klären. Die Zahl der Keime (Gelatineplattenmethode) wurde pro Gewichtseinheit organ. Substanz bestimmt. Der  $p_H$ -Wert hat für die heterotrophen Formen keine ausschlaggebende Wirkung. Sehr saure Böden ( $p_H$  bis 3,2) können unter Umständen recht erhebliche Spaltpilzmengen beherbergen. Eine Reihe bekannter Bodenbakterien war auch in stark sauren Waldböden nachweisbar, so daß anzunehmen ist, daß dies weniger auf  $p_H$ , sondern vielmehr auf die Art der organ. Substanz zurückzuführen ist. In saurer reagierenden Nadelwaldböden können zudem auch die reichlich vorkommenden Mycelpilze u. Mycorrhizen die Bakterien schädigen. Die organ. Substanz humusreicher Böden ist im allg. bakterienärmer als die der humusarmen Böden. Der Bakteriengeh. der organ. Substanz wird durch Zufuhr organ. Dünger merklich beeinflußt. Entsprechend des jährlichen Anfalls an leicht abbaubarer organ. Substanz nimmt der Bakteriengeh. der organ. Substanz in der Reihenfolge der aufgeführten Böden zu. (Fichten-, Föhrenwald-, Hochmoor-, Weide-, Acker-, Wiesen- u. Gartenböden). Mit zunehmender Bodentiefe wird die organ. Bodensubstanz bakterienreicher. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 1948. 19 Seiten. Sep. Zürich-Oerlikon.) GRIMME. 6306

J. V. Bhat und G. Palacios, *Untersuchungen über den Einfluß einiger Bakterienkulturen auf den Stickstoffgehalt des Bodens*. *Serratia marcescens* (I) erhöht den Geh. an lösl. N im Boden. Halbsättigung des Bodens mit W. begünstigt die N-Retention im Boden. Außer in trockenem, dem direkten Sonnenlicht ausgesetztem Boden bleibt I 30 Tage im Boden lebensfähig. — *B. subtilis* (II) bewirkt starke Schwankungen des N-Geh. des Bodens im direkten Sonnenlicht bei einer Lebensfähigkeit von 30 Tagen. Hierbei wird der unlösl. N lösl. u. der Geh. an lösl. N wird konstant gehalten oder sogar erhöht. II hat eine bisher ungeklärte Schutzwrgk. gegen die Lichtwirkungen auf den N-Geh. des Bodens. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5. Sect. B. 15—26. März 1948. Bombay, St. Xavier's Coll., Microbiol. Dep.) CARLS. 6306

O. C. Schmidt, *Zur Frage der Impfung mit Azotobacter*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 530.) Impfvverss. mit Reinkulturen von Azotobacter u. mit dem Impffpräp. „AZ-Kultur“ bei Senf, Hafer u. Lein im Jahre 1947 erbrachten keine gesicherten Ertragssteigerungen. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.) 148—59. 1/11. 1948. Berlin.) RABIUS. 6306

M. H. Moore, *Ein Versuch zur Anwendung von unverdünnter Schwefelkalkbrühe bei Apfelbäumen*. Spritzverss. im Sommer bei verschied. Apfelsorten ergaben bei unverd. Schwefelkalkbrühe in allen Fällen mehr oder minder starke Verbrennungen der Blätter u. merckliche, wenn auch kleine Flecken auf den Früchten. Wurde die Brühe atomisiert, so trat nur bei einer Sorte eine geringe Blattbräunung ein. Parallelverss. mit 2,5%ig.



Brühe wurden stets ohne Schädigung vertragen. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 35. 129—31. 1947. Ausg. Okt. 1948.) GRIMME. 6312

Heinz Gehle, *Schädlingsbekämpfung*. Ein Sammelbericht über die neuesten Erkenntnisse über Getreidelagerung u. -verarbeitung in Verein mit höchstgradiger Schädlingsbekämpfung. (Getreide, Mehl Brot 2. 12—14. Jan. 1948. Braunschweig.)

GRIMME. 6312

R. D. Glasgow, *Alle und neue Methoden der Anwendung von Insekticiden*. Überblick über die geschichtliche Entw. der Anwendungsformen von Insekticiden unter bes. Berücksichtigung der modernsten Anwendungsmethoden, wie der Benutzung von Flugzeugen u. Maschinen zur Erzeugung von insekticiden Aerosolen für große Flächen. — 11 Abbildungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 675—79. April 1948. Albany, N. Y., New York Stat. Sci. Service.)

RIEMSCHEIDER. 6312

W. Tomaszewski, *Die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Jahre 1947*. Nach Vers. der Biolog. Zentralanstalten Berlin u. Braunschweig sind Hexamittel in erster Linie zur Bekämpfung von Kartoffelkäferlarven, Erdflöhen, Rapsglanzkäfern u. anderen Ölfruchtschädlingen, von Schädlingen an Kohl u. teilweise von Blattläusen geeignet. E-Präpp. eignen sich für die Bekämpfung von Blattläusen, Sägewespen, Flugzeugen, Obstbaumpinmilben im Sommer, Rübenblattwespen u. anderen fressenden u. saugenden Insekten. E 838 kann im Gegensatz zu E 605 zur Bekämpfung der Kartoffelkäfer verwandt werden; die endgültige Bewertung von E 838 steht noch aus. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] [N. F.] 2. 22—23. Jan./Febr. 1948. Berlin-Dahlem, Biolog. Zentralanst.)

RIEMSCHEIDER. 6312

L. B. Norton, *Anorganische Insekticide*. Vf. weist darauf hin, daß die bekannten anorgan. Insekticide in mancher Beziehung immer noch wichtig sind. (Ind. Engng. Chem. 40. 691—93. April 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Hans Walter Schmidt, *Über Dinitro-o-kresol und die daraus hergestellten Pflanzenschutzmittel*. (Vgl. C. 1948. I. 373.) Kurzer Übersichtsbericht über die Dinitro-o-kresol (I) enthaltenden Schädlingsbekämpfungsmittel, wobei bes. hingewiesen wird: 1. auf die starke Phytotoxizität von I, die nur eine Anwendung im Winter erlaubt, 2. auf die starke Giftigkeit von I gegenüber Menschen. (Pharmazie 3. 400—01. Sept. 1948.)

RIEMSCHEIDER. 6312

G. A. Hunold und E. Döhring, *Ein Beitrag zur Frage der Beständigkeit und Wirksamkeit von DDT*. Vf. haben die Einw. von alkoh. NaOH auf DDT (I) untersucht, wobei sie den Geruch von Chlf. feststellten, das wohl neben Bis-[4-chlorphenyl]-carbinol aus I entstanden ist. Das nach O. ZEIDLER aus Chloral u. Chlorbenzol mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellte I erwies sich gegen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als widerstandsfähig. Bei einer Warmlagerung wurde bei 120—130° nach 60 Stdn. ein Gewichtsverlust von 31,8% beim techn. I u. von 37,9% beim reinen I beobachtet. (Pharmazie 3. 167—69. April 1948. Berlin-Dahlem, Zentr. Inst. für Hyg. u. Gesundheitsdienst.)

COHNEN. 6312

M. S. Smith, *Die Beständigkeit von DDT und Hexachlorcyclohexan im Boden*. In sauren u. alkal. Böden zeigten sich DDT u. HCH sehr beständig. Nach 18 Monaten wurden 95% DDT u. 80—94% HCH wiedergefunden. pH-Veränderungen traten nicht ein. Bei diesen Unterss. wurde beobachtet, daß HCH die Entw. einiger Pflanzen nachteilig beeinflußt. (Nature [London] 161. 246. 14/2. 1948. London, Univ., Wye Coll.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Bailey B. Pepper, *Insekticide im Pflanzenschutz*. Die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Insekticide werden durch ihre Phytotoxizität eingeengt. Infolge der Anwendung von DDT hat der Apfelschädling *Cydia pomonella* L. in Amerika stark an Bedeutung verloren. *P. pilosus* u. *Rhagoletis pomonella* WALSH haben dagegen gewonnen. (Ind. Engng. Chem. 40. 708—09. April 1948. New Brunswick, N. J., New Jersey Agric. Exp. Stat.)

RIEMSCHEIDER. 6312

P. A. Bitjukow, *Die Anwendung von DDT-Staub bei der Heilung der Krätze der Haustiere*. DDT-Staub, 1mal, in sehr hartnäckigen Fällen 2mal angewandt, zeigt gute acaricide Wrkg. auf Krätzemilben bei Rindern, Pferden u. Schafen u. kann auch prophylakt. angewandt werden. Schädliche Nachwirkungen der DDT-Behandlung sind bei den Versuchstieren nicht festgestellt worden. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 9. 34—35. Sept. 1948. Staatl. Landwirtschaftl. Lenin-Akad., Zweigstelle Kasachstan, Tiermed. Inst.)

v. PEZOLD. 6312

Ss. N. Nikolski, *Die Wirkung von DDT und Hexachloran auf Ixodidae-Zecken*. „Hexachloran“ u. DDT eignen sich zur Vernichtung der Haustier-Hämosporeidiose übertragenden Zecken der Familie Ixodidae. Durch Einreiben der Präpp. in die Haut



kann eine prophylakt. Wrkg. erzielt werden, die bei Rindern ca. 7, bei Schafen ca. 19 Tage vorhält. (Veterinaria [Tierheilkunde] 25. Nr. 9. 29—33. Sept. 1948. Stawropol, Landwirtschaftl. Inst. u. Tiermed. Versuchsstation.)  
V. PEZOLD. 6312

Walther Kruehl, *Der Kiefernspinner, ein Katastrophenschädling. Bemerkungen über den Stand seines Massenaufstretens und die Wege zu seiner Bekämpfung.* Als wirksame Schutz- u. Vernichtungsmaßnahme kommt nur die Großbestäubung mit geeigneten Kontaktgiften (Gesarol, Arbitan usw.) in Frage. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 199 bis 203. 1/7. 1948. Eberswalde, Inst. für Waldschutz.)  
GRIMME. 6312

P. K. Künzer und H. H. Velbinger, *Gammexan als neuzeitliches Bekämpfungsmittel gegen Räudekrankheiten.* Um die Dauerwrkg. von Gammexan (I) gegen Räudepilzen zu erhöhen, schlagen Vff. vor, I mit DDT (II) zu kombinieren, da II stabiler als I ist. Bei überschwelligen Dosen muß mit Dermatitis-Rkk. gerechnet werden. Für Nagetiere u. Fleischfresser beträgt bei peroraler Applikation in Öl die Dosis tolerata 300—400 mg I/kg u. 500—800 mg II/kg. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 241—45. 15/8. 1948. Goslar.)  
COHNEN. 6312

Edwin J. Seiferle und D. E. H. Frear, *Insekticide pflanzlicher Herkunft.* Ausführlicher Überblick über die aus Pflanzen gewonnenen Insekticide wie Nicotin u. verwandte Verbb., Pyrethrum, Rotenon u. a. Alkaloide, deren chem., insekticide u. sonstige toxikolog. Eigg. angegeben werden. — 194 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem. 40. 683—91. April 1948.)  
RIEMSCHEIDER. 6312

O. Engels, *Erfahrungen bei den Bodenuntersuchungen nach Neubauer.* Vf. schildert seine Erfahrungen über die Probenahme, Wachstumsbedingungen der Keimpflanzen, das Saatgut, den Blindvers., die Zahl der Keimlinge, pH-Bestimmungen, die Erscheinung auftretender Minuswerte, NEUBAUER- u. EGNER-RHEIM-Werte u. die zu beobachtenden Schwankungen. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 146—49 1948. Speyer.)  
HANNEMANN. 6324

G. P. Maximjuk, *Anwendung des Geislerschen Calcimeters zur Bestimmung der an Bodencarbonate gebundenen CO<sub>2</sub>.* Vf. fand, daß die Anwendung des Original-GEISLERschen Calcimeters für schnelle u. genügend genau Best. der in Bodencarbonaten gebundenen CO<sub>2</sub> nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen befriedigende Ergebnisse liefert. Vf. beschreibt eine verbesserte Konstruktion des App. u. seine Anwendung. (Почвоведение [Pedology] 1948. 70—72. Jan.)  
LEUTWEIN. 6324

H. Peter und Gudrun Kreißig, *Die Verwendung des Flammenphotometers nach Schuhknecht-Waibel ohne Hilfsstromquelle und der Ersatz von Ammoniumacetat und Ammoniumoxalat bei der Kalibestimmung nach Schachtschabel durch andere Ammoniumsalze.* Beim Flammenphotometer nach SCHUHKNECHT-WAIBEL konnte die Alkalizelle durch den Einbau einer Selenzelle ersetzt werden. Bei den nach SCHACHTSCHABEL gefundenen Kaliwerten zeigte der Austausch von Ammoniumacetat u. -oxalat durch Ammoniumchlorid u. -carbonat eine gute Übereinstimmung. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.) 41—44. 25/9. 1948. Leipzig-Möckern.)  
RABIUS. 6324

Nipa Laboratories Ltd. und Erich Boehm, Cardiff, England, *Entkeimungsverfahren.* Es wird mindestens ein Äther (I) des Äthylenglykols, in dem wenigstens eine OH-Gruppe durch eine Gruppe, die mehr als zwei C-Atome enthält, veräthert ist, verwendet. Die entwicklungsverhindernde bzw. abtötende Wrkg. auf Mikroorganismen wird erhöht, wenn statt eines einzigen mehrere der genannten I des Äthylenglykols, auch zusammen mit anderen Glykoläthern, gebraucht werden. Z. B. wird ein Gemisch von 5 (Gew.-Teilen) Äthylenglykol-n-butyläther u. 95 W. zum Einstäuben von Pflanzen, wie Rosen, die vom Mehltau befallen sind, verwendet. (Schwz. P. 248 640 vom 25/11. 1943, ausg. 16/2. 1948. E. Prior. 16/11. 1942.)  
KETTNER. 6313

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Theodore W. Evans, Oakland, und Donald S. Melstrom, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von 2.4.5-Trihalogenphenyläthern des Glycerins.* Die Äther sind brauchbar als Lösungs- u. Verdünnungsmittel, als Hilfsmittel in der Textilindustrie, sie können als Zwischenprodd. bei der Synth. wertvoller organ. Verbb. dienen, können als Grundstoffe oder Zusatzmittel bei der Herst. von Kunstharzen, plast. Massen u. künstlichen Kautschuks Verwendung finden. Sie sind selbst *Insecticide*, *Fungicide* bzw. *Parasiticide* u. auch Zusatzmittel für solche Vertilgungsmittel. Auch als Netz- u. Emulgiermittel sind sie verwendbar. Bes. wertvoll sind sie infolge ihrer geringen Flüchtigkeit u. Entflammbarkeit als Weichmacher u. Plastifizierungsmittel für Natur- u. Kunstharze, plast. Massen u. künstlichen Kautschuk. Als Trihalogenphenylradikale sind zu erwähnen: 2.4.5-Trichlor-, 2.4.5-Tribrom-,



2.4.5-Trijod-, 2.4-Dichlor-5-brom-, 2-Chlor-4.5-dibrom- u. 2.5-Dichlor-4-bromphenyl. Man erhält sie z. B. dadurch, daß man eine Lsg. von 208 (Gew.-Teilen) 2.4.5-Trichlorphenol in 241 Methylisobutylketon auf 95° erhitzt, zu dem heißen Gemisch 45,97%ig. NaOH zufügt u. unter Rühren bei dieser Temp. zur Lsg. bringt, was nach 1½ Stde. der Fall ist. Unter weiterem Rühren bei 95–100° fügt man nun innerhalb 1 Stde. 117 Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin zu. Nachdem man das gebildete NaCl durch Filtration abgetrennt hat, dest. man Filtrat u. Waschwasser u. erhält mit 77%ig. Ausbeute eine viscosc gelbe Fl., Kp.  $_{0,5}$  174–186°, Glycerin- $\alpha$ -(2.4.5-trichlor-phenyl)-äther, der beim Stehen fest wird u. einen F. von 85–87° besitzt. In 9 weiteren Beispielen wird die Herst. zahlreicher 2.4.5-Trihalogenphenyläther mit geringen Abwandlungen in der Konstitution beschrieben. Bes. Erwähnung bedürfen noch diejenigen, in denen eine der Hydroxylgruppen des Glycerins durch das 2.4.5-Trihalogenphenoxyradikal u. eine andere der Hydroxylgruppen durch eine Allyloxygruppe ersetzt ist, z. B. Glycerin- $\alpha$ -(2.4.5-trichlorphenyl)- $\gamma$ -allyläther. (A. P. 2 446 464 vom 30/10. 1944, ausg. 3/8. 1948.)  
PROBST. 6313

George Giggell, D. D. T. for Mosquitoes, Malaria, Filariasis and Yellow Fever in British Guiana. British Guiana: Mosquito Control Service Medical Department. 1948. (226 S. m. Abb.)  
René Truhaut, Les dérivés organiques halogènes doués d'activité insecticide. 1 vol. Paris: Sedes. (91 S.)

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

F. D. Richardson, *Physikalische Chemie und metallurgische Prozesse*. An Hand von Forschungsergebnissen verschied. Autoren über metallurg. Prozesse wird gezeigt, wie groß der Wert der physikal. Chemie (z. B. Anwendung der Thermodynamik) zur Klärung metallurg. Vorgänge, bes. des Reaktionsablaufs bei Röst- u. Reduktionsprozessen, in den Schlacken u. beim Raffinieren von Metallen bei Temp. von 1000–2000° ist. Es ergibt sich hierbei u. a., daß Gleichgewichtsunterss. zwischen Gasgemischen u. Schlacke bzw. Metall infolge der therm. Diffusion zu falschen Ergebnissen führen können, daß ferner thermodynam. Daten für fl. Lsgg. weit besser bekannt sind als für feste Lösungen. Bei der Rk.  $2 \text{MgO} + 2 \text{CaO} + \text{Si} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{Mg}$ , die die Grundgleichung für die Gewinnung von Mg aus Dolomit u. Ferrosilicium nach dem PIGEON-Verf. ist, beträgt der Dampfdruck des Mg bei 1200° 19 mm, während der des Mg bei der Rk.  $4 \text{MgO} + \text{Si} = 2 \text{Mg} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  nur 1,9 mm beträgt. Der Grund hierfür ist die wesentlich negativere freie Bildungsenergie des  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  als die des  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . (Nature [London] 162. 719–21. 6/11. 1948.)  
MEYER-WILDHAGEN. 6380

B. A. Rose, G. J. Davis und H. J. T. Ellingham, *Thermodynamische Untersuchungen der metallurgischen Reduktionsprozesse durch elektrochemische Verfahren*. Durch Messung der EMK. DANIELLScher Elemente in einfachen Eisenrohröfen, die mit Cr-Ni-Draht bis zu 1000° erhitzt werden konnten, wird die Reduzierbarkeit von verschied. Chloriden ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ), Oxyden ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ) u. Sulfiden ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß das einfache Verf. über einen großen Temp.-Bereich angewendet werden u. noch zur Best. der freien Energie bei der Bldg. von Sulfiden mit für metallurg. Berechnungen hinreichendem Genauigkeitsgrad entwickelt werden kann. Messungen von in  $\text{PbCl}_2$  geschmolzenem  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  u.  $\text{ZnS}$  gaben Reduktionswerte, die denen von  $\text{PbS}$  entsprachen u. zeigten, daß diese Sulfide weniger leicht als  $\text{PbS}$  zerlegt würden. Nur  $\text{ZnS}$  war in  $\text{PbCl}_2$  leicht löslich u. bei einer mäßigen Stromdichte sprang die Zersetzungsspannung von  $\text{PbS}$  plötzlich auf die für  $\text{PbCl}_2$ . (Discuss. Faraday Soc. 4. 154–62. 1948.)  
HOCHSTEIN. 6380

J. S. Anderson, *Die Primärreaktionen in Röst- und Reduktionsvorgängen*. Reduktionsvorgänge setzen sich aus drei Stadien zusammen, deren erstes der Oberflächenprozeß ist. Hierbei tritt eine chem. Absorption des reduzierenden Gases ein, wodurch an der Metalloberfläche Gitterfehler erzeugt werden. Dieser die Red. einleitende Vorgang verläuft bei verhältnismäßig niedrigen Temp. u. wird schnell bei Temp. oberhalb 0,3 Tm. Der zweite Vorgang wird Wanderung der Gitterfehler von der Oberfläche bezeichnet. Er ist abhängig von der Erreichung eines genügend hohen Diffusions-Koeff. u. tritt daher bei Temp. oberhalb von 0,5 Tm. ein. Der dritte Vorgang ist die Sättigung des Kristallgitters mit Fehlern u. mit dem hieraus folgenden Auftreten einer neuen Phase (z. B. eines Metalls oder eines niedrigeren Oxydes). Elektroleitfähigkeitsmessungen bewiesen, daß Abweichungen von der idealen stöchiometr. Zus. im Reduktionsvorgang erzeugt werden. Die meisten Kristallgefüge haben nur eine geringe Toleranz für Abweichungen von der idealen Zusammensetzung. Das einfache statist.-thermodynam. Modell ist nur strenggültig, wenn die Gitterfehler in hoher Verdünnung vorliegen. Bei Röstvorgängen tritt zunächst eine schnelle chem. Absorption von Sauerstoff ein, wodurch die elektr. Leitfähigkeit erhöht wird. Die Oxydation von sulfid. Minc-



ralien ist bes. schnell im Falle von solchen Sulfiden, welche merklich von der idealen stöchiometr. Zus. abweichen. (Discuss. Faraday Soc. 4. 163—73. 1948. Melbourne, Univ.) HOCHSTEIN. 6380

E. A. Peretti, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung des Vorganges von Röstreaktionen*. Es wird ein neues Verf. zur Unters. von metallurg. Röstprozessen beschrieben u. hierbei gezeigt, daß die Röstung von Kupfersulfiden zunächst nicht zur Bldg. von Kupfersulfat hin verläuft, wie früher angenommen wurde, sondern vielmehr zur Bldg. von  $\text{Cu}_2\text{S}$  u.  $\text{Cu}_2\text{O}$  im Falle des Vorliegens von  $\text{CuS}$  bzw. von  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Der Vorgang des Röstens von  $\text{CuS}$  kann durch nachfolgende Rkk. dargestellt werden:  $2 \text{CuS(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}(\beta) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g})$ ,  $\text{S}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}(\beta) + 1\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO(s)}$ . (Discuss. Faraday Soc. 4. 174—79. 1948. Notre Dame, Ind., Univ.) HOCHSTEIN. 6380

E. J. McAfee und R. G. Wagner, *Anwendung einer neuen Anschnitttheorie*. Um die Erstarrung eines Gußstücks vom kleinsten zum stärksten Querschnitt hin ablaufen zu lassen, wird zwischen Einguß u. stärkstem Querschnitt des steigerlosen Gußstücks eine zylindr. Saugmassel gesetzt. Eine kugelförmige Kappe ergibt möglichst kleine Oberfläche. Die Saugmassel wird von dem gesamten durchlaufenden Metall aufgeheizt. Die Speicherwärme hält die Füllung lange Zeit fl., während durch einen Kern oder Graphitstab der Atmosphärendruck fl. Metall zum Gußstück nachdrückt. Der Einguß wird im Verhältnis klein gewählt, damit er schnell erstarrt. (Amer. Foundryman 13. Nr. 2. 52—56. Febr. 1948. Puget Sound Naval Shipyard.) KRÄMER. 6382

J. G. Mezoff und H. E. Elliott, *Anschnittsystem und Geschwindigkeit der Formfüllung*. Um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der sich eine Form füllt, wurde die Füllung durch obere u. untere Kontakte elektr. gemessen. Die Unters. wurde an einer Mg-Legierung mit 6(%) Al, 3 Zn u. 0,2 Mn durchgeführt. Einfl. der Fläche des Eingusses, der Form des Eingusses, der Eingußhöhe, der Eingußsteigung, Ausbildung des oberen Eingußteils (Schlitzkerne), der Tiefe des Gießbassins u. der Gießtemp. wurden ermittelt. Nach Angabe der Vff. sind die Ergebnisse nur bedingt reproduzierbar. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das Gießen aus einem Tiegel unkontrollierbare Turbulenz verursacht. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 107—12. April 1948.) KRÄMER. 6382

Silas G. Jones, *Eindringen von Metaldampf in Formstoff*. Vf. nimmt an, daß das Eindringen von Metall in den Formstoff durch Metaldampf oder mit Metaldampf beladene Gase erfolgt. Zur Stützung dieser Annahme wird angeführt: in dichten Naßgußformen mit Silikaschichte tritt die Erscheinung auf, obwohl die Silikaschichte auf dem Gußstück haftet. Es ist nicht anzunehmen, daß fl. Metall durch die Schichte hindurchtritt. Formen mit größerer Gasdurchlässigkeit u. geringerem W. Geh., eventuell mit einem brennbaren Lösungsmittel an Stelle von W. in der Schichte, setzen das Eindringen von Metall herab oder bringen es zum Verschwinden. Vf. schließt daraus, daß nur bei hohen W.-Geh. kurz hinter der Formoberfläche die Metaldämpfe kondensieren. Oxydiertes Leinöl oder Eisenoxyde setzen die Erscheinung herab, da die Metaldämpfe oxydiert werden u. leicht abplatzende Schlacken bilden. Alle Stahlgußstücke, bei denen sich die Sandkruste leicht entfernen läßt, weisen einen Schlackenfilm auf. Es ist gezeigt worden, daß in der Sandschale nahe am Gußstück eine Zunahme des Geh. an Eisenoxyd aufgetreten ist, nachdem sich in der Form bereits eine Haut festen Metalls gebildet hatte. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 139. April 1948.) KRÄMER. 6382

G. L. Harbach, *Sandkontrolle in der Gießerei*. Durch Zusatz einer Körnung, die ähnlich der im natürlichen Sand vorliegenden Hauptkörnung liegt, wird die Oberflächengröße der Stücke nicht beeinträchtigt. Tritt ein Abfall der Grünfestigkeit ein, wird dies durch Zusatz von *Fulboné No. 1* als Binder ausgeglichen. Zusätzlich zu bekannten Sandprüfverff. wird eine Fallprobe beschrieben. Sieben des Modellsandes (3-mm-Sieb) nach der Aufbereitung oder Ausschleudern ergab Steigerung der Gasdurchlässigkeit um etwa 22%, die Grünfestigkeit blieb bei  $0,9 \text{ kg/cm}^2$ . Bei 6—7,5% W. lag die Grünfestigkeit bei  $0,9—1,3 \text{ kg/cm}^2$ , die Gasdurchlässigkeit bei 30—40 (engl. Einheiten), die Fallprobe ergab 65—80% Rückstand im Modellsand; der Haufensand hatte  $0,6—0,9 \text{ kg/cm}^2$  bei 40—50 Durchlässigkeit. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. B 22—B 32. 1947—1948.) KRÄMER. 6382

David Tamor, *Die Kontrolle des Tempergußandes*. Der in der mechanisierten Gießerei auf dem Weg über die Kernmacherei in den Sandumlauf eintretende Neusand muß bzgl. seiner Korngröße u. Kornverteilung so gewählt sein, daß er für alle verschied., in der Formerei anfallenden Stückgewichte einen Universalsand ergibt. Tonbinder müssen zur Erreichung gleicher Festigkeiten in höheren Anteilen zugesetzt werden u. benötigen mehr W. als Bentonite. Mischungen von West- u. Süd-Bentonit senken gegenüber Westbentonit die Festigkeit der Form nach dem Guß. Um das Austrocknen der Formkanten zu vermeiden, werden als W.-Stabilisator 0,25 Liter Brennöl/1000 kg



Sand zugesetzt. Nach einem organ. oder anorgan. Stoff zur Stabilisierung des W.-Geh. in synthet. Formstand wird noch gesucht. Zur Kontrolle des Sandes werden Feuchtigkeit, Gasdurchlässigkeit u. Grünfestigkeit stündlich gemessen. Tonbest. u. Siebanalyse werden einmal wöchentlich gemacht. Jede Kernsandmischung wird auf W.-Geh. geprüft. Um das Arbeiten mit heißem Sand zu vermeiden, ist ausreichender Bunkerraum vorzusehen. Das Kühlen des Sandes durch wiederabdampfende W.-Zugabe ist noch in der Entwicklung. (Amer. Foundryman 13. Nr. 2. 50—51. Febr. 1948.)

KRÄMER, 6382

**R. P. Schauss, Die Kontrolle von Tempergußsand.** Unterss. in verschied. Tempergiebereien ergaben, daß Druckfestigkeiten von 0,21—0,35 bis herauf zu 0,63—0,84 kg/cm<sup>2</sup>, W.-Gehh. von 2,3—3,2 bis herauf zu 3,5—4,5% u. Gasdurchlässigkeitswerte von 20—30 bis herauf zu 150—180 AFA gemessen wurden. Bzgl. der Kernherst. wird darauf hingewiesen, daß Kunstharzbinder 30% weniger Gas entwickeln u. durch lange Trockenzeiten bei verschied. Wandstärken in ihren Eigg. nicht beeinträchtigt werden. Aufbereitung des Sandes auf dem Gießflur ist schwierig. Die Tendenz geht dahin, mechan. aufzubereiten. In diesem Fall wird der W.-Geh. davon beeinflusst, daß 1. Änderungen der Sandtemp. die Verdampfung von W. parallel läuft, 2. bei kleiner umlaufender Sandmenge mehr W. verdampft, 3. bei Kleinguß weniger W. verdampft. Die notwendige Zufuhr an Binder hängt ab 1. von der Stückgröße; je größer das Stück, desto mehr Binder, 2. von der Dauer der Bindewrkg., 3. von der Geschwindigkeit des Sandumlaufts. Die Gasdurchlässigkeit wird insofern beeinflusst, als 1. Sande, die therm. hoch beansprucht werden, undurchlässiger werden, 2. Korngröße u. Verteilung der Körnung sich auswirken, 3. steigende Binder- u. Kohlenstaubgehh. sie verkleinern. Feiner Kohlenstaub in Anteilen von 10% verringert die Gasdurchlässigkeit um 60%, gröberer nur um 30%. Steigende Feinheit des Kohlenstaubes steigert die Druckfestigkeit. (Amer. Foundryman 14. Nr. 5. 52—54. Nov. 1948. Chicago, Ill., Clay Products Co.)

KRÄMER, 6382

**Pierre Nicolas, Die Trocknung von Formsand.** Formtrocknung bewirkt Steigerung der Formfestigkeit, geringere Gasabgabe beim Guß, Verbesserung der Oberfläche; zu beachten ist, daß in getrockneten Formen die Binder mehr oder weniger hygroskop. sind. Bei einem gleichbleibenden Tonbinderanteil von 10—15% wählt man für große Stahlgußstücke die Korngröße 0,25—0,18 mm, für große Graugußstücke 0,18—0,12 mm, für große Stücke in Kupfer-Legierungen 0,085—0,06 mm. Es werden die Vorbereitung des Sandes, die Wrkg. eines zu großen W.-Zusatzes auf den Binder, die Trocknung, die W.-Aufnahme der Formoberfläche aus der Atmosphäre u. die Zus. von Schlichten beschrieben. Ruß als Bestandteil von Schlichten soll maximal 8% flüchtige Bestandteile, 25—30% Asche u. eine Körnung unter 0,07 mm haben. (Fonderie 1948. 1172—76. Mai.)

KRÄMER, 6382

**J. A. Ridderhof, Herstellung und Auswahl der richtigen Schlichte.** Beste Ergebnisse erhält man, wenn die Schlichten für Formen u. Kerne immer mechan. gemischt u. ferner genormt u. laufend auf ihre D. in ° Bé kontrolliert werden. Vom Zusatz irgendwelcher Stoffe zu gekauften Schlichten ist abzuraten, lediglich W. oder andere vorgeschriebene Lösungsm. sind zulässig. Wenn mehr als 10—15% eines anderen Stoffes zu einer Schlichte zugesetzt werden müssen, soll durch Zusätze von Binder oder Bentonit kompensiert werden. Misch-, Tauch- u. Spritzbehälter sowie -Einrichtungen sind bes. bei warmem Wetter regelmäßig zu reinigen. Im einzelnen wird die Auswahl von Schlichten unterteilt nach C-haltigen schwarzen u. C-freien weißen Schlichten (niedriggekohlter Stahlguß, Emaillierguß). Ferner werden behandelt das Anbrennen, das Eindringen von fl. Metall in den Formsand, die Wrkg. des Bentonits in Schlichten, das Anrühren (von 60° Bé beginnend) u. das nachfolgende genaue Einstellen durch Zugabe von Lösungsm. sowie die Besonderheiten in W. lösl. bzw. in organ. Lösungsm. lösl. Schlichten. (Amer. Foundryman 14. Nr. 5. 55—58. Nov. 1948. Detroit, Frederic B. Stevens, Inc.)

KRÄMER, 6382

**R. Walter, Metallische Werkstoffe für Laboratorium und Industrie in Amerika.** Fortschrittsbericht. Bes. behandelt werden Al, Cu, Ni u. deren Legierungen, Eisen u. Stahl, Pb, Zn u. Sn. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 296—300. Nov. 1948. Braunschweig.)

HÖGEL, 6388

**E. R. Thews, Schmelz- und Raffinationszuschläge bei der Aufarbeitung von Altmaterialien.** Bei der Aufarbeitung von Altmaterialien u. Abfällen müssen die Verunreinigungen, welche Oxyde, Sulfide (entstanden durch Luftsauerstoff oder während metallurg. u. chem. Prozesse), Überzüge auf der Oberfläche, metall. Verunreinigungen u. Gase sein können, ohne Entstehung anderer unerwünschter Effekte entfernt werden. Vf. gibt einen Überblick über die Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten der verschied. Zuschläge, die oxydierend, chlorierend, entschwefelnd, entarsenierend u. desoxydierend



wirken, u. solchen, die als Flußmittel zugeschlagen werden. Vf. behandelt bes. das Zuschlagen von Kochsalz, Glas, Kieselsäure-Flußspat-Gemisch u. kaust. Soda. (Metal Ind. [London] 73. 511—13. 21/12. 523—25. 31/12. 1948.) HILGERS. 6388

Arthur B. Everest, *Normung und Prüfung von Gußeisen*. Erörterung eines dem engl. Normenausschuß der Stahlindustrie vorgelegten Entwurfes. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. B 75—B 81. 1947—1948.) KRÄMER. 6402

H. Morrogh und W. J. Williams, *Graphitbildung im Gußeisen sowie in Nickel-Kohlenstoff- und Kobalt-Kohlenstoff-Legierungen*. Inhaltsgleich mit der C. 1948. II. 245 referierten Arbeit. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 155. 321—71. März. 156. 491—96. Aug. 157. 193—97. Okt. 1947. 159. 174. Juni 1948. Birmingham, Brit. Cast Iron Res. Assoc.) HOCHSTEIN. 6402

J. E. Hurst und R. V. Riley, *Untersuchung über den Gasgehalt im Gußeisen*. Vf. behandeln die Methoden der Gasbest. in Gußeisen, Vakuumschmelz- u. Extraktions-einrichtung einschließlich Vorf., Analyse der Gasproben, Probenahme des Eisens für die Unters., Genauigkeit der Best., Einfl. von Zeit, Anzahl der Umschmelzungen sowie Zus. auf den Gasgeh., Einfl. des Gasgeh. auf das Gefüge u. die Bedeutung des Gasgeh. für die Erzeugung dichten Gusses. Bei  $O_2$  mit Werten von 0,001—0,025 (%) liegt die Genauigkeit bei  $\pm 0,001$ , bei  $H_2$  mit Werten von 0,0001—0,0020 bei  $\pm 0,0001$ , bei  $N_2$  mit Werten von 0,001—0,01 bei  $\pm 0,001$ . Es wird vorgeschlagen, die Gasgehh. in Gew.-%  $\times 10^4$  anzugeben: Die Werte erscheinen dann als ganze Zahlen, welche die Bedeutung „Teile pro Million“ haben. Im Gegensatz zu Stahl sind bei Raumtemp. u. Atmosphärendruck die Gase in Gußeisen nicht flüchtig. Die Existenz einer Gasseigerung in Gußeisen konnte nicht schlüssig bewiesen werden. Eisen gleicher Zus. hat beim Umschmelzen die Tendenz, einen bestimmten Wert für den Gasgeh. anzunehmen, dessen Höhe von Ofenart u. Schmelztechnik abhängt. Ofenart u. Schmelztechnik sind auch dafür maßgebend, ob ein Anstieg oder Abfall des Gasgeh. auftritt. Für Guß mit 14—16% Si wird die obere, zulässige Grenze mit 1—2,0 (Teile pro Million)  $H_2$ , 10  $O_2$  u. 5—10  $N_2$  angegeben. Für n. Guß liegen Werte noch nicht vor. Hämatit zeigte die höchsten Gasgehh. u. Schwankungen, kalterblasenes Roheisen die gleichmäßigsten u. niedrigsten Gehalte. Der Einfl. des Gasgeh. auf das Gefüge, bes. auf die Graphitisierung, ist noch nicht klar erkannt. Für Si-Guß wird der Zusammenhang zwischen Gasgeh. u. Gasporosität behandelt. Schrifttum, Diskussion. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 54—A 66. 1947—1948.) KRÄMER. 6402

—, *Gußeisen mit nadelförmiger Grundmasse*. Der Bericht des Inst. of Mechanical Engineers, London, behandelt die Entw. einer bes. Gußeisenklasse, bei der durch Legierungselemente, speziell Mo unter 1%, die Grundmasse mit relativ weicher, nadelförmiger Struktur kristallisiert, die bearbeitbar ist. Ni-Zusätze begünstigen diese Gefügeausbildung. Die Zus. des Eisens liegt bei 2,7—3,1(%) C, 1,6—2,6 Si, 0,6—0,9 Mn, 0,15 max. S u. 0,15 max. P. Mit 0,3—0,6 Si wird geimpft. 0,7—1,0 Mo werden als Fe-Mo beim Abstich zugesetzt. Ni, nach Wandstärke abgestuft, steigt von 0,5—1,5% (bis 40 mm) auf etwa 4% (über 200 mm). Bis zu 1,5% Ni können durch Cu ersetzt werden. Cr liegt unter 0,3%, V soll nicht zugesetzt werden. Vor dem Ausleeren der Stücke soll die Temp. unter 300° gesunken sein. Die erforderliche Glühbehandlung besteht in 5std. Anlassen bei 300—350°. Je 25 mm Wandstärke über 50 mm ist eine Stde. zuzugeben. Die Glühung verbessert die Bearbeitbarkeit, ohne die Härte zu beeinflussen, u. steigert die mechan. Eigg. beträchtlich: Zugfestigkeit 40—63 kg/mm<sup>2</sup>, Biegefestigkeit 63—110 kg/mm<sup>2</sup>, wobei die Festigkeit mit fallendem C-Geh. steigt. Bei höchsten Festigkeiten sollen Ni oder Cu möglichst hoch, bei bester Bearbeitbarkeit gerade so hoch liegen, daß die nadelförmige Struktur noch auftritt. Die spezif. Schlagarbeit, gemessen nach Izod, liegt zwischen 3,4 u. 6,9 mkg. Schrifttum. (Amer. Foundryman 13. Nr. 2. 41—48. Febr. 1948.) KRÄMER. 6402

E. Longden, *Schwindung im festen Zustand und ihre Beziehung zum Werfen von Graugußstücken*. Vermeidung oder Abbau von Spannungen erfolgt durch: Anpassen der Konstruktion an die Erstarrungsbedingungen; Verbundguß von hartem u. weichem Eisen; Aufheizen der Form durch heißes Schmelzen u. heißes Gießen; wenig armierte Formen u. Kerne; Spannungsfreiglühen. In Amerika hängt man roh vorbearbeitete Stücke bis zu 100 t an einer Kette auf u. gibt einige Stdn. lang Stoßimpulse mit einer Frequenz von 20—30/Min. Vf. wendet bei Drehbankbetten u. ähnlichen Stücken Luftkühlung der dicken, nach unten gegossenen Querschnitte in der Form an u. beschreibt eingehend das Verf. u. die Ergebnisse. An einem Speichenrad wird erläutert, wie das Reißen der Speichen bei Grauguß, das Abflachen des Kranzes bei Stahlguß entsteht. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 152—A 165. 1947—1948.) KRÄMER. 6402

J. E. Micksch, H. A. Fabert jr. und G. M. Cover, *Wirkung von Bor auf die Graphitisation weißen Gußeisens*. Bei etwa 0,0025% B beginnt das Auftreten eines komplexen



Carbides, dessen Anteil mit steigendem B-Geh. ansteigt. Bei 0,0025% B war die Graphitkeimbldg. merklich u. nahm mit steigendem B-Geh. zu. Bin Anteilen über 0,0025% verfeinerte das Perlitkorn u. setzte die Teilchengröße des Graphits herab. Perlit nahm mit zunehmendem B-Geh. ab, am ausgeprägtesten zwischen 0,0012 u. 0,0025% B. Da bei etwa 0,0025% B ein komplexes Carbid auftritt u. der Perlitanteil zwischen 0,0012 u. 0,0025% B merklich abnimmt, liegt der für die Verkürzung der Glühzeit optimale B-Geh. im Bereich zwischen diesen beiden Werten. Unabhängig vom B-Geh. nahm die Größe der Perlitlamellen bei den höheren Glühtemp. um 925° trotz kürzerer Glühzeiten zu. (Amer. Foundryman 14. Nr. 2. 30—37. Aug. 1948.) KRÄMER. 6404

A. R. Phillip, *Untersuchungen an einem Siemens-Martin-Ofenmodell*. Bei den C. 1948. II. 1118 beschriebenen Verss., bei denen zur Feststellung des Verlaufs der Gas- u. Luftströme im Ofen die eintretenden Gase durch W. mit suspendierten Al-Teilchen ersetzt werden, wird in das W. weiter noch ein Gasstrom (O<sub>2</sub>) eingeführt, um die ursprünglichen Gasbläschen zu entfernen. Dadurch wird die Beobachtung u. die Klarheit der photograph. Aufnahmen verbessert. (Nature [London] 162. 188. 31/7. 1948.)

HAUG. 6408

—, *Brenngase für die Befuerung von Siemens-Martin-Öfen*. Kurzer Bericht über die Bestrebungen auf dem Kontinent, Steinkohlengeneratorgas durch Koksgeneratorgas, Kokereigas, Gichtgas oder aus Braunkohlenbriketten erzeugtes Generatorgas zu ersetzen. Die Rolle des Wasserdampfes bei Gasgemischen u. die Gesichtspunkte, die bei der Zusammenstellung der Mischungen zu beachten sind, werden gestreift. Bei der ausschließlichen Benutzung von Kokereigas ist eine vollständige Entfernung des Bzl. nicht vorteilhaft. Gute Erfolge wurden bei einer Mischung aus Generatorgas aus Braunkohlenbriketten u. Gichtgas erzielt. Im Gegensatz zu früheren Erfahrungen findet dabei kein verstärkter Angriff auf das Mauerwerk statt. Als bes. günstig wird der hohe Geh. des Braunkohlengeneratorgases an Teerbestandteilen angesehen, der die Verwendung großer Gichtgasanteile ermöglichen soll. (Chem. Age 59. 753—54. 4/12. 1948.)

GEISSLER. 6408

Robert B. Sosman, *Temperaturen im Siemens-Martin-Ofen*. Es werden die verschied. Verff. u. Vorr. zur Best. der im Siemens-Martin-Ofen auftretenden Temp. des Bodens, der Schlacke, des Gewölbes, der Wände, des Bodens u. der Verbrennungsgase besprochen. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2435. 1—37. Aug. 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) HOCHSTEIN. 6408

Barney D. McCarthy, *Eisenoxyde für den Siemens-Martin-Ofen-Betrieb*. Die Oxyde sollen rasch, aber nicht stürmisch mit dem Metall reagieren. Lose Packung der Oxyde soll das Entweichen von Wasserdampf oder von bei der Erhitzung gebildeten Gasen ermöglichen. Format und D. der Formlinge soll derart sein, daß sie durch die Schlacke in das Metallbad eindringen u. direkt den C oxydieren. Der Fe-Geh. soll mindestens 60(%) u. der Geh. an SiO<sub>2</sub> etwa 5 betragen. Magnetit-Konzentrate mit 2—3% Bindemittel werden hergestellt. Sie enthalten 63,5—64(%) Fe, 4,4—5 SiO<sub>2</sub>, 0,09 Mn, 0,77 TiO<sub>2</sub>, 0,88 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 CaO, 1,2 MgO, 0,03 S, 0,1 P u. 4,5 Feuchtigkeit. In Aussicht genommen ist die Herst. von Blöcken aus aufbereiteten Erz-Konzentraten mit 68—70 Fe u. 1 SiO<sub>2</sub>. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1475. 1512—13. Dez. 1948. Albany, N. Y., Blocked Iron Corp.)

HAUG. 6408

T. E. Brower und B. M. Larsen, *Einfluß der thermochemischen Vorgänge im basischen Siemens-Martin-Ofen auf seine Schmelzleistung*. Es wird eine Übersicht über die Einfl.-Größen techn. u. thermochem. Art gegeben, die die Leistung des SIEMENS-MARTIN-Ofens bestimmen. Besprochen werden Einsatzgattierung, Wärmeangebot u. Netto-wärmeverbrauch der Schmelze bei verschied. Arbeitsweisen, kalter Einsatz, fl. Roheisen verschied. hohen Anteils, Duplizieren, O<sub>2</sub>-Verbrauch aus der Luft u. bei Verwendung von reinem O<sub>2</sub> an Stelle von Erz, Einfl. des Kalksalzes auf den Wärmeverbrauch u. Schwankung der Schmelzdauer. Es werden Wärmebilanzen der verschied. Arbeitsweisen aufgestellt u. der Einfl. der Schrottbeschaffenheit u. der Erzmenge hierauf besprochen. (Metals Technol. 15. Nr. 7. Ann. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2451. 1—16. Okt. 1948. Kearny, N. J., United States Steel Corp.)

HOCHSTEIN. 6408

S. Fornander, *Das Verhalten von Sauerstoff in flüssigem Stahl während der Feinungsperiode im basischen Siemens-Martin-Ofen*. Es wurde ein neues Verf. zur Badprobenentnahme, das für O<sub>2</sub>-Geh.-Bestimmungen geeignet ist, entwickelt. Das angewendete Verf. gibt reproduzierbare Resultate. Der C-Geh. des Bades ist derjenige Faktor, der den größten Einfl. auf den O<sub>2</sub>-Geh. während der Feinungsperiode besitzt. Die Werte des Prod. [C] × [O] sind bei höheren C-Gehh. ziemlich zerstreut, nähern sich aber dem Gleichgewichtswert bei geringeren C-Gehalten. Die Ergebnisse stehen im allg. mit den von



BROWER u. LARSEN kürzlich veröffentlichten Angaben in Übereinstimmung. Der Einfl. von Mn auf den  $O_2$ -Geh. des Bades u. auf die C-Rk. wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß der Mn-Geh. des Einsatzes, welcher zwischen 0,15 u. 2,3% Mn schwankte, keinen Einfl. auf den  $O_2$ -Geh. des Bades u. auf die Geschwindigkeit der C-Abnahme hat. Die Ergebnisse widersprechen den von BARDENHAUER u. HANHEISER veröffentlichten Angaben. Ihre Schlüsse scheinen auf eine gegenüber der heutigen Auffassung verschiedenartige Auslegung der Affinität zwischen Mn u.  $O_2$  gegründet zu sein. (Discuss. Faraday Soc. 4. 296—307. 1948. Surahammar, Schweden.)

HOCHSTEIN. 6408

P. T. Carter, *Die physikalische Chemie der Schwefelentfernung bei der Stahlerzeugung*. Aus Verss. erhaltene Werte zeigen, daß die S-Verteilung zwischen Bad u. Schlacke bei der Stahlerzeugung am besten durch eine durch die Gleichung: 
$$\frac{(S)}{[S]} = k \frac{\sum (n_{MO})}{[O]}$$

gegebene Beziehung ausgedrückt werden kann. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß CaO, MgO, MnO u. FeO im freien Zustand alle fl. Fe entschwefeln können. Es erscheint wahrscheinlich, daß ihre entschwefelnde Wrkg. gleich ist. Wenn diese Oxyde mit sauren Oxyden unter Bldg. von Verb. sich vereinen, wird die entschwefelnde Wrkg. entsprechend verringert. Die Verbindungseigenschaften, die am besten den erhaltenen Werten entsprechen, sind  $2 MO \cdot SiO_2$  (oder  $4 MO \cdot 2 SiO_2$ ), welches entweder undissoziiert oder nur schwach dissoziiert ist,  $3 MO \cdot P_2O_5$ ,  $MO \cdot Al_2O_3$  u.  $MO \cdot Fe_2O_3$ , ausgenommen im Falle einer weniger bas. Schlacke, wenn Verb. mit einer saureren Natur aufzutreten beginnen. Mn im Metall kann keinen Einfl. auf die Endgleichgewichtsverteilung haben mit einer Ausnahme insoweit, als es die Aktivität des S in der Metallphase erhöhen kann. (Discuss. Faraday Soc. 4. 307—16. 1948. Glasgow, Royal Technical College.)

HOCHSTEIN. 6408

R. Jackson, D. Knowles, T. H. Middleham und R. J. Sarjant, *Die Dünnflüssigkeit von Stahl*. Untersucht wurde die Temp.-Abhängigkeit des Fließvermögens von folgenden 4 Stählen mit 0,3 (%) C, 0,2 Si, 0,6 Mn, 0,02 P u. 0,03 S; 1,2 C, 1,0 Si, 12,4 Mn, 0,09 P u. 0,01 S; 0,2 C, 1,2 Si, 1,2 Mn, 0,025 P, 0,03 S, 0,3 Cr u. 1,8 Cn u. mit 0,15 C, 1,3 Si, 1,0 Mn, 0,02 P, 0,03 S, 0,5 Cr u. 3,75 Ni nach dem Verf. von W. RUFF u. an der Spiralgießform bei Temp. von ca. 1400—1600°. Ermittelt wurde der Einfl. der Erhitzungsart (bas. oder sauer). Die Temp.-Messungen wurden opt. u. durch Eintauchpyrometer ausgeführt. Die Spiralgießform ergab konsistentere Resultate als das Verf. nach RUFF. Ein Vgl. der Ergebnisse des Vf. mit denen von TAYLOR, ROMINSKI u. BRIGGS an ähnlichen Stählen zeigte stark unterschiedliche Temp.-Fließvermögen-Abhängigkeiten. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 157. 1—21. Sept. 1947. 158. 448—51. April 1948. Hadfields, Ltd.)

HOCHSTEIN. 6408

K. A. Ossipow, *Hauptgründe für die Herstellung hitzebeständiger metallischer Legierungen*. Aus theoret. Überlegungen wird geschlossen, daß die Komponenten einer Legierung, die bei hohen Temp. ein raumzentriertes kub. Gitter mit einer D. der Elektronenzustände besitzen, welche sich von der D. der Zustände im  $\gamma$ -Fe-Gitter stark unterscheidet, in der festen  $\gamma$ -Lsg. eine ungleichmäßige Verteilung der Elektronen fördern u. die Hitzebeständigkeit der Legierung wesentlich erhöhen. Die Hitzebeständigkeit wird um so höher sein, je größer die Konz. einer solchen Komponente in der festen  $\gamma$ -Lsg. ist. Chem. Verb. (intermetall. Phasen) werden bes. häufig durch Metalle mit verschied. Kristallgittern gebildet, die im Period. Syst. der Elemente weit auseinanderstehen. Die Verteilung der Elektronen in den Gittern solcher Metalle wird auch stark unterschiedlich sein. Bei Zutritt solcher Komponenten in die feste  $\gamma$ -Lsg. werden sie die Ungleichförmigkeit in der Verteilung der Elektronen erhöhen u. in ihr die Entstehung gerichteter chem. Verb. ermöglichen. Dadurch muß die Hitzebeständigkeit der festen Lsg. wachsen. Man kann somit eine Erhöhung der Hitzebeständigkeit einer festen  $\gamma$ -Lsg. durch gleichzeitiges Legieren mit solchen Komponenten erwarten, die unter sich chem. Verb. bilden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1535—38. 21/6. 1948. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HOCHSTEIN. 6410

D. Marles, *Carbide in Eisen-Kohlenstoff-Silicium-Legierungen und im Gußeisen*. Diskussion zu der C. 1949. I. 422 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 160. 21—29. Sept. 1948.)

HABBEL. 6410

D. A. Oliver, *Neue Fortschritte bei legierten und Sonderstählen*. Behandelt werden niedrig legierte Baustähle, allg. für erhöhte Temp. verwendbare Stähle, Stähle für Gasturbinen, Werkzeugstähle u. Magnetstähle. Bei letzteren wird der deutsche Kriegsstahl mit 1 (%) C, 2,5 Co, 3,8 Cr u. 0,5 W hervorgehoben, der in seinen magnet. Eigg.



dem bekanntesten Stahl mit 6 W gleich kommt. Als Sintermagnetlegierung wird genannt „Alcomax II“ mit 8 Al, 21 Co, 4 Cu, 11 Ni u. Rest Fe. — Schriftumsangabe. (Metallurgia [Manchester] 39. 71—74. Dez. 1948. Sheffield, William Jessop & Sons, Ltd.)

HABEL. 6410

E. J. Brown und F. Rodgers, *Flugzeug-Stahlguß*. Für ein Fahrgestell-Zapfenlager mit u. a. 5 mm Wandstärken wurde ein Stahl mit besten Laufeigg. verwendet: 0,18 bis 0,22 (%) C, 1—1,25 Si, 0,9—1,1 Mn, 1,9—2,1 Cu (60 kg/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit, 15 % Dehnung am 50 mm Stab, spezif. Schlagarbeit 2,2 mkg). Es wurde in Kern mit 92(%) Quarzsand, 2 Bentonit, 2 Getroidebinder u. 4 W. vor dem Trocknen gegossen. Für das hochbeanspruchte Lager des Verstellflügels wurde ein Stahl mit 0,23 (%) C, 0,45 Si, 0,65 Mn, 1,0 Cr, 0,2 Mo u. 0,005—0,015 S verwendet. X-Querschnitte wurden wegen der größeren Lunkergerfahr durch U-Querschnitte ersetzt. Das Verhältnis Steiger zum Stückgewicht betrug 6:1. Produktionsablauf: Sofort nach Ausleeren bei 950° glühen, putzen, in Lehre prüfen, sandstrahlen u. auf Risse prüfen (Längsrisse Wechselstrom, Querrisse Gleichstrom), vorbereiten, von 910° in W. abschrecken, bei 550° anlassen, an Luft abkühlen, angegossene Prüfstäbe untersuchen (82,5 kg/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit, 12 % Dehnung am 50 mm Stab, spezif. Schlagarbeit 3,5 mkg), richten, sandstrahlen, auf Risse prüfen, entmagnetisieren, fertig bearbeiten, auf Risse prüfen, in Vorr. zur Probe belasten. Grobflächiger Bruch trat bei einzelnen bas. Lichtbogenofen-Schmelzen auf. Unters. ergaben, daß eine Steigerung des Desoxydations-Al über 0,06 % diese Erscheinung bei Cr-Mo-Stählen zur Folge hatte, verbunden mit einem 30%ig. Abfall der spezif. Schlagarbeit. Die möglichen Ursachen werden theoret. behandelt. In Cr-Stählen ist gemäß Diskussion diese Erscheinung nicht beobachtet worden: überschüssiges Al verhindert bei zu hohem Al-Zusatz u. gleichzeitigem, hohem S-Geh. das Auftreten eines spröden Korngrenzenbestandteils u. damit verbundenen Abfall der spezif. Schlagarbeit. — Diskussion. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A95—A106. 1947 bis 1948.)

KRÄMER. 6410

Kenneth Rose, *Flugzeugpropeller aus Stahl und Gummi*. Die UNITED AIRCRAFT CORP. hat einen neuen Propellertyp entwickelt, der aus einer durch mit Silber eingelötete Streben verstärkten Cr-Ni-Mo-Stahlhülle besteht, die mit Schwammgummi ausgefüllt wird. Die neuen Propeller sind nicht unerheblich leichter als solche aus Al-Legierungen. Sie sollen vor allem bei Längen von mehr als etwa 13 ft (4 m) verwendet werden, wo Al-Propeller zu große Gewichte annehmen. (Materials and Methods 28. Nr. 3. 66—68. Sept. 1948.)

KREITZ. 6410

M. H. Brown und W. B. DeLong, *Neuere Arbeiten über rostfreie Stähle und andere Eisenlegierungen*. Es handelt sich um Arbeiten über folgende Gebiete: Passivität u. Korrosionswiderstand, Gefüge u. mechan. Eigg., Schweißverh., Si-Fe- u. Ni-Fe-Legierungen, austenit. Mn-Stähle. (Ind. Engng. Chem. 40. 1812—20. Okt. 1948. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.)

GEISSLER. 6410

Louis Guitton, *Die Passivität der nichtrostenden Stähle und die Adsorptionsphänomene*. An den gezeigten Kurven ist der große Einfl. der Sensibilisierung auf die Passivität des Stahles 18Cr 10Mn zu erkennen. Die Potentiale fallen steil auf negative Werte, um dann langsam, aber stetig zu edleren Werten zu steigen. Die Kurven haben dadurch große Ähnlichkeit mit den Isobaren der Adsorption. Man kann sie auch als irreversible Isotherme der Adsorption des O an den Cr-Stahl bezeichnen. Die Aktivierung ist keine Oberflächenfrage. Als Grund wird vielmehr eine atomare Kalthärtung durch den in das Metall eingedrungenen H angenommen, wodurch die Cr-Atome ihre Affinität zum O beträchtlich einbüßen. Der chem. Passivität würde die chem. Adsorption auf Katalysatoren entsprechen, die physikal. Passivität schließt zu gleicher Zeit die physikal. Adsorption u. die akt. Adsorption ein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 805—07. 8/3. 1948.)

J. FISCHER. 6410

P. H. Frith, *Ermüdungs-Prüfungen bei Stählen für Kurbelwellen*. Bezüglich des Einfl. eines Nitrierens bei 485° auf die Ermüdungseigg. eines Cr-Mo-Stahles mit etwa 0,2—0,25 (%) C, 2,9—3,1 Cr, 0,4—0,5 Mo u. 0,12—0,17 Ni wurde gefunden, daß ein 10std. Nitrieren günstiger ist als ein 72stündiges. Die Tiefe der nitrierten Schicht, wie sie an Bruchproben nach 10std. Behandlungsdauer bestimmt wurde, betrug 0,1 mm, was für Kurbelwellen vom Standpunkt der Verschleißfestigkeit aus für ausreichend betrachtet wurde. Nach der Nitrierung kann die Schleifbearbeitung durch Honen oder Polieren ersetzt werden, da durch die kurzzeitige Nitrierung die Oberflächenhärte angestiegen ist, der Betrag des Verzuges u. der Zunahme jedoch verringert ist. Ferner wurde der Einfl. von drei verschied. Probenformen (fest, hohl u. hohl mit Öllochbohrung) aus zwei Stählen mit 0,35 C, 0,94 Cr, 0,94 Ni u. 0,9 Mo sowie 0,39 C, 3,07 Cr, 0,98 Mo, 0,2 V u. 0,17 Ni auf die Dauerwechselfestigkeit ermittelt. Die Dauerfestigkeiten der



hohlen Proben von beiden Stählen waren um ca. 1 % geringer als die der entsprechenden festen Proben, während die Werte der festen Proben mit Öllochbohrung bei den Wechselbeanspruchungen auf Biegung, Verdrehung u. einer Kombination von beiden um ca. 30 % tiefer lagen. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 159. 385—409. Aug. 1948. Bristol, Bristol Aeroplane Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6410

J. H. Whiteley, *Prüfung von acht Stählen auf Einschlüsse*. Es wurden an bas. Lichtbogen-, bas. u. sauren Siemens-Martin-Stählen mit ca. 0,3 (%) C, 0,25 Si, 0,5 Mn, 0,01—0,04 P, 0,01—0,04 S, 0,8 bzw. 1,3 Cr, 0,2—0,5 Mo u. 2,4—3,8 Ni Unters. über die Zahl u. Länge von Einschlüssen an Längs- u. Querproben angestellt. Hierbei zeigte es sich, daß nicht gut eingebettete Einschlüsse beim Polieren entfernt werden können. Die Resultate zeigen eine direkte Abhängigkeit zwischen der Zahl der Einschlüsse in den Stählen u. ihren kombinierten S- u. O<sub>2</sub>-gehalten. Es wird eine Beschreibung der Arten der Einschlüsse, wie sie in jedem Stahl beobachtet wurden, gegeben, u. die makroskop. Gefüge werden wiedergegeben. Der Einfl. der Schleif- u. Ätzbedingungen wird erörtert. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 157. 89—97. Sept. 1947. 160. 29—36. Sept. 1948. Consett Iron Co. Ltd.) HOCHSTEIN. 6410

W. M. Halliday, *Die Bearbeitung von kalthärtenden Stählen*. Besprochen werden die Schwierigkeiten, die bei der Bearbeitung von austenit. rostfreien Stählen durch die Kalthärtung entstehen. Sie werden hervorgerufen durch stumpfe Werkzeuge, unterbrochenen Vorschub, zu starke Reibung, Überhitzung der Schneide, schlechte Kühlung, schlechte Einspannung des Werkzeuges u. Werkstückes. Die vorbeugenden Maßnahmen bestehen daher in einer sorgfältigen Vorbereitung der Vorrichtungen u. Werkzeuge für die spanabhebende Verarbeitung. Kalthärtung der Oberfläche bei der Bearbeitung kann beseitigt werden durch Wärmebehandlung oder durch Schleifen. Die Bearbeitbarkeit kann durch Verwendung eines guten Schneidöles wesentlich verbessert werden. (Metallurgia [Manchester] 38. 254—56. Sept. 1948.) K. STEIN. 6410

J. Glen, *Die Kriecheigenschaften von Molybdän-, Chrom-Molybdän- und Molybdän-Vanadin-Stählen*. An vier Stahlgruppen von der Zus.: 0,06—0,4 (%) C, 0,15 Si, 0,5 Mn u. 0,5—1,3 Mo; 0,07—0,22 C, 0,15 Si, 0,5 Mn, 0,5—0,9 Cr u. 0,5 Mo; 0,1—0,2 C, 0,15 Si u. 0,3—1,5 Mn sowie 0,08—0,19 C, 0,03—0,3 Si, 0,45 Mn, 0,25—0,6 Mo u. 0,0—0,3 V wurde der Verlauf der Zeit-Dehnungskurven bei 550° u. zum Teil bei 600° bis zu 1000 Stdn. ermittelt. Hierbei wurde der Einfl. von Zusätzen an Al, Si, Mn sowie der vorhergehenden Wärmebehandlung auf das Dauerzustandsverh. bestimmt. Es werden die Ergebnisse von KurzzerreiBverss. bei 550—600° mitgeteilt u. die Zeit bis zum Bruch in Abhängigkeit von der Beanspruchung festgestellt. Über die für eine Längenänderung von 0,1 oder 0,2 % in 100000 Stdn. zulässigen Beanspruchungen werden Schätzungen angestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Mo-V-Stahl sich im normalisierten u. angelassenen Zustande hinsichtlich der Dauerstands- u. ZerreiBfestigkeit den Mo- u. Cr-Mo-Stählen als überlegen erweist. (J. Iron Steel Inst. 158. 37—80. Jan. 1948. Motherwell, Colvilles Ltd.) HOCHSTEIN. 6410

J. Glen, *Die Kriecheigenschaften von Molybdän-, Chrom-Molybdän- und Molybdän-Vanadin-Stählen*. Diskussion zu der vorst. referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 160. 143—50. Okt. 1948.) HABEL. 6410

L. Sanderson, *Legierte Gesenkestähle*. Auf die Bedeutung der richtigen Werkstoffauswahl wird hingewiesen, u. für die einzelnen Verwendungszwecke werden Analyse, Wärmebehandlung u. Eigg. angegeben. Im einzelnen werden behandelt die Gesenke für Kaltarbeit mit hohem u. niedrigem Cr-Geh., legiert mit W, V, Co, dann die Stähle für Warmgesenke, vorwiegend die hoch wasserhaltigen, die Stähle für Spritzgußmatrizen u. verschied. Legierungen u. Stähle für die verschiedensten Arten der Kaltbearbeitung. (Metallurgia [Manchester] 38. 147—52. Juli 1948.) K. STEIN. 6410

H. R. Clauser, *Lagermetalle*. Überblick; besprochen werden Lagermetalle auf Sn-, Pb- u. Cd-Basis, alkaliehärtete Lager, Sn-, Pb- u. P-Bronze, Al-Legierungen, Trimetallager aus z. B. Stahl-Sinterkörper (Cu-Ni)-Weißmetall oder an Stelle des Cu-Ni-Sinterkörpers eine Legierung aus 80(%) Cu, 10 Sn u. 10 Pb, ferner Stahl-Ag-Weißmetall oder Stahl-Cu-Ag, graphithaltige Lager, Gußeisen u. Legierungen auf Zn-Basis. (Materials and Methods 28. Nr. 2. 75—86. Aug. 1948.) MEYER-WILDHAGEN. 6420

B. Walters, *Zink-Legierungen und -Pigmente*. Rückblick auf den Fortschritt in den Jahren 1947—1948. Behandelt werden Zn-Legierungen, -Überzüge, -Bleche u. -Pigmente. (Metallurgia [Manchester] 39. 86—90. Dez. 1948.) HABEL. 6426

I. I. Sabolotnyi, *Über das Verfahren des Abbeizens von zinkographischen Klischees*. Durch 4- bzw. 5std. Erhitzen der Zn-Platten auf 280 bzw. 400° vor dem 10minütigen Abbeizen mit 25,57%ig. HNO<sub>3</sub> bei 25° gingen die Zn-Verluste von 0,262 auf 0,240



bzw. 0,0800 g/cm<sup>2</sup> zurück. Die Löslichkeit des Zn in 7,16 bzw. 13,56%ig. HCl verminderte sich durch Zugabe von 27 ml HNO<sub>3</sub>, D. 1,4, von 0,0140 bzw. 9,0460 g auf 0,0018 bzw. 0,0040 g/cm<sup>2</sup> in der Minute. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. Nr. 10. 5—9. Okt.) FÖRSTER. 6426

John Lumsden, *Thermodynamik von Blei-Zink-Legierungen*. Von zur Verfügung stehenden Untersuchungsangaben über das Pb-Zn-Syst. wird eine Gleichung abgeleitet, um die freie Energie von Mischungen aus fl. Zn u. Pb darzustellen. Hieraus wird ein thermodynam. übereinstimmendes Zustandsschaubild aufgestellt. Erörtert wird, wie diese Überlegungen auf Probleme beim Zn-Schmelzen u. -Feinen angewendet werden können. Es wird berechnet, daß die Entropie der Pb-Schmelzung 1,81 cal/°C·g-atom beträgt. Beim Pb-Zn-Monotektikum werden die Atomfraktionen von Zn in die beiden fl. Phasen auf  $N_{Zn} = 0,052$  u.  $N_{Zn} = 0,9973$  geschätzt. Für das Eutektikum beträgt die berechnete Zus. der Fl.  $N_{Zn} = 0,0181$ , wobei die Löslichkeit von Zn in fl. Pb bei der eutekt. Temp.  $N_{Zn} = 0,0033$  ist. (Discuss. Faraday Soc. 4. 60—68. 1948. Avonmouth, National Smelting Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6426

Günther Salzmann, *Trennung von Grobkorn in Schuertrübe bei der Aufbereitung von Ramsbecker Bleizinkerz*. Von dem Roherz mit ca. 42% Gangart (Grauwacke, Quarzit, Schiefer) wurden bisher etwa 27% Berge durch Handscheidung abgeschieden. Bei Verss. mit einer Schwefel. aus W. u. Bleiglanz ließen sich bei einer Trübewichte von 2,76—2,78 etwa 45% Schwimmerge abtrennen, die noch 3—7% des Pb- u. 3—6% des Zn-Inhalts enthielten. Die Ursachen der Metallverluste liegen in dem Vorhandensein von 5 verschied. Minoralkomponenten im Roherz. Das Setzen in schwerer Trübe ist kurz gestreift. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 72—79 Juni 1948. Ramsbeck i. W.) GEISSLER. 6430

R. A. Stauffer, K. Fox und W. O. Dipietro, *Vakuumschmelzen zur Verringerung der Porosität im Kupferbarren*. Da die Porosität von Cu auf der Anwesenheit von O<sub>2</sub> beruht, wurde bisher zur Herst. eines dichten Gusses der O<sub>2</sub> durch Desoxydationsmittel (elektr. Leitfähigkeit u. Dehnung sinken durch gelöste Desoxydationsteilchen) u. durch die Herst. von OFHC-Kupfer (Desoxydation mit C u. Gießen unter CO-Atmosphäre, H<sub>2</sub>- u. S-Gehh. bleiben unverändert) entfernt. Durch Schmelzen im Vakuumofen (genaue Beschreibung) von 5·10<sup>-3</sup> mm Hg u. Zugabe von C wird der O<sub>2</sub>-Geh. gesenkt, desgleichen sinkt die H<sub>2</sub>-Löslichkeit u. der SO<sub>2</sub>-Partialdruck. Halbstündiges Vorwärmen bei 540° unter Luftzutritt ergibt eine bessere Qualität, weil der dabei aufgenommene O<sub>2</sub> beim Vakuumschmelzen eine bessere Entfernung des S, Se, Te u. As bewirkt. Wichtig ist lange Entgasungsdauer. Die Durchschnittsdichte des so gewonnenen Cu beträgt 8,940 g/cm<sup>3</sup> bei 0°, deswegen war im Gußzustand die elektr. Leitfähigkeit über 100% besser als der internationale Standard für weichgeglühtes Cu. (Metal Ind. [London] 73. 389—92. 12/11. 1948.) HILGERS. 6432

J. E. Burke, *Einige Einflüsse auf das Kornwachstum in Metallen*. An  $\alpha$ -Messing wird der Einfl. eines teilweisen Schmelzens an den Korngrenzen, eines Glühens, der Blechstärke u. des Reinheitsgrades auf das Kornwachstum bestimmt u. die Triebkräfte hierfür erörtert. Die Unters. zeigt, daß ein teilweises Schmelzen an den Korngrenzen das Kornwachstum aufhält. Eine Gleichgewichtskorngröße, welche mit steigender Temp. zunimmt, wird in den meisten Proben beobachtet. Das Kornwachstum kann durch eine Glühbehandlung der Proben bei hoher Temp. stark beeinflußt werden. Hochgradig reines Messing zeigt größere Gleichgewichtskorngrößen als Messing von handelsüblicher Reinheit. Die Geschwindigkeit des Wachsens nimmt mit steigender Temp. in handelsüblichem reinem schneller zu als in hochreinem Messing. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 7. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2442. 1—19. Okt. 1948. Chicago, Ill., Univ.) HOCHSTEIN. 6432

R. W. K. Honeycombe, *Kupfer-Blei-Legierungen*. An Legierungen des Cu mit 10—40% Pb mit oder ohne kleine Anteile von Sn, Ag, Ni u. P wird deren Wrkg. auf Gleichgewichtsdiagramm, Mikrogefüge u. Pb-Verteilung behandelt. Bei Sn-Gehh. von 1% tritt nur teilweise Lsg. von Pb, selbst bei 1300°, ein. Daher muß bei unveränderter Gießtemp. höher überhitzt werden. Trotzdem wird Pb bei Raumtemp. nicht in feiner Verteilung vorliegen. Temp.-Kontrolle u. Durchwirbelung der Schmelze sind notwendig. Ni u. Ag engen die Mischungslücke ein u. ergeben bei Pb-Gehh. bis zu 50% feine Pb-Verteilung; diese Legierungen neigen jedoch zu Kristallseigerung u. haben geringe Festigkeitswerte. Gefügebilder, Anwendung von Desoxydationsmitteln, Schmelz- u. Gießtemp., Einfl. der Legierungselemente auf die Festigkeitseigg., Reibungskoeffizienten, Verschleiß u. Verwendungsgebiete der Legierungen werden kurz erwähnt. Schrifttum. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 113—19. April 1948. Melbourne, Australien.) KRÄMER. 6432



Webster Hodge, R. J. Jaffee, J. G. Dunleavy und H. R. Ogdon, *Eine Kupfer-Eisen-Legierung als hochfester Werkstoff für Draht mit hoher Leitfähigkeit*. Eine Legierung mit 10–15 (%) Fe, 0,1–0,03 Mg, Rest Cu besitzt eine Zugfestigkeit von ca. 105 kg/mm<sup>2</sup> u. eine elektr. Leitfähigkeit von mehr als die Hälfte derjenigen von reinem Cu. Sie eignet sich für die Herst. von Kabeln. Cr kann zu der Legierung zwecks Herst. einer hochfesten, korrosionsbeständigen Legierung mit einer verringerten Leitfähigkeit zugesetzt werden. Angaben über bes. Verwendungszwecke. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2422. 1–10. Aug. 1948. Columbus, O., Memorial Inst.)  
HOCHSTEIN. 6432

A. R. Troiano und J. L. Tokich, *Die Umwandlung des Kobalts*. Durch genaue Röntgenunters. wird die Temp. der Umwandlung des hexagonalen zum kub. Co in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. Glühdauer bestimmt. Es zeigt sich, daß die auf 800–1000° erhitzten Co-Proben (0,2% Verunreinigung, hiervon 0,1% C), die verschied. Abkühlungsgeschwindigkeiten von 10 Min. bis zu 3 Stdn. unterworfen wurden, keine merkliche Beeinflussung des Beginns der kub.-hexagonalen Umwandlung bei 392–386° zeigten. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 3. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2348. 1–12. April 1948. Notre Dame, Univ.)  
HOCHSTEIN. 6434

W. Z. Friend, *Neuere Arbeiten über Nickel und Nickellegierungen*. Die Arbeiten befassen sich mit Verbesserungen an Ni-Legierungen in bezug auf ihr Verh. bei hohen Temp., dem Schweißverh. (Pulverschneiden mit dem O<sub>2</sub>-Acetylenbrenner, *Oxy-arc-Verf.*, Pulverschweißen), der mechan. Verarbeitung (Herst. von Blechen für Dieselmotoren, Gesenkchmieden u. andere Schmiedearbeiten, Kugelstrahlen), dem Schmelzen u. Gießen, der Herst. von Autoklaven (Dickenbemessung der Behälter), der Herst. von Ni-Plattierungen u. neueren Verwendungsbereichen (Gasturbinenschaufeln, u. andere Zwecke, bei denen es auf hohen Widerstand bei hohen Temp. ankommt, Thermoelemente, biegsame Rohre, Apparate für die Petroleumraffination u. für die chem. Industrie). (Ind. Engng. Chem. 40. 1801–04. Okt. 1948. New York, Nickel Co., Inc.)  
GEISSLER. 6434

Gabriel Joly, *Das Erschmelzen unmagnetischen Nickel-Gußeisens*. Beschrieben wird das Erschmelzen (im Kupolofen) eines Gußeisens mit 2,9 (%) C, 2,5–3,0 Si, 1,8–2,2 Mn, 14 Ni, 6 Cu, 2 Cr, ca. 0,1 P u. möglichst wenig S. Benutzung eines nur für diesen Zweck betriebenen Kleinofens ist anzuraten, weil sonst Mischung mit anderer Gattierung eintritt. Ni u. Cu werden als *Monelmetall*-Abfälle u. Cr als Ferrochrom eingebracht. Aus 75 (%) Hämatit, 20 *Monel* u. 5 Ferromangan mit 44–46 Mn wird eine Vorlegierung erschmolzen u. 7 Ferrochrom mit ca. 70 Cr in die Vorlegierung eingegossen. 45 Hämatit (2,5–3,0 Si, 0,6–0,8 Mn), 15 *Monel* u. 30 Vorlegierung einschließlich Anteil an Cr-Masseln, 7 Ferrochrom u. 3 Ferromangan bilden die Endgattierung. Allgemein ersetzt man im Einsatzmaterial des Kupolofens die Vorlegierung durch Eigenbruch u. Trichter. Als austenit. Endlegierung wird erwähnt: „*Nomag*“ mit: 3,0–3,2 (%) C, 1,5–1,8 Si, 4,0–6,0 Mn, 10 Ni, ca. 0,1 P u. möglichst wenig S sowie ein Eisen mit 3,5 (%) C, 3,0 Si, 9,0 Mn, 3,0 Al, ca. 0,1 P u. möglichst wenig S, welches bei Raumtemp. unmagnet. ist, aber durch Erwärmen auf ca. 400° magnet. wird. (Fonderie 1948. 1135–36. April.)  
KRÄMER. 6434

E. V. Potter und H. C. Lukens, *Der Wasserstoffgehalt in elektrolytischem Chrom und seine Entfernung*. Der Gasgeh. von elektrolyt. Cr, das aus verschied. Elektrolyten hergestellt ist, schwankt beträchtlich. Aus einer Natriumdichromatlg. hergestellte Proben enthalten auf 100 g Cr bis zu 1406 cm<sup>3</sup>, während das aus Chromsulfatlg. niedergeschlagene Cr auf 100 g 600–700 cm<sup>3</sup> Gas enthält. Der Hauptbestandteil dieses Gases (ca. 97%) ist H<sub>2</sub> mit geringen Beträgen von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO u. CH<sub>4</sub>. Dieses Gas ist im wesentlichen ganz sorbiert, eingeschlossen oder liegt im Metall als eine übersättigte Zwischenraumsg. vor. Beim Erhitzen in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre wird der Hauptteil dieses Gases von dem Metall bei Temp. zwischen 200–500° befreit, nur ein zusätzlicher Betrag von 1% wird noch zwischen Temp. von 500–1000° frei. Der bis 500° entfernbare Gasbetrag hängt von der Temp. u. Zeit ab; 65% sind bei 250° entfernbare, während bei 350, 425 u. 500° bis 87,93 u. 100% entfernt werden können. Das meiste Gas wird in den ersten 10 Min. losgelöst, dann nimmt die Befreiungsgeschwindigkeit schnell ab. Bei 425° sind 90% in 30 Min. entfernbare, während bei 500° 95% in 15 Min. u. 99% in einer Stde. entfernt werden. Der Druck hat eine zu vernachlässigende Wrkg. auf die Geschwindigkeit oder den befreiten Gasbetrag. Er kann auch durch Erhitzen in Luft genügend weit entgast werden. Bei 500° wird dabei in 1 Stde. kein zusätzlicher N<sub>2</sub> aufgenommen, u. der O<sub>2</sub>-Geh. überschreitet 0,03% nicht. Erhitzen auf 400–450° für 1/2 Stde. befreit 98–99% des Gases, während der



O<sub>2</sub>-Geh. ungefähr um 0,01% ansteigt. Röntgenunterss. des ursprünglichen Metalls u. der bei 500 u. 1000° entgasten Proben zeigen, daß die Gitter durch das Gas im Metall verzerrt werden. Der mittlere Parameter des ursprünglichen Metalls wird um ca. 0,1% aufgeweitet u. Schwankungen von 0,3–0,4% bestehen in den Gitterabständen u. erzeugen diffuse Linien in den Beugungslinien. Eine Entgasung bei 500° entfernt das Gas, hat aber nur geringe Wrkg. auf den mittleren Parameter u. die Gitterabstandsschwankungen. Eine Entgasung bei 1000° bedingt eine Atomumlagerung, wobei die Atome zu ihren n. gleichmäßigen Abständen zurückkehren u. n. Parameter u. scharfe Beugungslinien erzeugen. (Metals Technol. 15. Nr. 1. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2312. 1–8. Jan. 1948. Salt Lake City, Utah, Bureau of Mines.) HOCHSTEIN. 6436

C. A. Zapffe, F. K. Landgraf und C. O. Worden, *Fraktographische Untersuchung von gegossenem Molybdän*. Durch ein Elektrovakuumverf. geschmolzenes u. vergossenes Mo wird intragranular durch eine Kornverzerrung u. intergranular durch eine merkliche Empfindlichkeit zu Carbid- u./oder Oxydausscheidungen gekennzeichnet. Durch Fraktographie können die verschied. Zustände des Mo leicht u. gut beobachtet werden. Die Nichtschmiedbarkeit des gegossenen Mo folgt aus der intergranularen Ausscheidung von Oxyd oder Oxyden, welche in den Fraktographien entdeckt werden können als dendrit. Oxyde, in vorgeschrittenen Stadien als fein granulare Flächen u. als graue massive Formen von ausgeschiedenem Oxyd in lokal beendeten Stadien der Oxydation. Der schmiedbare Zustand des gegossenen Mo wird fraktograph. durch das Auftreten von intergranularen Carbiden erkannt. Sowohl schmiedbares als auch nicht schmiedbares Mo bricht bei Raumtemp. sowohl intergranular als auch transgranular. Keine Spuren von carbid. oder oxyd. Gefügebestandteilen können in den transgranularen Bruchproben festgestellt werden. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2421. 1–21. Aug. 1948. Baltimore, Md.) HOCHSTEIN. 6440

Bernard Kopelman und C. C. Gregg, *Die Porengröße von mit Wasserstoff reduziertem Wolframpulver*. Es wird nachgewiesen, daß in aus Wolframoxyd mittels H<sub>2</sub> red. W-Pulver Poren von molekularer Größe bestehen. Es wird ein Verf. zur Best. der Porengröße von molekularen Abmessungen in verschied. Materialien, bes. in gesinterten Werkstoffen besprochen. Die D. eines durch Gas red. Prod. oder eines gesinterten Werkstoffes in einer Fl. von größerem molaren Vol. ist ein besseres Kriterium für die Natur des Materials als die D., wie sie in W. oder den anderen üblichen Fl. von kleinen molekularen Voll. bestimmt wird. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2434. 1–6. Aug. 1948. Bayside, N. J., Sylvania Electric Products, Inc.) HOCHSTEIN. 6440

Robert I. Joffe und Herluf P. Nielsen, *Platin-Wolfram-Legierungen*. Auf pulvermetallurg. Weise hergestellte Pt-W-Legierungen mit 25–100% W wurden untersucht. Die Solidus-Temp., die durch ein elektr. Schmelzverf. bestimmt wurden, stimmten gut mit den aus der Literatur entnommenen Liquidus-Messungen überein u. zeigten, daß der F. der festen Pt-Lsg. bis zu 2460° bei 65% W ansteigt, wo eine peritekt. Rk. zwischen der Schmelze u. der festen W-Lsg. mit 5% Pt stattfindet. Die Solidus-Temp. von Pt-W-Legierungen scheinen stark von der Reinheit des verwendeten W beeinflußt zu werden. Die untersuchten höheren W-Legierungen waren hart, spröde u. nicht verformbar. Eine höchste Härte trat an der Grenze der festen Löslichkeit von 5% Pt in W auf. Zusätze von Pt zu W verbessern die Oxydationsbeständigkeit bei 1205° nicht wesentlich, bis die Zus. der Legierungen gut innerhalb der festen Pt-Lsg. liegt. Geringe W-Zusätze zu Pt tragen nicht zur Erhöhung der Oxydationsbeständigkeit bei 1427° bei. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2420. 1–13. Aug. 1948. Columbus, O., Memorial Inst. u. Los Angeles, Calif., Univ.) HOCHSTEIN. 6440

J. Heuberger, *Angaben über Pulvermetallurgie*. Allg. Probleme der Pulvermetallurgie. (Metallurgia [Manchester] 38. 169–71. Juli 1948. Stockholm.)

K. STEIN. 6474

H. R. Clauser, *Erzeugnisse aus Metallpulvern*. Es wird die pulvermetallurg. Herst. folgender Teile beschrieben: Schneckenräder, Bürstenhalter, Unterlagscheiben für Sicherungen, Schieberführungen, Zahnleisten u. Zahnräder für Schermaschinen. (Materials and Methods 28. Nr. 5. 64–68. Nov. 1948.)

KREITZ. 6474

Pol Duwez und Howard E. Martens, *Die pulvermetallurgische Herstellung von Metallen und Legierungen mit bestimmter Porigkeit*. Untersucht wird der Zusatz von Ammoniumkarbonat zum Metallpulver zur Erzeugung von Metallen u. Legierungen mit bestimmter Porigkeit. Die Unterss. werden an Preßlingen aus Pulvern mit 18 (%) Cr



u. 8 Ni sowie an solchen mit 30 Mo, 5 Fe u. 65 Ni durchgeführt, um den Einfl. des Proßdruckes auf die Wärmeausdehnung zwischen 200 u. 1200°, auf die Zugfestigkeit, Bruchdehnung u. Porigkeit in Abhängigkeit von dem Geh. an Ammoniumkarbonat u. der Sintertemp. zu bestimmen. Es werden die Vorteile des Ammoniumbikarbonat-zusatzes auf die genaue Bestimmungsmöglichkeit der Porigkeit erörtert. (Metals Technol. 15. Nr. 3. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2343. 1—27. April 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6474

**H. K. Barton**, *Spritzgußmatrizen aus gesinterten Pulvermetallen*. Die Vorteile des Einsatzes von Sintermetallen, nämlich leichte Herst. von komplizierten Körpern u. geringer Verschleiß, können bei der Verwendung von hohlen Einsatzstücken beim Spritzguß vorteilhaft angewendet werden. Vf. beschreibt das Verf. zur Herst. dieser hohlen Einsatzstücke aus gesinterten Pulvermetallen. (Metal Ind. [London] 73. 353. 29/10. 1948.) HILGERS. 6474

**Laurence Delisle und Walter V. Knopp**, *Pulvermetallurgische Herstellung von Nickel-Stählen*. Unters. mit Pulvermischungen aus Fe, Graphit, Ni Mn u. Si zeigten den Einfl. der Sinterzeit u. -temp. sowie des Ni-Geh. (0—10%) auf die Härte, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Quetschgrenze, Gefüge, Gesamt-C u. Graphit-Geh. von gesinterten u. vergüteten Proben. Die Diffusion von Ni u. anderen Legierungselementen findet im festen Zustand bis zu einem Betrag statt, der zur Änderung der Eigg. von Stahl ausreicht. Ein Stahl mit 0,23% O u. 3,5% Ni, der bei 1325° gesintert wurde, besitzt eine Zugfestigkeit von ca. 100 kg/mm<sup>2</sup> u. eine Bruchdehnung von 3% nach Ölabschreckung u. Anlassen, während ein reiner C-Stahl mit gleichem C-Geh. nach gleicher Herst. nur eine Festigkeit von 49 kg/mm<sup>2</sup> aufwies. Bei einer Sintertemp. von 1100° u. einer Sinterzeit von 1,5 Stdn. wurden ohne nachfolgende Warmbehandlung Zugfestigkeiten erreicht, die von 58 bis auf 84 kg/mm<sup>2</sup> bei 4—3% Dehnung anstiegen, wenn bei einem Stahl mit 0,4% C der Ni-Geh. von 3,5 bis auf 10% stieg. Die Diffusion der metall. Legierungselemente war bei den Versuchsbedingungen nicht vollständig. Vorteilhaft kann auch eine Teildiffusion von Ni angewendet werden, um ein Härtegefüge durch Sinterung mit nachfolgender ziemlich langsamer Abkühlung ohne üblicher Härtungsbehandlung zu erhalten. Das mkr. Gefüge der so behandelten Ni-Stähle besteht aus einer perlit. Grundmasse, in welchem harte, an Ni reichere Stellen enthalten sind. Eine zusätzliche Verarbeitung zwecks Erzielung einer besseren Verteilung dieser gehärteten Stellen kann zu einer Verbesserung der mechan. Eigg. führen. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2340. 1—20. Febr. 1948. Bayside, N. Y., Sylvania Electric Products.) HOCHSTEIN. 6474

**J. A. Pope**, *Verformung von Metallen bei einmaligen und wiederholten Schlagzugbeanspruchungen*. Kaltgezogener u. normalgeglühter Stahl mit 0,22 (%) C, 0,49 Mn, 0,031 P, 0,025 S u. warmgewalzter Puddelstahl mit 0,085 C, 0,14 Si, 0,01 Mn, 0,136 P, 0,136 S wurden hinsichtlich des Härteverlaufs auf der Oberfläche u. der Längenänderung in Abhängigkeit von der Schlagzahl u. -stärke untersucht. Es werden allg. Ableitungen über die Verformung bei Schlagzugbeanspruchungen angegeben. Es wurde gefunden, daß die Streuung der Verformung längs der Proben während der Schlagbeanspruchung grundsätzlich verschieden, von der für eine stat. Verformung ist. Die Härteproben, die längs der Mitte u. der Kante der verformten Stahlproben genommen wurden, zeigten, daß die Härtezunahme in der Probenmitte größer als die an der Kante bes. bei Schlagbeanspruchung waren. Unters. an Messingproben zeigten solch große Härteschwankungen nicht. Schließlich wurde noch ermittelt, daß die prozentuale Schlag-Längenänderung/stat. Längenänderung eine Funktion der Probenmeßlänge u. nicht eine grundsätzl. Eigg. des Metalls ist. Erörterung. (J. Iron Steel Inst. 157. 31—54. Sept. 1947. 158. 215—18. Febr. 1948. Sheffield, Univ.)

HOCHSTEIN. 6480

**O. Vaupel**, *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung*. Zusammenstellung von zum Teil bislang unveröffentlichten deutschen Arbeiten über zerstörungsfreie Materialprüfung (Röntgendurchstrahlung, Magnetpulver- u. magnetinduktive Prüfverf., elektr. Meßverf., therm. u. Ultraschallverfahren). (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 31. 228—33. 1948. Berlin, Materialprüfungsamt.) HOCHSTEIN. 6480

**H. A. Unckel**, *Prüfung poröser Lagerschalen*. Die porösen selbstschmierenden Lagerschalen sind denjenigen aus kompaktem Metall wegen ihrer hohen spez. Belastbarkeit bei niedriger Geschwindigkeit u. gutem Ölhaushalt überlegen. Vf. untersuchte mit einem Spezialprüfapparat das Verf. von Lagerschalen aus Bronze (7 u. 10% Sn, verschied. mit 2% Graphit, Porösität 15—25 Vol.-%, verschied. Schmierung) u. Sinter-eisen (hergestellt aus schwed. Eisenschwamm) bei verschied. Geschwindigkeiten u.



Belastungen, bes. beim Anlaufen u. „kriechender“ Geschwindigkeit durch Messung der Reibung u. Temperaturen. Mit steigender Belastung nimmt die Reibung etwas weniger als proportional zu, die Temp. steigt bei niedrigerer Belastung stärker als bei höherer. Die Temp. nimmt fast proportional der Geschwindigkeit zu. Der Reibungskoeff. ist prakt. unabhängig von der Geschwindigkeit, nur bei extrem langsamer Geschwindigkeit ist er höher wegen des größeren metall. Kontaktes. Kein Unterschied zwischen Bronze-lagerschalen mit 7 u. 10 % Sn u. verschied. Porösität. In bezug auf die Reibung besteht auch kein beachtenswerter Unterschied zu den Lagerschalen aus Sintereisen. Der Graphit erhöht wegen Verdickung des Öles die Reibung, andererseits scheint er das Anfrösen der Lagerschalen zu verhindern. (Metal Ind. [London] 73. 67—70. 23/7. 1948.)

HILGERS. 6480

**T. An. Tesch** Aktiebolag, Stockholm, Schweden (Erfinder: **E. T. A:son Tesch**), *Reduktion von Metalloxyden, besonders von Eisenerzen*. Die Erze werden zunächst in einem Behälter mit gelochtem Boden gesintert u. dann mit CO-reichem Gas reduziert, wobei entweder die Zuführung oder die Abführung der Gase durch die gelochte Bodenplatte erfolgt. Es können mehrere Behälter in Serie oder Reihe geschaltet werden, wobei auch die Reduktionsgase, gegebenenfalls nach Anreicherung an CO in einem Carburator, im Kreislauf geleitet werden können. Das red. Gut wird dann durch Luft gekühlt, die zunächst durch die Sintermasse gesaugt wird, um vom O<sub>2</sub> befreit zu werden. (Schwed. P. 123 617 vom 24/11. 1945, ausg. 21/12. 1948.) **J. SCHMIDT. 6380**

**Gesellschaft der Ludw. von Roll** Eisenwerke A.G., Gerlafingen, Schweiz, *Verfahren zum Entschwefeln beim Verhütten von Eisenerz*. Das bei den im Hochofen herrschenden Temp. gebildete SiS wird in Gasform aus dem Ofen entfernt, indem die Temp. der Gichtgase auf 500—700° gehalten wird. Dieses Verf. ist bes. wirtschaftlich, wenn in elektr., vorzugsweise mit O<sub>2</sub> betriebenen Niederschachtofen gearbeitet wird. (Schwz. P. 254 585 vom 13/1. 1947, ausg. 16/12. 1948.) **HAUG. 6391**

**Carpenter Steel Co.**, Reading, Pa., übert. von: **Maurice C. Fetzer** und **Carl B. Post**, Wyomissing, Pa., V. St. A. *Verschleißfeste Stähle* werden hergestellt durch Zusatz von Nb-Carbid zu härtbaren Stählen mit 0,3—1,5 (%) C u. gegebenenfalls mit Gehh. an Mn, Si, Cr, V, W u. Mo. Das Nb-Carbid wird durch C- u. Nb-Zusätze im Verhältnis 1:10 eingeführt. Seine Menge richtet sich nach dem C-Geh. des Stahls. Bei 1,5 C werden 1,5—2 Nb-Carbid zugesetzt. Diese Menge wird mit sinkendem C-Geh. erhöht, so daß auf 0,3 C 3,6—4,5 Nb-Carbid kommen. (A. P. 2 450 888 vom 27/7. 1946, ausg. 12/10. 1948.) **HAUG. 6411**

**E. H. Schwarz**, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Werkzeugen durch Pressen u. Sintern eines Metallpulvergemisches, welches Fe, Cr, W, Co u. Mo enthält u. gegebenenfalls ferner noch V, Ta oder V + Ta*. Vorzugsweise ist der Geh. an W, Co, Mo u. V zusammen geringer als der Cr-Geh., während der W-Geh. mindestens so hoch ist wie die Summe der Gehh. an Co + Mo. Der V-Geh. kann vorzugsweise bis 2% betragen; ferner können bis 3% Ti vorhanden sein. Der C-Geh. kann an Spuren bis zu 3% betragen. Schnitthaltigkeit u. Vorschubleistung dieser Sinterwerkstoffe sind gut. (Schwz. P. 252 825 vom 3/4. 1946, ausg. 16/10. 1948.) **HABEL. 6411**

**Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges.**, Wien, Österreich, *Bei Temperaturen über 460° C beanspruchter Konstruktionsteil* besteht aus Thomasstahl, dessen N-Geh. an Al gebunden ist. Der N-Geh. soll vorzugsweise 0,002—0,1% betragen. — Ein solcher Konstruktionsteil weist bei 600° C eine Dauerstandfestigkeit von mindestens 6 kg/mm<sup>2</sup> auf. (Schwz. P. 251 937 vom 19/12. 1946, ausg. 1/9. 1948. D. Prior. 24/7. 1944.) **HABEL. 6411**

**Solvay & Cie.**, Brüssel, Belgien, *Gegen Korrosion durch Chloride beständige Eisenlegierung* enthält: 12—25 (%) Cr, 2—6 Ni, 3—6 Mo, 2—7 Co u. vorzugsweise weniger als 0,15 C. Außerdem kann die Legierung sowohl weniger als 1 Si als auch 1 Mn, zweckmäßig 0,3 Si u. 0,5 Mn enthalten. S u. P sollen weniger als 0,05, Cu weniger als 0,2 u. N weniger als 0,1 betragen. Eine Legierung mit 18 Cr, 4 Ni, 4 Mo u. 4 Co besitzt bes. hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion durch heiße Fl., z. B. heiße konz. wss. Halogenidlgg., wie NH<sub>4</sub>Cl, Bromide u. verd. HCl. Nach 1—2 Stdn. Erhitzung auf 1100° u. Abschrecken in W. betrug die Zugfestigkeit 6000—8000 kg/cm<sup>2</sup>, die Dehnung 35—45%, die Einschnürung 70% u. der Izod-Wert mehr als 14 mkg. (Schwz. P. 254 588 vom 30/8. 1946, ausg. 16/12. 1948. E. Prior. 31/8. 1945.) **HAUG. 6411**

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, *Kupferlegierungen* bestehen aus 0,1—3 (%) Al, 5—15 Mn u. 0,05—1 ein das Kornwachstum hemmendes Mittel wie Cr, Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eisensilicid) Rest Cu. Zwecks Entoxydierung u. Reinigung der Schmelze können bis zu 0,5 P, 0,5 Zn oder Cd, 0,2 Mg oder 0,2 Si zugesetzt werden.



Die Legierungen werden als elektr. Widerstandsmaterial verwendet u. eignen sich bes. für solche Fälle, wo ein längeres Arbeiten bei 200—400° u. ein sehr niedriger Temp.-Koeff. erforderlich sind. (Schwz. P. 251 706 vom 31/1. 1946, ausg. 16/8. 1948. E. Prior. 4/11. 1942.) GÖTZE. 6433

Mond Nickel Co. Ltd., London, England (Erfinder: W. T. Griffith), *Nickellegierung für langdauernde Verwendung bei hohen Temperaturen.* Die Legierung soll überwiegend aus Ni oder Ni-Co bestehen, daneben Fe, ferner etwa 10—25% Cr, 1,5—5 Ti u. 3—10 Al, Nb u. Ta, berechnet als Ti-Äquivalente enthalten, wobei die Ti-Äquivalenzwerte für 1% der Metalle betragen: 1,5 für Al, 0,5 für Nb u. 0,25 für Ta. Der Fe-Geh. darf nicht so groß sein, daß sich eine zur Verzunderung neigende Phase bildet, auch bei langer Erhitzung auf 650—900° nach Vorbehandlung bei 1000° u. so schneller Abkühlung, daß die beim Erhitzen gebildeten Lsgg. erhalten bleiben, mit Wiedererhitzung für längere Zeit auf 600—800°. Außerdem können die Legierungen noch bis zu je 2% Cu, Mn u. W, bis 1% Si sowie Mo enthalten. (Schwed. P. 123 452 vom 18/9. 1944, ausg. 30/11. 1948. E. Prior. 17/9. 1943.) J. SCHMIDT. 6435

Léon Nussbaum und Hatim Attari, London, England, *Schleifwerkzeuge* bestehen aus Diamantteilchen mit einem Bindemittel aus B-Carbid u. Si-Carbid u. mindestens einem Metallcarbid z. B. Ni-Carbid, Al-Carbid oder Zr-Carbid. Das Aufbringen der Schleifm. auf den Werkzeugträger aus einem leichtschm. Metall, z. B. aus Al, durch Verschmelzen u. Pressen wird beschrieben. (Schwz. P. 250 715 vom 19/4. 1944, ausg. 1/7. 1948. E. Prior. 29/4. 1943.) GÖTZE. 6475

Aluminium-Industrie Akt.-Ges., Chippis, Schweiz, *Herstellung von Leichtmetallkörpern* durch Pressen u. Sintern. Man verwendet ein Pulver aus Al oder Al-Legierungen von solcher Feinheit, daß mindestens 50% der Teilchen wenigstens in einer ihrer drei Dimensionen  $< 2 \mu$  sind. Durch Verwendung von Al-Pulvern verschied. Oxydgeh. erhält man Körper, die eine härtere Oberfläche u. einen zugfesteren Kern besitzen. Die Körper zeigen hohe Festigkeit bei hohen Temp. u. eignen sich bes. für Kolben von Brennkraftmaschinen u. Kolbenringe. (Schwz. P. 250 118 vom 17/7. 1946, ausg. 16/6. 1948.) GÖTZE. 6475

American Iron and Steel Institute, Plastic deformation of metals; a survey of the literature, 1940—1946. New York: American Iron and Steel Inst. 1948. (156 S.)

Walter Hitler, Stahl-Handbuch. Alphabet. Nachschlagewerk d. Stahlkunde. Wien: R. Bohmann, Industrie- und Fachverl. 1948. (326 S. m. Abb.) kl. 8°. DM 38.—

W. E. Hoare and others, Hot-Tinning (Practical Instructions for Hot-dip Tinning Fabricated Articles and Components). The Tin Research Inst. 1948. (112 S. m. 47 Abb.)

R. F. Hudson, Non-Ferrous Castings. London: Chapman & Hall Ltd., 1948. (282 S.) 22 s.

## IX. Organische Industrie.

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Mott Souders jr., Piedmont, und Frederic A. French, Berkeley, Calif., V. St. A., *Abtrennung von Olefinkohlenwasserstoffen aus Kohlenwasserstoffgemischen*, bes. aus gerackten olefin. KW-stoffgemischen, sowie Abtrennung von stärker ungesätt. KW-stoffen aus ihren Gemischen mit weniger ungesätt. KW-stoffen durch Extraktion mit einer Lsg. eines Silbersalzes einer organ. Sulfonsäure, bes. von Phenolsulfonsäuren, sowie von sulfoniertem Bzl., Toluol, Toluidin, Xylidin, Xylenol, Naphthalin, Naphthylamin, Naphtholen, ferner von Di- u. Polysulfonsäuren, z. B. von 1,5-Naphthalindisulfonsäure. Genannt sind ferner die Silbersalze von aliphat. Sulfonsäuren, z. B. der Methylsulfonsäure, Isothionsäure, Oxypropansulfonsäure u.  $\beta$ -Aminoäthansulfonsäure. — Auf diesem Wege werden z. B. die niedermol. u. die höhermol. Olefine, aliphat. sowie cycl. Olefine extrahiert. Genannt sind z. B. Äthylen, Propylen, Butylen, Penten, Hexen, Hepten, Cyclopenten u. Cyclohexen. Ferner wird Styrol von Äthylbenzol u. Cyclopentadien von Cyclopenten oder Butadien von Butylen getrennt. — Zum Extrahieren verwendet man z. B. eine Lsg., welche 31,9 (Gew.-%) des Ag-Salzes der Phenolsulfonsäure, 51,9 Phenol u. 16,2 W. enthält. Die günstigste Temp. liegt bei 32—80° F. — Zeichnung. (A. P. 24 49 793 vom 22/9. 1947, ausg. 21/9. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

\* Standard Oil Development Co., *Abtrennung von Diolefinen aus Kohlenwasserstoffgemischen.* Beim Sulfonverf. zur Abtrennung von Diolefinen aus einem Gemisch mit anderen KW-stoffen werden Xylol oder Toluol als Lösungsm. benutzt u. die nicht umgesetzten KW-stoffe u. das Lösungsm. durch Einleiten von SO<sub>2</sub>-Gas verdrängt, wodurch die sonst übliche Dest. erspart wird. Man leitet ein Diolefinulfon-Reaktionsgemisch hierzu in eine Reaktionskolonne ein, die am unteren Ende eine Temp. von 150° F. besitzt u. führt SO<sub>2</sub> mit 401 lbs./sq. in Druck ein. Die entweichenden SO<sub>2</sub>- u. KW-stoff-



dämpfe werden kondensiert u. danach in einer Kolonne mit 200° F. u. 75 lbs./sq. in. destilliert. Hierbei wird SO<sub>2</sub> von den KW-stoffen getrennt u. dem Sulfonierungsgemisch wieder zugeleitet. (E. P. 610 188, ausg. 12/10. 1948.) KALIX. H 520

\* Standard Oil Development Co., übert. von: Charles E. Morrell und Miller W. Swaney, *Entfernung von Acetylenen aus Diolefinen*. Ein Gemisch aus Acetylenen und Diolefinen mit 5–6 C-Atomen wird mit einer Cuprosalzlsg. in Kontakt gebracht, die im Liter mindestens 1 Mol Cuproionen enthält u. außerdem genügend freien NH<sub>3</sub>, um nicht nur das Cuprosalz, sondern auch die entstehenden Acetylide zu lösen. Die Menge des angewandten Cu-Salzes soll die zur Ausfällung der Acetylene nötige Menge nicht wesentlich übertreffen. (Can. P. 452 076, ausg. 19/10. 1948.) KALIX. H 520

Texas Co., New York, übert. von: Meredith M. Stewart und Frank J. Moore, Beacon, N. Y., V. St. A., *Polymerisation von niedermolekularen Olefinen* in Ggw. von Wasserstoff unter erhöhtem Druck von etwa 200 lbs./sq. in. bei 450–650° F. Als Katalysator verwendet man SiO<sub>2</sub>, welches etwa 0,25 (Gew.-%) MoO<sub>3</sub> u. 2,0 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthält. Es werden 2–100 Vol.-% H<sub>2</sub> von der Olefinmenge angewandt. Dabei entsteht in der Hauptmenge ein dimeres Prod. neben trimeren u. etwas höheren Polymeren. — Ein anderer hierfür geeigneter Katalysator besteht aus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie aus Gemischen, welche Oxyde von Metallen der 6. Gruppe des period. Systems enthalten. — Ein Gemisch von 45% Propylen u. 55% Propan liefert etwa 35,6% des dimeren Prod. mit einer Bromzahl von 196 u. 17,7% eines trimeren Prod. mit der Bromzahl 113. Daneben sind 13,4% eines polymeren Gemisches von di- u. trimeren Prodd. entstanden. (A. P. 2 446 619 vom 21/8. 1945, ausg. 10/8. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: George Thodos und Charles F. Wein-  
aug, Borger, Tex., V. St. A., *Extraktive Destillation von Kohlenwasserstoffen mit Furfurrol* als Lösungsm. im Gemisch mit schaumhindernden Mitteln in Form von *Bienenwachs*, welches in einer größeren Menge angewandt wird, als sich in dem Furfurrol löst. Nach diesem Verf. werden bes. *Butadien* u. bzw. oder *Buten* aus einem Gemisch von C<sub>4</sub>-KW-stoffen gewonnen. — Zeichnung. (A. P. 2 449 427 vom 28/7. 1944, ausg. 14/9. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Kenneth C. Laughlin, Wil-  
mington, Del., und Henry J. Ogorzaly, Summit, N. J., V. St. A., *Regenerieren von Dehydrierungskatalysatoren*, welche bes. aus Cr- u. Mo-Oxyd auf akt. Tonerde bestehen u. welche als pulverförmige Katalysatoren im sogenannten fl. strömenden Zustande verwendet werden. Es handelt sich dabei um ein Pulver von etwa 200–400 Maschen-  
größe, welches z. B. 10% MoO<sub>3</sub> u. 90% akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Diese Katalysatoren dienen bes. zur Dehydrierung von Paraffin-KW-stoffen zu den entsprechenden Monoolefinen u. von Monoolefinen zu den Diolefinen, z. B. zur Dehydrierung von *Buten* zu *Butadien*. Das Abbrennen des Katalysators in der Regenerierzone geschieht unter Zuleiten von soviel Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen, daß die abziehenden Abbrenggase weniger als 10% CO<sub>2</sub>, bes. etwa 5% CO<sub>2</sub> enthalten. — Zeichnung. (A. P. 2 436 721 vom 1/8. 1945, ausg. 24/2. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton und Andrew J. Dietzler, Midland, Mich., V. St. A., *Dehydrieren von Olefinkohlenwasserstoffen mit wenigstens 4 C-Atomen* in der Kohlenstoffkette durch Überleiten des Olefins im Gemisch mit Wasserdampf bei 600–750° über einen Katalysator, welcher größtenteils aus einem Ca-Ni-Phosphat (I) besteht, in dem auf 1 Atom Ni etwa 7,5–9,2 Atome Ca enthalten sind. Der Katalysator wird hergestellt durch Eintragen einer wss. CaCl<sub>2</sub>- u. NiCl<sub>2</sub>-Lsg. in eine NH<sub>4</sub>-Phosphat-  
lösung u. Durchrühren 2 Stdn. bei 25–30°. Beim Stehen scheidet sich das Phosphat I aus. Es wird 12 Stdn. bei 60° u. anschließend 24 Stdn. bei 130° getrocknet, dann ge-  
mahlen u. nach Zusatz eines hydrierten pflanzlichen Öles in Tablettenform gebracht. Die Tabletten werden wieder gemahlen u. nochmals zu Tabletten gepreßt. Unter  
Durchleiten von Luft u. Wasserdampf bei 350–650° wird das Öl entfernt. Mit diesem Katalysator wird ein Gemisch von Butylen-1 u. -2 in *Butadien* übergeführt. (A. P. 2 442 319 vom 3/4. 1944, ausg. 25/5. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton und Andrew J. Dietzler, Midland, Mich., V. St. A., *Dehydrieren von Olefinen* mit mehr als drei C-Atomen unter Bldg. der entsprechenden konjugierten Diolefine, z. B. von *Butadien-1,3* aus *n-Butenen*. Als Katalysatoren dienen Ca-Ni-Phosphate, welche 7,5–9,2 Atome Ca auf ein Atom Ni enthalten. Zur Herst. derselben wird eine wss. Lsg. eines lösl. Ca-Salzes u. eines lösl. Ni-Salzes in dem vorgenannten Verhältnis mit einer wss. Lsg. eines lösl. Orthophosphats gemischt u. schwach alkal. gemacht. Das gefällte Phosphatgemisch wird abgetrennt u. getrocknet. — Das Atom-Verhältnis kann noch in den weiteren Grenzen zwischen 6–12 Atomen Ca auf 1 Atom Ni liegen. Gegebenenfalls wird noch eine geringere Menge



bis zu 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dem Katalysatorgemisch zugesetzt. Die Phosphatfällung kann in Ggw. von NH<sub>3</sub> bei einem p<sub>H</sub> von 7–9 vorgenommen werden. (A. PP. 2 456 367 u. 2 456 368 vom 4/3. 1946, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Carl Winning, Westfield, und Dilworth T. Rogers, Summit, N. J., V. St. A., Herstellung von ungesättigten KW-stoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette aus chlorierten aliphat. Seitenketten-KW-stoffen durch Erhitzen auf 100–200° in Ggw. eines Phenols unter Abspaltung von HCl, welches in Dampfform ununterbrochen abgetrennt wird. Als HCl-abspaltende Mittel werden z. B. Phenol, alkylierte u. chlorierte Phenole, Naphthole, sowie sek. u. tert. Alkohole, wie tert. Butylalkohol, Amylalkoholgemische oder Methylcyclohexanol, verwendet. — *Tetraisobutylen* wird bis zu einem Chlorgeh. von 13,71% Cl<sub>2</sub> chloriert, davon werden 100 g mit 37 Phenol 16 Stdn. bei 100–200° erhitzt. Es bildet sich *Diisobutylen*. (A. P. 2 440 497 vom 5/10. 1945, ausg. 27/4. 1948.) M. F. MÜLLER. H 520

Hercules Powder Co., übert. von: Eugene J. Lorand und John E. Reese, Wilmington, Del., V. St. A., Stabilisieren oxydierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Reaktionsgemische, die durch Oxydation alkylsubstituierter arom. Verb. der allg. Zus. I, worin R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> Alkylgruppen u. Ar eine Aryl- oder substituierte Arylgruppe bedeutet, erhalten werden, können durch Erhitzen auf Temp. von 100–130° in Ggw. wss. Alkalien stabilisiert werden. — So wird z. B. das durch Oxydation von p-Cymol mit sauerstoffhaltigen Gasen erhaltene Reaktionsgemisch mit einer Lsg. eines Alkalis, wie NaOH, erhitzt, bis sich bei Zugabe einer Probe zu einer angesäuerten Alkalijodidlsg. zeigt, daß das Reaktionsgemisch entsprechend der Menge des freigemachten J von Peroxyden prakt. frei ist. Das Reaktionsgemisch wird dann vom wss. Alkali abgetrennt, getrocknet u. destilliert. — 6 Beispiele. (A. P. 2 438 125 vom 4/9. 1945, ausg. 23/3. 1948.) ROICK. H 1010

Shell Development Co., übert. von: Carlos L. Gutzeit, San Francisco, Calif., V. St. A., Herstellung von selbstregenerierenden Katalysatoren für die Dehydrierung und Dehydrocyclisierung von Kohlenwasserstoffen durch Horst. einer Mischfällung von Hydroxyden, welche 20–75 Mol-% eines reduzierbaren Metallhydroxyds bzw. Metalloxyds von Fe oder Co u. 25–80 Mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Die Fällung des Gemisches der Metallhydroxyde geschieht in Ggw. von Sulfationen bei einem p<sub>H</sub>-Wert oberhalb 6 u. am Ende der Fällung zwischen 7,0 u. 8,0. Der dabei erhaltene Nd. wird gewaschen, mit einer in der Hitze oxydbildenden Alkaliverb. gemischt u. bei mindestens 500° gebrannt. Die Fällung der Metallhydroxyde geschieht mit den Hydroxyden, Carbonaten oder Bicarbonaten des Na, K oder NH<sub>4</sub>. — Ein Katalysator, welcher Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Verhältnis 30:70 enthält, wird in Kügelchen geformt u. damit Heptan bei 500° unter Atmosphärendruck in Toluol übergeführt. Die Umsetzung beträgt etwa 24%. (A. P. 2 449 295 vom 19/3. 1943, ausg. 14/9. 1948.) M. F. MÜLLER. H 1010

\* Allied Chemical & Dye Corp., übert. von: Stuart P. Miller, Azeotrope Destillation von Xylolölen mit Methanol. Ausführl. Beschreibung einer App. zur Abtrennung von nichtaromat. KW-stoffen aus Xylol mit Hilfe einer azeotropen Dest. mit Methanol, wobei 85% Xylol aus dem Gemisch gewonnen werden. (Can. P. 451 985, ausg. 19/10. 1948.) KALIX. H 1010

Bata Akt.-Ges., Zlin, Tschechoslovakei, Herstellung eines Gemisches neuer Kondensationsprodukte. Man läßt 1,3-Dichlorbuten-2 (I) auf Anilin (II) einwirken, z. B. bei 30°. Aus der entstehenden öligen Fl. können durch fraktionierte Dest. *Monochlorcrotylanilin* (Kp.<sub>7</sub> 135–150°) u. *Dichlorcrotylanilin* (Kp.<sub>8</sub> 177–178°) gewonnen werden. — Z. B. werden 1000 (g) II, 500 NaOH u. 2500 W. gemischt u. unter Rühren mit 1250 I versetzt. Temp. 30°. (Schwz. P. 249 866 vom 30/3. 1942, ausg. 1/5. 1948. D. Prior. 19/5. 1941.) FABEL. H 1310

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., Aromatische tertiäre Aminoaldehyde. Dimethylphenylamin wird mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO u. POCl<sub>3</sub> unter Kühlung gemischt, auf dem Wasserbade erhitzt, das Rk.-Gemisch auf Eis gegossen u. neutralisiert. Man erhält *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, F. 73°. In analoger Weise werden erhalten: *p*-Diäthylaminobenzaldehyd, F. 39–41°, *2,4*-Methyl-(diäthylamino)-benzaldehyd-phenylhydraton, F. 108 bis 110°, *3,4*-Methyl-(diäthylamino)-benzaldehyd-phenylhydraton, F. 108–110°, *3,4*-Phenyl-(diäthylamino)-benzaldehyd, das 2 Phenylhydratozone mit den FF.115 u. 210° gibt; *4,1*-Diäthyl-naphthaldehyd-semicarbazon, F. 194–195°; *6,2*-Diäthyl-naphthaldehyd, F. 112°; *p*-4-Morpholinylbenzaldehyd, F. 63°; *N,N'*-Äthylenbis-(4-methylaminobenzaldehyd), F. 185 bis 188°, *p,p',p''*-Triformyltriphenylamin, F. 127°; *1,4*-Bis-(formylphenyl)-piperazin, F. 196–198°, u. Methylbis-(*p*-formylphenyl)-amin, F. 90°. (E. P. 607 920, ausg. 7/9. 1948.) KALIX. H 1330

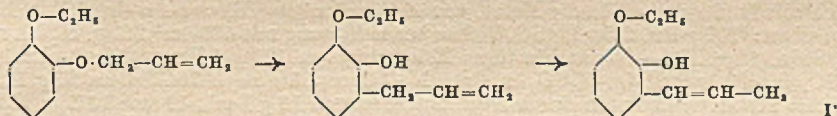


\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Harry J. Emeléus und Stanley R. Robinson, *Organosiliconverbindungen*.  $\text{SiHCl}_3$  behandelt man mit  $\text{RMgX}$ , um Deriv. der allg. Zus.  $\text{R}_n\text{SiHX}_{3-n}$  herzustellen. In  $\text{R}_n\text{SiHX}_{3-n}$  ist R ein KW-stoff-Rest, X Halogen u. n gleich 1 oder 2. — 2,46 (Teile)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  u. 5  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  behandelt man unter Eiskühlung mit 2  $\text{SiHCl}_3$ , erhitzt dann 4 Stdn. unter Rückflußkühlung, filtriert u. dest. das Filtrat. Man erhält  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , Kp. 74,5—75,5°. In ähnlicher Weise kann erhalten werden:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ , Kp. 99—100°,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ , Kp. 65,0—65,3°;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ , Kp. 140—140,5°;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$ , Kp. 48°;  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiHCl}$ , Kp. 146—148°, F. 35°; u.  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , Kp. 40,7°. (E. P. 598 778, ausg. 26/2. 1948.) ROYCK. H 1380

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Charles E. Morrell, Westfield, und Ober C. Slotterbeck, Rahway, N. J., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zur Gewinnung von  $\alpha$ -Methylstyrol aus Isopropylbenzol u. Wasserdampf unter Verwendung eines Katalysators, welcher zum größeren Teil aus  $\text{MgO}$  u. zum kleineren Teil aus Eisenoxyd, Cu-Oxyd u.  $\text{K}_2\text{O}$  besteht. Ein hierfür geeigneter Katalysator enthält z. B. 78,5 (Gew.-Teile)  $\text{MgO}$ , 20  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{CuO}$  u. 5  $\text{K}_2\text{O}$ . Die Dehydrierung des Isopropylbenzols findet bei etwa 1100—1300° F statt. (A. P. 2 449 004 vom 30/12. 1944, ausg. 7/9. 1948.) M. F. MÜLLER. H 1410

\* Dominion Tar & Chemical Co., Ltd., *Herstellung von Styrolen und Homologen davon*. Verbb. mit der allg. Formel  $\text{ArAr}'\text{CHCH}_2\text{R}$  werden bei Temp. über 350° u. einer Kontaktzeit von 0,004—0,4 Sek. mit den Silicaten von Zr., Th, Ti oder Hf als Katalysatoren in  $\text{ArCH}:\text{CHR} + \text{Ar}'\text{H}$  zersetzt. Hierbei bedeuten Ar u. Ar' Aryl- u. R eine Alkylgruppe. So geben z. B. 510 (Teile) 1,1-Di-m-xylyläthan (I) mit 660 W. über Zn-Silicat bei 500° 300 unverändertes I, 86-m-Xylol, 91 2,4-Dimethylstyrol u. 8,4 2,4  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5$  Analog dazu entsteht aus  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCH}_3$  über Ti-Silicat bei 550° p-Methylstyrol. (E. P. 609 825, ausg. 7/10. 1948.) KALIX. H 1410

Monsanto Chemical Co., übert. von: Oliver J. Weinkauff, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von 1-Propenyl-2-oxy-3-äthoxybenzol (I)*, welches auch als o-Propenylethacol bezeichnet wird, durch Isomerisieren von o-Allylethacol, welches aus dem Allyl-



äther des Ethacols erhältlich ist. Die Umsetzung wird durch das Formelbild wiedergegeben: Die Verb. I läßt sich oxydieren, wobei der 2-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd entsteht. (A. P. 2 457 074 vom 6/6. 1945, ausg. 21/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 1450

\* Velsicol Corp., *Neue Reaktionsprodukte nach Diels-Alder*. Aus ungesätt. organ. Verbb. u. hexahalogenierten Cyclopentadienen lassen sich leicht durch gemeinsames Erhitzen auf Temp. bis 100° Addukte nach DIELS-ALDER gewinnen. Auf diese Weise werden z. B. aus äquimol. Mengen der Komponenten folgende Addukte hergestellt: Hexabromcyclopentadien·Cyclopentadien, F. 144—145° (Zers.), Pentabrommonochlorcyclopentadien·Cyclopentadien, F. 140—150°; Hexachlorcyclopentadien·Styrol, F. 73—76°; Hexachlorcyclopentadien·Dicyclopentadien, F. 152—155°; Hexachlorcyclopentadien·Inden, F. 152—156°; Hexachlorcyclopentadien·Isopren, Kp. 134—135°; Hexachlorcyclopentadien·Butadien, Fl.; Hexachlorcyclopentadien u. Phenylacetylen, Kp. 150—153°; Hexachlorcyclopentadien·Maleinsäure, F. 231—233°; 2 Hexachlorcyclopentadien·Dicyclopentadien, F. 252—256° u. 2 Hexachlorcyclopentadien·Butadien, F. 230—233°. (E. P. 614 931, ausg. 30/12. 1948.) KALIX. H 1810

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William W. Prichard, Claymont, Del., V. St. A., *Herstellung von Aminen aus Carbonsäurediestern von 1,1-Glykolen durch katalyt. Hydrierung in Ggw. von  $\text{NH}_3$ , prim. oder sek. Aminen*. — 5 (Teile) Hexahydrobenzylidendiäcetat, 5 RANEXnickel, 80 Methanol u. 20  $\text{NH}_3$  werden bei 2000 lbs./sq. in  $\text{H}_2$ -Druck u. bei 100° 4 Stdn. erhitzt. Dabei entsteht zunächst Hexahydrobenzylammoniumacetat, u. durch Verseifung erhält man daraus Hexahydrobenzylamin (Kp. 64—65°). — In gleicher Weise entsteht mit Äthylamin an Stelle von  $\text{NH}_3$  das N-Äthylhexahydrobenzylamin (Kp. 91—94°) u. mit Diäthylamin das N,N-Diäthylhexahydrobenzylamin (Kp. 101—104°). (A. P. 2 456 315 vom 27/2. 1946, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 2110

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Louis F. Reuter, Elyria, O., V. St. A., *Reinigen von im Ring chlorierten Alkylidenbiphenolen* durch Wasserdampfdestillation in geschmolzenem Zustande bei Temp. zwischen 100 u. 250° u. mit Wasserdampf, welcher auf 185—250° überhitzt worden ist. — 3800 g rötliches, rohphenolhaltiges



$\beta,\beta$ -Bis-3-chlor-4-oxypheylpropan (F. 82—85°) werden nach Zusatz von 50 g CaCO<sub>3</sub>-Pulver geschmolzen u. auf 140—150° erwärmt, worauf überhitzter Wasserdampf von 210—220° eingeleitet wird. Die Temp. der Schmelze steigt dabei sehr bald auf 185 bis 195° u. wird allmählich auf 230—235° gesteigert u. 30 Min. dabei gehalten. Das gereinigte Prod. hat den F. 88,5—89,5°. (A. P. 2 455 703 vom 17/9. 1946, ausg. 7/12. 1948.)  
M. F. MÜLLER. H 2260

\* John P. Hatton und Richard May, *Reinigung von Anthracen*. Rohes Anthracen (I), das Carbazol enthält, kann durch doppelte Umkrist. aus Cyclohexylamin (II) gereinigt werden. Man verrührt 300 I in 560 II 30 Min. bei 99—104°, kühlt auf 30° ab, filtriert die ausgeschiedenen Krist. ab u. wäscht sie mit 85 II von 20°. Der Filterkuchen wird dann nochmals mit 555 II von 122° angerührt, auf 20° abgekühlt u. 3-mal mit 64 II von 20° gewaschen. Man erhält dabei 87,5% des Ausgangsprod. mit einem Geh. von 96,6% reinem I u. 0,6% Carbazol, bei Verwendung von Pyridin oder Furfurol an Stelle von II zum Umkrist. erhält man I mit einem Geh. von 2,2—2,6, bzw. 2,4—6,3% Carbazol. (E. P. 611 554, ausg. 1/11. 1948.)  
KALIX. H 2800

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Frank Kerr Signaigo, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von monomerem Dithioglycid (Mercaptomethyläthylensulfid)*, einer farblosen Fl. mit Kp.<sub>5,5</sub> 36° u. Kp.<sub>30</sub> 77°, erhältlich durch Dehydratation von 1,2-Dithioglycerin bei entsprechender Temp. gemäß der Gleichung: HSCH<sub>2</sub>-CHSH-CH<sub>2</sub>OH  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-SH + H<sub>2</sub>O. Es dient infolge seiner Thiolgruppe u. des Äthyl-

sulfidringes als Zwischenprod. bei zahlreichen chem. Synthesen. (A. P. 2 436 233 vom 16/8. 1943, ausg. 17/2. 1948.)  
PROBST. H 3030

\* Jan M. Heilbron und Ewart R. H. Jones, *Herstellung von 2,5-Dimethylfuran und Acetonylacetone*. 104 g 3-Hexen-5-in-2-ol (I) geben mit 2 g HgSO<sub>4</sub> u. 400 cm<sup>3</sup> 0,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Dampfdest. 46 g 2,5-Dimethylfuran (II). — Aus 200 g I u. 15 g HgCl<sub>2</sub> in 600 cm<sup>3</sup> W. + 560 cm<sup>3</sup> A. entsteht bei langsamer Dest. ebenfalls II (114 g). — 330 g I in 800 cm<sup>3</sup> Methanol von 50—55° geben mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Methanol u. einem HgO-BF<sub>3</sub>-Katalysator gleichfalls II (90 g). — Für die Herst. von Acetonylacetone (III) werden ebenfalls 3 Meth. angegeben: 107 g I u. 2,5 g HgSO<sub>4</sub> liefern bei Erhitzung mit 400 cm<sup>3</sup> 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach 4½ Stdn. 72 g III. — Weiterhin führt Erhitzung mit 400 cm<sup>3</sup> 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 400 cm<sup>3</sup> 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre nach 30 Min. zu 67 g III. — 5 g unreines III erhält man durch 3std. Erhitzen von 10 g I mit 40 cm<sup>3</sup> 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (E. P. 611 072, ausg. 25/10. 1948.)  
KALIX. H 3061

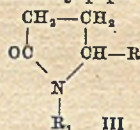
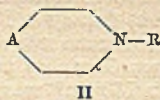
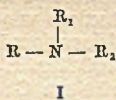
\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: David G. Jones, *Tetrahydrofurane* können durch Hydrierung der entsprechenden 2,3-Dihydrofurane entweder in Lsg. bei 20—130° oder in der Gasphase bei 100—250° bei n. oder erhöhtem Druck mit Metallkatalysatoren aus der 8. Gruppe des period. Syst. (Pt., Ni u. Co in verschied. Form) erhalten werden. Die verwendeten Lösungsm. müssen gesätt. Verb. wie aliph. Alkohole, Dioxan usw. sein. Man rührt z. B. 25 cm<sup>3</sup> Dimethoxy-2,5-dihydrofuran, 100 Methanol u. 1 g RANEY-Ni bei 20° u. n. Druck in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre, bis die berechnete Menge H<sub>2</sub> absorbiert ist. Dann wird der Katalysator abgetrennt u. das Tetrahydroderiv. durch Fraktionierung gewonnen. In der gleichen Weise können 2,5-Dimethoxy-2-methyldihydrofuran u. 2,5-Dimethoxydihydrofuroate in die entsprechenden Tetrahydroderiv. umgewandelt werden. (E. P. 610 876, ausg. 21/10. 1948.)  
KALIX. H 3061

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: John G. M. Bremner und David G. Jones, Norton-on-Tees, England, *Reinigen von Tetrahydrofurfurylalkohol*, welcher als Verunreinigungen Furfurol u. Furfurylalkohol enthält, durch Zusatz einer sauren Substanz, z. B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p-Toluolsulfonsäure, AlCl<sub>3</sub> u. BF<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, u. mehrstd. Kochen damit. — Tetrahydrofurfurylalkohol, welcher 0,3 (Gew.-%) Furfurol u. 10 Furfurylalkohol enthält, wird nach Zusatz von 2 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure 6 Stdn. bei 130° unter Rückfluß erhitzt. Durch anschließende Dest. wird ein Tetrahydrofurfurylalkohol erhalten, welcher 0,066 (Gew.-%) Furfurol u. weniger als 2 Furfurylalkohol enthält. (A. P. 2 455 159 vom 3/2. 1947, ausg. 30/11. 1948. E. Prior. 27/2. 1946.)  
M. F. MÜLLER. H 3061

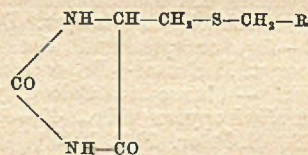
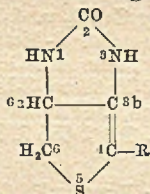
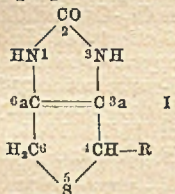
Monsanto Chemical Co., übert. von: Ferdinand B. Zienty, St. Louis, Mo., V. St. A., *Stabilisieren von 2-Thenylchlorid* durch Zusatz von geringen Mengen einesamins von der allg. Formel I, worin R = H, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest ist. R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind Alkylreste mit wenigstens 8 C-Atomen oder Cycloalkylreste mit wenigstens 5 C-Atomen oder Aralkylreste allgemein. Solche Verb. sind z. B. Dicyclohexylamin, ein Gemisch von N-Alkyl-N-benzylcyclohexylaminen, in welchen der Alkylrest 8—18 C-Atome enthält, ferner ein Gemisch von N-Alkyl-dicyclohexylaminen, deren Alkylrest 8—18 C-Atome enthält, ein Gemisch von N-Alkyldibenzylaminen mit einem Alkylrest



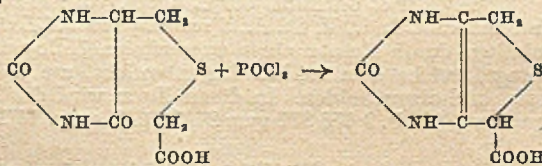
von 8—18 C-Atomen. Genannt sind z. B. N-Methyldicyclohexylamin, N-Methyl-dibenzylamin, Dibenzylamin, Didodecylamin, N-Methyldioctylamin, N-(2-Äthylhexyl)-dicyclopentylamin, N-Methyl-dicyclopentylamin, N-(2-Äthylhexyl)-dicyclohexylamin, N-(2-Äthylhexyl)-dibenzylamin, N-Methyl-dinaphthylmethylamin u. Di-(cyclohexyl-cyclohexyl)-amin. — Weitere geeignete Zusatzmittel sind Morpholinyl- u. Piperidyl-verb. von der allg. Formel II, worin A = O oder CH<sub>2</sub> ist u. R ein Alkylrest mit wenigstens 12 C-Atomen oder ein Cycloalkylrest mit wenigstens 5 C-Atomen oder ein Aralkylrest ist. Solche Verb. sind z. B. N-Cyclohexylmorpholin, N-Cyclohexylpiperidin, N-Benzylmorpholin, N-Benzylpiperidin, N-Dodecylpiperidin, N-Dodecylmorpholin, N-Cyclopentylmorpholin, N-Cyclopentylpiperidin, N-Naphthylmorpholin, N-Naphthylpiperidin, N-Cyclohexyl-cyclohexylmorpholin u. N-Cyclohexylcyclohexylpiperidin, N-Octadecylmorpholin, N-Octadecylpiperidin, N-Dodecyl- $\alpha$ -dimethylpiperidin u. N-Cyclohexyl- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -dimethylpiperidin. — Eine weitere Gruppe von Zusatzmitteln entspricht der allg. Formel III, worin R = H oder ein Alkylrest mit 1—3 C-Atomen sein kann, R<sub>1</sub> ein Alkylrest mit wenigstens 12 C-Atomen oder ein Cycloalkylrest mit wenigstens 5 C-Atomen oder ein beliebiger Aralkylrest. Solche Verb. sind z. B. 1-Dodecyl-2-pyrrolidon, 1-Dodecyl-2-methyl-5-pyrrolidon, 1-Benzyl-2-pyrrolidon, 1-Cyclohexyl-2-pyrrolidon, 1-Naphthyl-2-pyrrolidon, 1-Heptadecyl-2-pyrrolidon, 1-Cyclohexyl-2-propyl-5-pyrrolidon, 1-Benzyl-2-äthyl-5-pyrrolidon, 1-Cyclohexylcyclohexyl-2-methyl-5-pyrrolidon, 1-Heptadecyl-2-methyl-5-pyrrolidon, 1-Dodecyl-2-isopropyl-5-pyrrolidon. — Die Zusatzmittel werden in Mengen von 0,5—15%, bes. von 1—2 Gew.-% angewandt. (A. PP. 2 457 079, 2 457 080 u. 2 457 081 vom 18/10. 1946, ausg. 21/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 3071



Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Albert Businger, Basel, Schweiz, Herstellung bicyclischer Schwefelverbindungen der Formeln I u. II durch Behandlung von Thioäthern des 5-Mercaptomethylhydantoinis (Formel III) mit einem Dehydrierungskatalysator (POCl<sub>3</sub>). In den Formeln I u. II bedeutet R (in 4-Stellung) z. B. —COOH, —CN, —CO-alkyl, —CO-substituiertes Alkyl (—CO-carboxalkyl), —C=C-alkyl u. —C=C-substituiertes Alkyl. Die Thioäther des 5-Mercaptomethylhydantoinis erhält man aus  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -aminopropionsäure oder aus  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -ureidopropionsäure durch Verätherung der Mercaptogruppe mit  $\omega$ -Halogenverb.,



Umwandlung der Amino- in die Ureidogruppe u. Schließung des Hydantoinringes zwischen der Ureidogruppe einerseits u. der Carboxylgruppe andererseits. Man erhitzt z. B. 1 (Gew.-Teil) Carboxymethylthioäther des 5-Mercaptomethylhydantoinis (aus  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -ureidopropionsäure u. Chloressigsäure) u. 7 POCl<sub>3</sub> 2 Stdn. auf dem Dampfbad, wobei überschüssiges POCl<sub>3</sub> verdampft. Der Rückstand wird zur Entfernung gebildeter Phosphorsäure zweimal aus 7 Teilen W, unter Beigabe von etwas Holzkohle umkristallisiert. Platten mit F. 202—204°. Die Rk. geht nach der obigen Gleichung vor sich. (A. P. 2 436 851 vom 10/4. 1944, ausg. 2/3. 1948. Schwz. Prior. 6/5. 1943.)



\* Merck & Co., Inc., übert. von: Harold R. Snyder, Eugene E. Howe und Arthur I. Zambito, Zwischenprodukte zur Herstellung von Tryptophan.  $\alpha$ -Acylamino- $\alpha$ -carboxy- $\beta$ -3-indolylpropionsäureäthylester erhält man durch Kondensation eines Indolderivats, das eine RR'NCH<sub>2</sub>-Gruppe in der 3-Stellung enthält (R u. R' bedeuten Alkyl, Aryl oder Aralkylgruppen oder stellen Teile eines heterocycl. Ringes dar), mit einem (acylamino) malonsäurem Äthylester in Ggw. eines bas. Katalysators. (E. P. 599 047, ausg. 3/3. 1948.)

Roick. H 3081

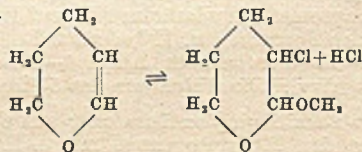
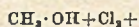


Reilly Tar & Chemical Corp., übert. von: Francis E. Cislak und Arthur L. Kranzfelder, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Synthese von Carbazol aus o-Aminodiphenyl* durch *katalyt. Oxydation* mit einem schwach oxydierenden Gas, z. B. CO<sub>2</sub>, unter Verwendung eines Oxyds von Metallen der A-Untergruppen der 5. u. 6. Gruppe des period. Syst. als Katalysator, z. B. W- oder V-Oxyd, bei 450–800°. — o-Aminodiphenyl wird in Dampfform mit der 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>–4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Gew.-Menge CO<sub>2</sub> gemischt u. bei 600° über einen WO<sub>3</sub>-Katalysator geleitet. Dabei entsteht Carbazol. (A. P. 2 456 378 vom 4/12. 1943, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 3081

\* American Cyanamid Co., übert. von Erwin Kuh und Warren B. Neier, 2-Amino-thiazol wird durch Behandlung von 2-Aminothiazol·HCl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25–105° gereinigt. (Can. P. 451 028, ausg. 7/9. 1948.) KALIX. H 3142

\* Chinoin Gyogyszer és Vegyészeti Termékek Gyara R. T. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), *Herstellung von disubstituierten Tetrazolen*. Das Verf. des Ung. P. 114061 wird dahingehend modifiziert, daß cycl. Ketoxime wie Cyclohexanonoxim (I), p- oder o-Methyl-I oder Cyclopentanonoxime mit Azidosulfonsäure oder ihren Salzen in Ggw. der 2,5–3,5-fachen Menge ihres Gewichtes an 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt werden. Man suspendiert z. B. 41 g NaN<sub>3</sub> in 150 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Chlf., verrührt darin unter starker Kühlung 150 g 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 71 g ClSO<sub>3</sub>H, erhöht die Temp. langsam auf 30° u. tropft eine Lsg. von 56 g I in 56 cm<sup>3</sup> Chlf. zu, wobei die Temp. auf 35–40° erhöht u. 30–40 Min. gehalten wird. Dann gießt man das Reaktionsgemisch auf Eis, entfernt Chlf. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dampft die wss. Lsg. zur Trockne ein u. extrahiert das Tetrazol aus dem Rückstand mit A., worauf es in der üblichen Weise gereinigt wird. (Ung. P. 134 391, ausg. 3/5. 1948.) KALIX. H 3184

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: David G. Jones und John G. Mackay Bremner, Norton-on-Tees, England, *Herstellung von halogenierten Tetrahydro-pyranverbindungen* aus 2,3-Dihydro-pyran, Methyl-dihydro-pyran, Chlordihydro-pyran u. 2,3-Dihydro-pyran-5-carbonsäure durch Behandlung mit Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> u. mit



einer Verb. der allg. Formel R·OH, worin R ein Alkyl-, Aryl-, Furfuryl- oder Tetrahydrofurfurylrest ist, in Ggw. einer bas. Verb., welche dem frei werdenden Halogenwasserstoff neutralisiert. — 16,8 (g) Dihydro-pyran werden in 280 cm<sup>3</sup>

Methanol gelöst, u. unter Rühren werden 40 g CaCO<sub>3</sub> u. 4,5 Liter Cl<sub>2</sub>-Gas bei Temp. unter 10° allmählich eingebracht. Dabei entsteht 2-Methoxy-3-chlortetrahydro-pyran (Kp.<sub>2</sub> 38–40°) entsprechend der Formel. Aus 2,3-Dihydro-pyran-5-carbonsäure-methylester u. Methanol + Br<sub>2</sub> entsteht das 2-Methoxy-3-brom-3-carbomethoxy-tetrahydro-pyran, — ebenso aus Chlordihydro-pyran, Methanol u. Cl<sub>2</sub> das 2-Methoxy-3,3-dichlortetrahydro-pyran (Kp.<sub>2</sub> 40–42°). (A. P. 2 455 776 vom 11/7. 1946, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 11/7. 1945.) M. F. MÜLLER. H 3211

Reilly Tar & Chemical Corp., übert. von: Francis E. Cislak und Merritt M. Otto, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Trennung von 2,4-Lutidin und 2,5-Lutidin* aus ihren Gemischen durch Zusatz eines wasserfreien Halogenwasserstoffes, z. B. HCl, in einer Menge, welche dem 2,4-Lutidin entspricht, um dieses als festes wasserfreies Hydrohalogenid abzuschneiden. In dieser Form wird das Festprod. von dem fl. 2,5-Lutidin getrennt. (A. P. 2 456 377 vom 27/5. 1943, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 3231

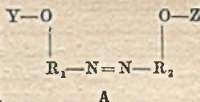
## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

\* I.R. Geigy Akt.-Ges., *Chromierbare Azofarbstoffe*. Diazotierte 4-Chlor- (oder 3,4-Dichlor-)5-nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure wird mit 5,8-Dichlor-1-naphthol gekuppelt. Die Kupplungsprodd. sind in fester Form dunkelblau, in W. violett, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün löslich. Sie eignen sich bes. gut zu Chromfärbungen u. geben dabei waschechte blaue u. blaugüne Färbungen auf Wolle. (E. P. 610 857, ausg. 21/10. 1948.) KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe* durch Behandlung von o,o'-Dioxy-monoazofarbstoffen, die nur eine Sulfonsäuregruppe enthalten, mit organ. Acylierungsmitteln. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Dioxy-monoazofarbstoffe sollen mindestens einmal den Rest einer für die Herst. von Monoazofarbstoffen üblichen Komponente der Bzl.-Reihe aufweisen. Es wird z. B. die Diazoverb. eines o-Aminooxybenzols oder o-Aminooxynaphthalins mit einer in o-Stellung zur OH-Gruppe kuppelnden Verb. vereinigt u. dafür gesorgt, daß eine der beiden



Komponenten einen Sulfonsäurerest trägt. — Als Kupplungskomponenten eignen sich sowohl die infolge der Anwesenheit einer phenol. OH-Gruppe als auch die auf Grund einer reaktionsfähigen Methylengruppe kuppelnden Verbb., also z. B. 1-Oxy-4-methylbenzol, 5-Chlor-8-oxychinolin, Acetessigsäurearylide, 5-Chlor-1-oxynaphthalin, 2-Oxy-7-methoxynaphthalin, 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäurediäthylamid, 1-Oxynaphthalin-4-oder-5-sulfonsäure, 1-Oxynaphthalin-3-sulfo-N-methylamid-8-sulfonsäure, 3-Methyl-5-pyrazolon, 1-(3'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. a. m. Die Acylierungsmittel (Chloride u. Anhydride von Carbonsäuren) sollen keine löslichmachenden Gruppen oder in solche Gruppen überführbaren Reste enthalten. Sie können in solchen Mengen angewendet werden, daß nur eine oder alle beiden OH-Gruppen acyliert werden. Ist die Kupplungskomponente ein 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, so wird die in 5-Stellung des Pyrazolons befindliche, enolisierbare Ketogruppe im

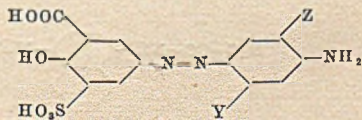


allg. nicht verestert. Die neuen Farbstoffe entsprechen der generellen Formel A, in der die Gruppen -O-Y u. -O-Z in je einer Nachbarstellung zur Gruppe -N=N- stehen, R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> organ. Reste, Y einen Acylrest u. Z Wasserstoff oder auch einen Acylrest bedeuten u. R<sub>1</sub>-N=N-R<sub>2</sub> nur eine Sulfonsäuregruppe enthalten darf. Bes. wertvoll sind Verbb., in denen R<sub>1</sub> einen Bzl.- oder Naphthalinrest, R<sub>2</sub> den Rest der Kupplungskomponente, Y einen von löslichmachenden Gruppen freien Carbonsäurerest u. Z ebenfalls einen solchen Rest oder H darstellen. — Die Farbstoffe werden bes. zur Färbung von *Seide*, *Leder* u. *Wolle* (B) nach dem Metachromierungsverf. verwendet, wobei die Komplexbldg. auf der Faser unter Abspaltung der Acylreste vor sich geht. — Z. B. rührt man bei n. Temp. tropfenweise 12,6 (Teile) *Benzoylchlorid* in 280 wasserfreies Pyridin ein, gibt 40 trockenen pulverförmigen *Farbstoff 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (I) → 1-Oxynaphthalin zu, hält das Gemisch 2 Stdn. bei 40–45°, dest. im Vakuum die Hauptmenge Pyridin ab, rührt den Rückstand in 400 W., isoliert den *Farbstoffester* nach Zugabe von 20–40 NaCl u. trocknet ihn im Vakuum. Dunkles, wasserlöst. Pulver, das B bei Chromierung in blauen Tönen färbt. — Weitere Beispiele, z. B. für die Veresterung des *Farbstoffes 4-Nitro-2-amino-1-oxylbenzol-6-sulfonsäure* → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) mit *p-Nitrobenzoylchlorid*. Orangefarbene Töne auf V. — I → II; Veresterung mit *Butyrylchlorid*, lebhaft bläulichrot auf B; usw. (F. P. 940 852 vom 25/2. 1947, ausg. 27/12. 1948. Schwz. Prior. 27/2. 1946 u. 24/1. 1947.) DONLE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: H. Siebenbürger), *Herstellung von kupferhaltigen Azofarbstoffen*. Disazofarbstoffe, die durch Kupplung von 1 Mol tetrazotiertem 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl mit 1 Mol 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure u. 1 Mol einer beliebigen Oxynaphthalinsulfonsäure erhalten wurden, werden mit amoniakal. Cu-Lsgg. erwärmt. Man erhält lichtechte violette Töne. Das Erhitzen wird vorteilhaft bei ca. 50/100°, ja teilweise auch über 100°, vorgenommen. — Beispiele. (Schwed. P. 123 291 vom 19/12. 1946, ausg. 16/11. 1948. Schwz. Prior. 21/12. 1945.)

J. SCHMIDT. 7055

Sandoz Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von Disazofarbstoffen* durch Kondensation von 1 Mol COCl<sub>2</sub> mit 2 Moll. eines Aminoazofarbstoffes der nebenst., allg. Formel, in der Z Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe u. Y Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkoxy-

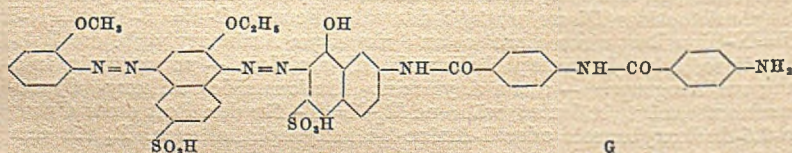
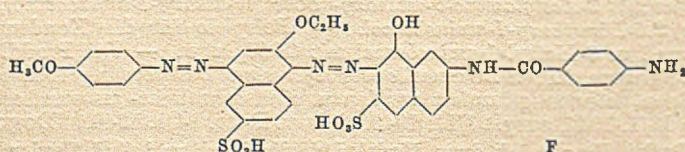
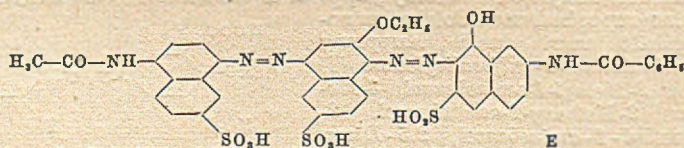
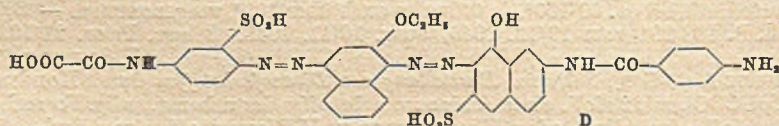
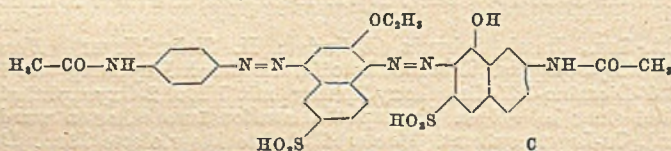
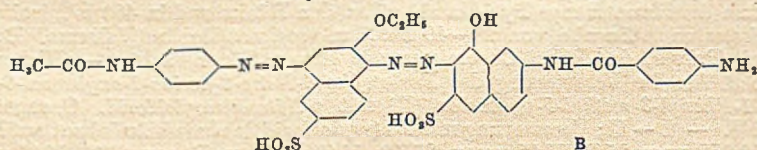
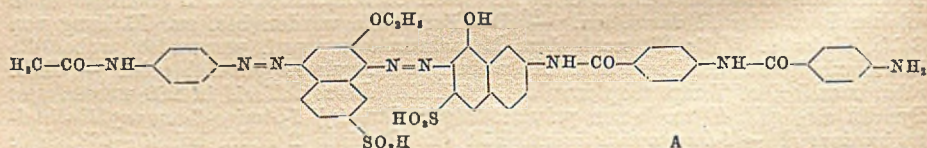


oder Acylaminogruppe bedeuten. Solche Aminoazofarbstoffe erhält man durch Kupplung diazotierter 4-Amino-6-sulfosalicylsäure (I) mit 3- oder 2-Methyl-1-aminobenzol, 3-Methoxy- oder 2-Methoxy-1-aminobenzol, 2-Methoxy-5-methyl-1-aminobenzol, 2,5-Dimethyl-1-aminobenzol, 3-Acetylamino-6-methoxy- oder 6-äthoxy-1-aminobenzol, 3-Acetyl-amino- oder 2,5-Dimethoxy-1-aminobenzol. — Beispiele für die Kondensation des *Farbstoffes* aus I u. 3-Methyl-1-aminobenzol mit COCl<sub>2</sub>, usw. — Die Prodd. enthalten eine Harnstoffgruppe, färben *Baumwolle* oder *regenerierte Cellulose* in gelben bis orangefarbenen Tönen, können gekupfert werden u. sind sehr licht- u. waschecht. (F. P. 939 702 vom 13/1. 1947, ausg. 23/11. 1948. Schwz. Prior. 14/1. 1946.) DONLE. 7055

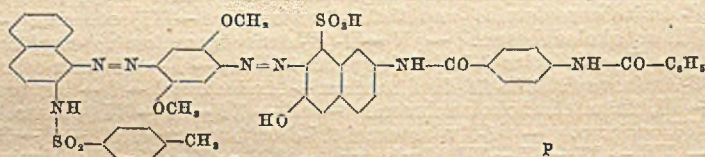
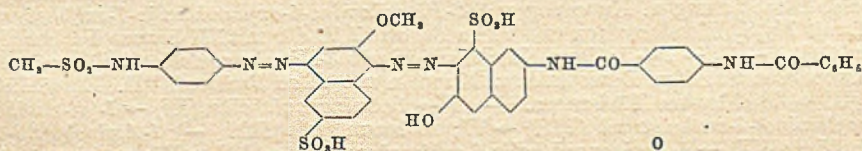
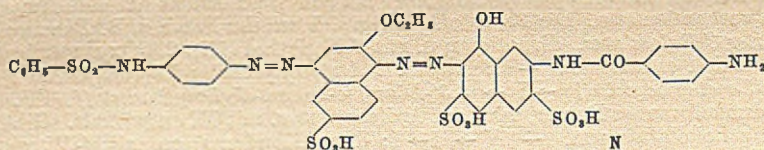
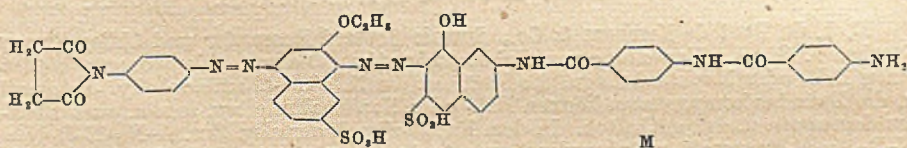
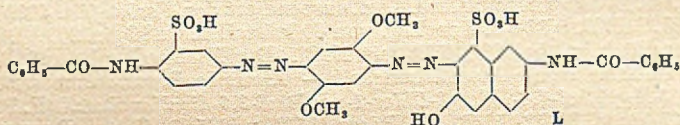
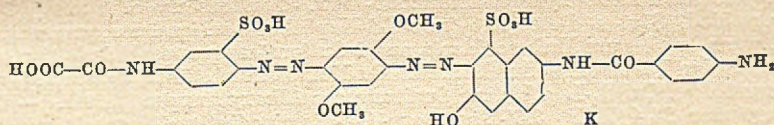
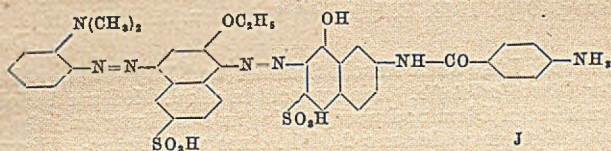
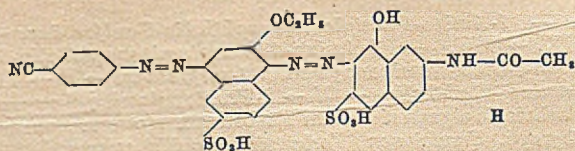
Kodak-Pathé, Frankreich, bzw. Kodak Ltd., England, und G. J. Taylor, V. St. A., *Herstellung substantiver Disazofarbstoffe* der allg. Formel R-N=N-R<sub>1</sub>-N=N-R<sub>2</sub>, in der R-N=N- den Rest einer diazotierten einkernigen Aminoarylverb. der Bzl.-Reihe oder einer diazotierten Aminonaphthalinverb., die am Kern — vorzugsweise in o- oder p-Stellung zur Azogruppe — einen Acylamino-, Sulfonamido-, Alkoxy-, Cyano- oder Dialkylaminorest trägt, bedeutet, während R<sub>1</sub>-N=N- für den Rest eines diazotierten 1-Amino-2,5-dialkoxybenzols oder 1-Amino-2-alkoxynaphthalins u. R<sub>2</sub> für den Rest



einer 2-Acylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (bes. 2-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure), einer 2-Acylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (bes. 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) oder einer 2-Acylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure (bes. 2-Benzoylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure) stehen. R u./oder R<sub>1</sub> sollen eine Sulfonsäuregruppe enthalten. Zahlreiche Ausgangsstoffe sind genannt. — Z. B. diazotiert man 37,5 g *p*-Aminoacetanilid (I) mit NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von HCl u. kuppelt mit 66,8 g 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-7-sulfonsäure (V). Weitere Diazotierung u. Kupplung mit 120 g 2-(4'-Amino-4'-benzamidobenzamido)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure führt zu Farbstoff A. — I → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure (II) → 2-(4'-Aminobenzamido)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (III). Farbstoff B. — I → II → 2-Acetamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Farbstoff C. — 1-Amino-4-oxalylaminobenzol-2-sulfonsäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin → III. Farbstoff D. — 1-Amino-4-acetaminonaphthalin-7-sulfonsäure → II → 2-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (VI). Farbstoff E. — *p*-Anisidin → II → 2-(4'-Aminobenzoylamino)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (IV). Farbstoff F. — *o*-Anisidin → II → 2-[(4'-Aminobenzoyl)-4'-aminobenzoylamino]-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Farbstoff G. — *p*-Aminobenzonitril → II → 2-Acetylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (VII). Farbstoff H. — *o*-Dimethylaminoanilin → II → IV. Farbstoff J. — In analoger Weise die Farbstoffe K, L, M, N, O, P. — Ferner folgende Prodd.: *m*-Aminoacetanilid → II







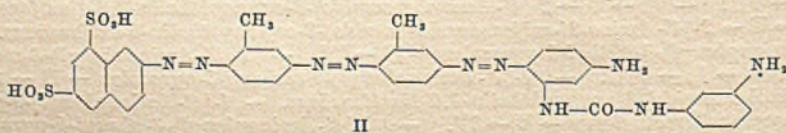
→ IV. — *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)-*p*-phenyldiamin → II → IV. — 2-Acetamino-5-aminobenzolsulfonsäure → II → IV. — 2-Acetamino-5-aminobenzolsulfonsäuremethylamid → II → 2-Acetamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (X). — *N*-(*p*-Aminophenyl)-phthalimid → II → 2-Acetamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure. — I → V → 2-(4'-Acetaminobenzamido)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (VIII). — I → V → VI. — I → V → VII. — I → V → 2-(4'-Aminobenzamido)-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. — I → V → 2-(4'-Amino-2'-sulfonsäurebenzamido)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. — 1-(4'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon → II → IV. — 1-(3'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon → II → VIII. — 1-(4'-Aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon → II → 2-(4'-Acetaminobenzamido)-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. — 1-(4'-Aminophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester → V → IV. — 1-(4'-Aminophenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon → V → 2-Benzoylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure. — 1-Amino-4-acetylamino-naph-



thalin → II → IV. — 1-Amino-4-acetylaminonaphthalin-6-sulfonsäure → 1-Amino-2.5-dimethoxybenzol (IX) → VIII. — 1-Amino-4-benzoylaminonaphthalin-6-sulfonsäure → IX → X. — 1-Amino-4-benzoylaminonaphthalin-7-sulfonsäure → V → VI. — 1-Amino-2-(p-toluolsulfonylamino)-naphthalin → V → 2-Propionylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure. — Die Farbstoffe eignen sich zum Färben von Wolle u. Baumwolle u. werden vor allem in *photograph. Emulsionen (Farbenphotographie)* verwendet. (F. P. 938 576 vom 26/8. 1946, ausg. 19/10. 1948. E. Prior. 19/8. 1941 u. A. Priorr. 15/8. 1942 u. 2/12. 1944.) DONLE. 7055

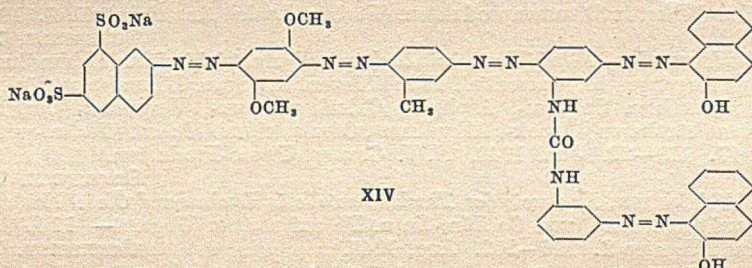
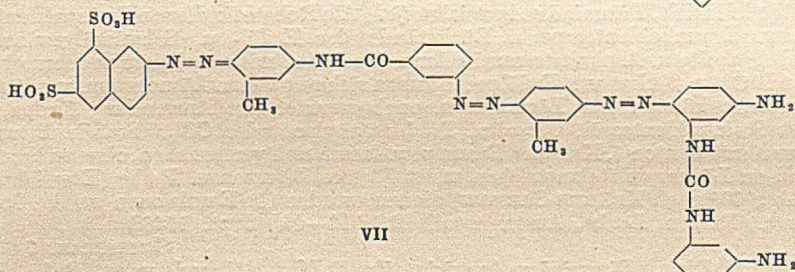
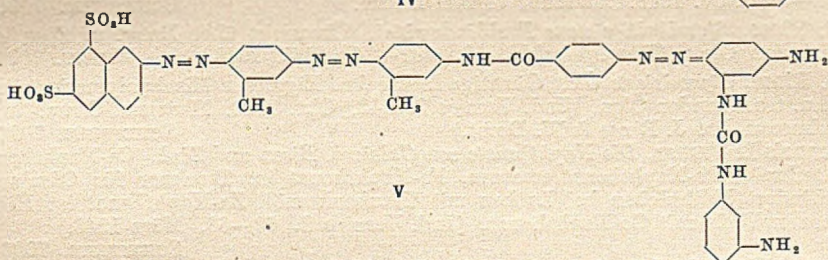
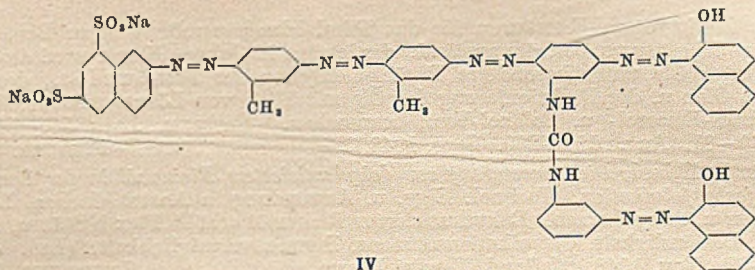
Clayton Aniline Co. Ltd., Jack Arnold Schedler und Roy Whalley, England, *Herstellung gekupfelter Disazofarbstoffe*. Man kuppelt in alkal. Medium 1 Mol. eines nicht sulfonierten, tetrazotierten Diaminodiphenyls, das in o-Stellung zu jeder Diazogruppe eine Alkoxygruppe trägt, entweder mit 2 Moll. einer von Amino-, Alkoxy- oder Carboxylgruppen freien Monooxynaphthalinmono- bzw. -disulfonsäure oder mit je 1 Mol. zweier verschied. Säuren dieser Art (wobei 2-Naphthol-6-sulfonsäure ausgeschlossen sein soll, wenn es sich um Farbstoffe mit nur 2 Sulfonsäuregruppen handelt) u. führt den entstehenden Farbstoff dadurch in eine Cu-Komplexverb. über, daß man ihn mit einer ammoniakal. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. bis zur Spaltung der Alkoxygruppen erhitzt. — Z. B. tetrazotiert man 24,4 (Teile) 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodiphenyl, kuppelt mit 60 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure in sodaalkal. Lsg., suspendiert den Farbstoff in 4000 warmem W., gibt 88 NH<sub>4</sub>OH (D. 0,88) u. eine Lsg. von 60 kristallin. CuSO<sub>4</sub> in 200 W. zu, rührt 22 Std. unter Rückfluß bei 80°, fällt mit NaCl. Der Farbstoff gibt auf *Baumwolle* leuchtend rötlichblaue, lichtechte Färbungen. — Ähnliche Resultate mit 2-Naphthol-4-sulfonsäure, 1-Naphthol-4,8- oder 8-Chlor-1-naphthol-3,6-disulfonsäure. (F. P. 940 689 vom 14/2. 1947, ausg. 20/12. 1948. E. Priorr. 15/2. u. 1/5. 1946.) DONLE. 7055

E. I. du Pont de Nemours & Co., Swanie Siguard Rossander und Chiles Emory Sparks, V. St. A., *Herstellung von Trisazofarbstoffen*. Die erste Komponente besitzt einen Bzl.- oder Naphthalinkern, die letzte ist ein N.N'-Di-(3-aminophenyl)-harnstoff u. die Zwischenkomponenten können Bzl.- oder Naphthalinderivv. sein u. auch Benzamidogruppen u. dgl. enthalten. In dem Farbstoffmol. der allg. Zus. A-N=N-B-N=N-B-N=N-N-Harnstoff-m-phenylendiamin müssen mindestens 2 löslichmachende Gruppen vorhanden sein. Die Farbstoffe lassen sich auf der Faser, z. B. *Baumwolle (A)*, regenerierter *Cellulose usw.*, diazotieren u. mit β-Naphthol (III), 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden u. dgl. entwickeln. — Beispiele: 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure (V) → 1-Amino-3-methylbenzol (I) → 3,3'-Diamino-symm.-diphenylharnstoff (VI). Farbstoff II, dunkelbraunes Pulver, wird auf A diazotiert u. mit III entwickelt. Gibt Farbstoff IV, schokoladebraun. — V → I → I; dann Kondensation mit 4-Nitrobenzoylchlorid, Diazotierung u. Kupplung mit 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, Red. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Kondensation mit VI zu Farbstoff V, der mit III braune Färbungen entwickelt. — V → I → I; dann Kondensation mit 3-Nitrobenzoylchlorid, Diazotieren u. Kuppeln mit I, dann Diazotieren u. Kuppeln mit VI zu Farbstoff VII. Entwickelt mit III gelblichbraune Färbungen. — V → 1-Aminonaphthalin (XI) → 1-(4'-Aminobenzoylamino)-3-methylbenzol (VIII) → VI; rotbraun (mit III). — 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure (IX) → 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure (X) → VIII → VI; rotbraun. — V → I → 1-(4'-Aminobenzoylamino)-naphthalin-6-sulfonsäure → VI, rotbraun. — IX → VIII → X → VI, schokoladebraun. — V → 1-(4'-Aminobenzoylamino)-naphthalin → I → VI, braun. — V → 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol (XIII) → I → VI, blau-schokoladebraun. — 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure → Aminobenzol → I → VI, braun. — V → I → X → VI, bläulichschokoladebraun. — V → XI → X → VI, ebenso. — V → X → X → VI, ebenso. — 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure (XII) → I → X → VI, blaubraun. — XII → XI → X → VI, blaubraun. — XII → X → X → VI, blaubraun. — 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure → X → I → VI, schokoladebraun. — V → XIII → I → VI, braune Töne mit Phenylmethylpyrazolon bzw. m-Tolylendiamin bzw. Acetessigsäureanilid. — Analog wird der Farbstoff [V → I → I → VI] entwickelt. — Die Farbstoffe können auch außerhalb der Faser entwickelt werden, z. B. mit III, u. liefern wertvolle Pigmente, z. B. der Zus. IV oder XIV.



II





(F. P. 939 796 vom 17/1. 1947, ausg. 24/11. 1948. A. Priorr. 13/7. u. 24/12. 1940.)  
DONLE. 7055

R. M. Evans, *An Introduction to Color*. New York: John Wiley & Sons. 1948. (340 S. m. 305 Abb. u. farb. Bld.) § 6,—.

### XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Giovanni Salomone, *Aluminiumbronzefarben*. Verlust der Schwimmfähigkeit von Al-Pulver wird verzögert durch kurze Vorbehandlung mit Na-Chromatlösung. (Ind. Vernice 2. 125—27. Mai 1948.) SCHEFFELE. 7092

Orlando Orlandi, *Druckfarben*. Chem. u. physikal. Anforderungen an Druckfarben. (Ind. Vernice 2. 257—58. Okt. 1948. Mailand, Isca-Beit, Italiana Colori Soc.) SCHEFFELE. 7092

J. Rinse, *Neue Entwicklungen auf dem Anstrichmittelgebiet*. Übersicht über Herst. u. Eigg. von Grundstoffen für Anstriche. Bes. erwähnt sind Ricinenöl, Phthalatharze, Vinyl-, Acryl- u. Styrolpolymerisate sowie Titanpigmente. (Chem. Weekbl. 44. 162 bis 163. 20/3. 1948.) WESLY. 7096

J. D. v. Mikusch, *Neues auf dem Gebiet der trocknenden Öle*. Besprechung der Herst. von Ricinenöl u. isomerisierten Ölen u. der Bedeutung der mehrfach ungesätt.



bzw. der konjugierten Fettsäuren für das Filmbildungsvermögen unter Berücksichtigung des Schrifttums, bes. des ausländ., der letzten 12 Jahre. Ferner wird die Herst. fraktionierter Öle unter besonderer Berücksichtigung der Fettsäuredest., der Mol.-Dest. von Ölen u. der Fraktionierung der Öle mit Hilfe von Lösungsm., z. B. nach dem Tekaol-Emersol- u. Solexol-Verf. besprochen. (Farbe u. Lack 54. 140—45. Juli. 180—81. Aug. 197—200. Sept. 1948.) FIEDLER. 7096

Paolo Lodigiani, *Die Anwendung von dehydratisiertem Ricinusöl in der Lack- und Anstrichfarbenfabrikation*. Technol. Eigg. u. Anwendung in Anstrichfarben, Lacken, Lackfarben u. Alkydharzen. Dehydratisiertes Ricinusöl erhöht Flexibilität u. Elastizität, W.-Beständigkeit, Chemikalienresistenz, Pigmentverträglichkeit. (Ind. Vernice 2. 264—69. Nov. 1948. Mailand, Vernici Blume.) SCHEIFELE. 7096

J. Rinse, *Styrolhaltige neue Farbbindemittel*. Übersicht über Entw. u. Eigg. der styrolisierten Öle. (Chem. Weekbl. 44. 482—84. 21/8. 1948.) WESLY. 7096

J. Rinse, *Styrolisierte Öle*. Günstige lacktechn. Eigg. der Mischpolymerisate aus Styrol u. trocknenden Ölen. (Ind. Vernice 2. 242. Okt. 1948. Haarlem, Chem.-Tech. Adviesbureau Dr. J. Rinse & W. Dorst.) SCHEIFELE. 7096

Francis L. Turner, *Die Naphthenate von Calcium, Eisen und Zink*. Ca-Naphthenat kann teilweise Pb-Naphthenat ersetzen, Fe-Naphthenat ist Trockner für Ofenlacke u. verhindert Nachkleben bei Lacken mit Traubenkernöl, Zn-Naphthenat ist Hilfstrockner in Verb. mit Co-Naphthenat. (Ind. Vernice 2. 60—63. März 1948.) SCHEIFELE. 7096

Anton W. Rick, *Bituminöse Anstrichstoffe*. Als Rohstoffe dienen Steinkohlenteerpech bzw. Braunkohlenteerpech, Rückstände der Erdöl- u. Schmierölgewinnung, während Asphalte u. Asphaltite nur in Ausnahmefällen mitverarbeitet werden, ebenso trocknende Öle u. Sikkative. Erdölpeche lassen sich mit vielen Lösungsm. verdünnen, für Teerpeche können nur Lösungsm. engbegrenzter Art Anwendung finden, wie schweres Steinkohlenteeröl, Tetralin, Trichloräthylen, oder CCl<sub>4</sub>. Stabile Bitumenemulsionen mit Bentonit, Kasseler Braun usw. lassen sich verstreichen, ohne zu brechen. Während zu Lösungsmittelanstrichen meist härtere Bitumen u. Peche (Erweichungspunkt über 60° nach KRÄMER-SARNOW) dienen, werden für Emulsionen weiche Sorten bevorzugt. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2. 144—46. Sept. 1948.) SCHEIFELE. 7096

Anton W. Rick, *Bituminöse Anstrichstoffe*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Füllstoffe u. ihre Wrkg. in Bitumenprodukten. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2. 194—97. Nov. 1948.) SCHEIFELE. 7096

G. Vandermeulen, *Filmbildung bei Lacken und Anstrichfarben*. Behandlung des Verfilmungsvorganges bei wasserlösl. Filmbildnern, in organ. Lösungsm. lösl. Filmbildnern, reversiblen Spiritus-, Asphalt-, Chlorkautschuk-, Vinylharz-Filmbildnern, irreversiblen (härtbaren) Öllack-, Alkydharz-, Ofenlackfilmbildnern. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 17. 119—22. Juni 1948. N. V. Gevaert Photo-Producten.) SCHEIFELE. 7106

John V. Atkinson, *Nachweis der Trocknermetalle in Lacken und Ölen*. Nachw. von Ca u. Co auf trockenem, von Co, Mn, Zn u. Pb auf nassem Wege. — 12 Literaturzitate. (Ind. Vernice 2. 196—202. Aug. 1948.) SCHEIFELE. 7154

Fritz Feigl, *Qualitative Bestimmung der Trocknermetalle in flüssigen und pastenförmigen Sikkativen*. Tropfenmeth. zur Ermittlung von Pb, Fe, Mn, Co, Zn, Ca. (Ind. Vernice 2. 173—76. Juli 1948.) SCHEIFELE. 7154

Fritz Feigl, *Quantitative Bestimmung der Trocknermetalle in Sikkativen, Lacken und Anstrichfarben*. Methoden der quantitativen Ermittlung von Pb, Fe, Co, Zn, Mn u. Ca. (Ind. Vernice 2. 229—34. Sept. 1948.) SCHEIFELE. 7154

New Wrinkle, Inc., William A. Waldie und Harry A. Toulmin, V. St. A., *Behandlung pflanzlicher trocknender Öle*, wie Oiticicaöl usw., dad. gek., daß man sie, zweckmäßig unter Rühren, der Einw. von infraroter Strahlung aussetzt, z. B. durch eine Bestrahlungsvorr. sprudeln läßt. Dauer: ca. 9 Stunden. Erhebliche Verbesserung ihrer lackbildenden Eigg. u. Erhöhung ihrer Viscosität. — Beispiele. (F. P. 938 733 vom 31/10. 1946, ausg. 22/10. 1948. A. Prior. 15/1. 1942.) DONLE. 7097

Soc. L'Impregnation, Clichy, Frankreich, *Ölemulsionsfarbenherstellung*. Z. B. löst man 1 kg Dextrin in 1 kg W. von 90°, kühlt auf 60° ab u. läßt in dünnem Strahl eine Mischung von 1500 kg Leinöl u. 500 g Kolophonium unter dauerndem Emulgieren zulaufen. Die Emulsion ist stabil. (Schwz. P. 251 881 vom 5/2. 1946, ausg. 1/9. 1948.) KRANZ. 7107



Joseph Sankey & Sons Ltd., Bilston, Staffordshire, England, *Schutzüberzug*, bes. für Metallbleche u. dgl. 1 (Teil) eines Kunstharzes auf Phenol-Formaldehydbasis u. 2 eines Öles, wie Leinöl oder Ricinusöl, werden 40 Min. bis auf ca. 300° erwärmt, 20 Min. bei dieser Temp. gehalten u. je 0,3% Co- u. Pb-Acetat zugesetzt. Nach dem Abkühlen werden 55,2 des Prod. mit ungefähr 2,2 Ölsäure gemischt, auf 100° erwärmt, 42,6 einer heißen Ammoniaklg. unter Bldg. einer Emulsion zugegeben. Die mit dem Überzug versehenen Metallflächen werden zwecks Härtung des Mittels 2 Min. auf 220—260° erwärmt. (Schwz. P. 251 124 vom 12/9. 1945, ausg. 16/7. 1948. E. Prior. 19/9. 1944.)

KRAVZ. 7107

Aktiebolaget Hässle, Apotekare Paul Nordströms Fabriker, Hässleholm, Schweden (Erfinder: S. C. Johansson), *Lack oder Firnis*, gek. durch einen geringen Geh. an ca. 0,2—2% *Aminsatz* von *Nitrophenolen*. Als Phenole können solche mit ein oder mehreren Nitrogruppen verwendet werden. Als Aminkomponenten sind genannt: Diäthanolamin, Methylamin, Diäthylamin, Triäthanolamin, Morpholin, sowie auch NH<sub>3</sub>. Diese Zusätze werden entweder als Lsgg. zugegeben oder in den Lacken oder Firnissen dispergiert. — Korrosionsschutzmittel. (Schwed. P. 123 361 vom 21/6. 1946, ausg. 23/11. 1948.)

J. SCHMIDT. 7107

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: Burt L. Hampton, Jacksonville, Fla., V.St.A., *Polymerisieren von Kolophonium* durch Erhitzen mit  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  oder *Co-Bromür* (0,5—10, vorteilhaft 1—5%), deren Wrkg. durch geringe Mengen HCl oder HBr (0,2 bis 5%) aktiviert wird, so daß dann von den Co-Salzen nur 0,01—1% angewandt zu werden brauchen. Die Co-Halogenide kann man sich aus anderen Verbb. (Oxyd, Hydroxyd, Carbonat, Fluorid, Jodid) entwickeln lassen, gleiches kann mit den Säuren erfolgen. Man erhitzt auf 50—165°. — 500 (Teile) WW-Gummikolophonium (F. 76°, SZ. 169) erhitzt man mit  $18 CoCl_2 \cdot 6H_2O$  5 1/2 Stdn. auf 150°, gießt in Mineralspiritus, wäscht mit verd. HCl u. mit heißem W. u. entfernt das Lösungsm. mit Dampf, Endtemp. des Harzes 210°, F. 86° (RING u. BALL, SZ. 163. Den gleichen Ansatz kann man auch mit  $4,4 CoCl_2 \cdot 6H_2O$  u. 10 Benzoylchlorid 4 Stdn. auf 150° erhitzen. Das Harz hat dann F. 92° u. SZ. 164. — Man kann auch mit bis zu 1%  $SbCl_3$ ,  $SbBr_3$ ,  $SbCl_5$  u. *Sb-Pentabromid* unter Zusatz von geringen Mengen HCl oder HBr wie oben polymerisieren. Die Polymerisation erfolgt in Schmelze oder Lösung. — 400 (Teile) metallfreies K Gummikolophonium (F. 83° [RING u. BALL], SZ. 170) werden in 100 Universalspiritus gelöst, 2  $SbCl_3$  u. 2  $Cl_2$  zugegeben u. die Lsg. auf 140—150° 5 Stdn. lang erhitzt. Man verd. mit Mineralspiritus u. wäscht mit W., dampft das Lösungsm. ab. Das Harz hat F. 89,5° u. SZ. 170. Das polymere Kolophonium hat einen höheren F., höhere Viscosität in Lsg. u. ist weniger oxydierbar als das ursprüngliche Harz. (A. PP. 2 454 795 u. 2 454 796 vom 10/6. 1946, ausg. 30/11. 1948.)

PANKOW. 7141

## XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

E. Heymann und I. J. O'Donnell, *Bemerkung über Anionen austauschende Kunstharze. Säureadsorption oder „Anionenaustausch“?* Für wss. Systeme gibt es bisher kein experimentelles Mittel, um zwischen Säureadsorption u. Anionenaustausch zu unterscheiden. Bei Zeolithen vom Typ Amberlite IR ist für weitgehend dissoziierte Säuren der Anionenaustausch wahrscheinlicher. In Systemen mit organ. Lösungsm. liegt Protonenverschiebung wie bei Anilin + HCl vor. (J. Colloid Sci. 3. 479—80. Okt. 1948.)

HENTSCHEL. 7170

—, *Polythen für chemische Prozesse. Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten eines vielseitigen Materials.* Das thermoplast. Polythen (I) ist bei normaler Temp. gegen Chemikalien u. Lösungsm. resistent u. läßt sich auf Röhren, Folien usw. für chem. Prozesse verarbeiten. I bildet je nach Polymerisierungsgrad flüssige, wachsartige oder zähe, biegsame Stoffe (D. 0,92 bei 20°), die wasserfest u. unterhalb 60° Lösungsmittel- u. chemikalienbeständig sind; Reißfestigkeit 1800—3000 lb./sq. in., Bruchdehnung 150—600%, Wärmeausdehnung 0,00020 (zwischen 0 u. 40°), Wärmeleitfähigkeit 0,0007 cal/sec/cm/cm<sup>2</sup>/1° C. Unterhalb F. 115° ist I merklich frei von kaltem Fließen. Verarbeitung durch Gießen, Zentrifugieren, Pressen, Strangpressen, Heißspritzen, Schweißen. Die Haftfestigkeit von I auf Metall wird durch eine Zwischenlage von Asbestflocken in Spezialleim verbessert. Hauptanwendung von I in Behälterauskleidung. I Filme als Überzugsmaterial für Papier u. Gewebe. (Chem. Age 59. 215—18. 14/8. 1948.)

SCHEIFELE. 7172

—, *Verarbeitung und Anwendung von Polyäthylen.* Polyäthylen ist bei D. 0,92 der leichteste aller Kunststoffe, ist in dünnen Schichten biegsam, ohne lappig zu werden, in dickeren Schichten genügend hart. Es versprödet nicht u. behält seine Form bis +100°, es ist säurebeständig, wird jedoch von Chlor-KW-stoffen u. arom.



u. aliphat. KW-stoffen unter Lsg. angegriffen. Es eignet sich bes. gut zu Spritzgußverfahren. Polyäthylenfolie läßt sich ähnlich wie Colluloid zu Flaschen verarbeiten, die fest u. gleichzeitig biegsam sind. (Kunststoffe 38. 207. Okt. 1948.)

GRIMME. 7172

**Franz Kainer, Weichgestelltes Polyvinylchlorid.** Besprechung der Weichmachungs-mittel für Polyvinylchlorid aus den Gruppen der Phosphorsäure-, Phthalsäure-, Dicarbonsäure- u. Fettsäureester, Thioverbb., Oxyverbb., Glykolester, Ester zweibas. Säuren, Mesamolle, Äther u. Ätherester, Ketone u. sonstiger Verbindungen. Auswahl u. Einarbeiten der Weichmacher. — 61 Literaturzitate. (Kunststoffe 38. 163—67. Aug. 1948. Reicholzheim.)

SCHEIFELE. 7172

—, *Das Lucoflex.* Lucoflex ist ein nur aus Polyvinylchlorid durch Wärme u. Druck erzeugtes Prod., das in Form von Blättern, Rohren u. Ringen hergestellt wird (Co. DE SAINT-GOBAIN) u. chem. sehr widerstandsfähig ist (nicht gegenüber allen arom. u. chlorierten KW-stoffen, Estern, Äthern u. Ketonen). Es wird zwischen 100 u. 140° plast., bei 140—180° formbar. Es ist schweißbar u. leicht zu verformen. Daraus hergestellte Klebmassen sind für Verleimung der M. unter sich u. in Verb. mit Holz u. Metall brauchbar. (Ind. Plastiques 4. 549. Dez. 1948.)

FREE. 7172

**Karl Hett, Unzerbrechliche optische Gläser.** Vf. berichtet über den durchsichtigen Werkstoff „Transpez“ der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., der sich für eine Vielzahl optischer Geräte im Einsatz bewährt hat. Von *Transpez I* (Polymethyl-methacrylat-Prod.) u. *Transpez II* (Polystyrol-Prod.) sind opt., mechan. u. therm. Daten angegeben. Auf das elektr. Verh. u. auf die chem. Widerstandsfähigkeit der opt., unzerbrechlichen Gläser wird eingegangen. Fertigung von Brillengläsern aus Transpez „Igard“ beschreibt Vf. sehr ausführlich. (Dtsch. opt. Wschr. 65. 180—81. 1/12. 1948.)

ROESLER. 7172

**Renato Tadini, Zwei Maleinatharztypen.** Eigg. u. Anwendung von *Beckacite 1110* u. *1120*. (Ind. Vernice 2. 272—74. Nov. 1948. Resia, Milano.)

SCHEIFELE. 7176

—, *Herstellung u. Verwendung von Polyäthylenimin in Deutschland.* Das aus Äthanolamin hergestellte Äthylenimin wird mit Äthylendiamin, das ca. 0,1% CO<sub>2</sub> gelöst enthält, polymerisiert. Verwendung in Papierleimung, Cellophanüberzügen, Textilimprägnierung. (Mod. Plastics 26. 130, 175—86. Nov. 1948.)

SCHEIFELE. 7180

**Emanuele Recchia, Toluolsulfonamidharz.** Typen, Eigg. u. Anwendung in Celluloselacken von Toluolsulfonamidharz *BONO* (A. B. BOFORS, Schweden). (Ind. Vernice 2. 84—88. Apr. 1948.)

SCHEIFELE. 7180

**Emanuele Recchia, Harze und moderne Nitrolackfarben.** Kunstharze, bes. p-Toluolsulfonamidharze, für Nitrocelluloselacke. Rezepturen. (Ind. Vernice 2. 220—26. Sept. 1948.)

SCHEIFELE. 7180

**E. I. du Pont de Nemours & Co.,** übert. von: Alfred T. Larson, Wilmington, Del., V. St. A., *Gewinnung von Emulsionen durch Polymerisieren von Äthylen und ähnlichen monoolefinischen Kohlenwasserstoffen*, sowie von anderen ungesätt. organ. Verbb., wie Propylen, Isobutylen, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen von Styrol, Vinyl-ester, z. B. Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylisobutyrat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Fumarsäure sowie deren Amiden, Anhydriden u. Halogeniden, Vinylchlorid, Vinylchloracetat, Vinylicyanid, Vinylidenchlorid, Vinyläther, Methylvinylketon. — Geeignete Polymerisationskatalysatoren sind Sauerstoff sowie *Peroxyd-verb.*, z. B. Diäthylperoxyd, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Persäuren, Peroxyde, Persulfate, Perborate, Percarbonate, sowie Azo-Katalysatoren, z. B. Azodiisopropan,  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril, Dimethyl- $\alpha, \alpha'$ -azodiisobutyrat, 1,1'-Azodi-(cyclohexancarbonitril). — Die Polymerisation wird als Emulsionspolymerisation durchgeführt, wobei die Polymerisate in emulgierter Form erhalten werden. Als Dispergiermittel, welche in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% der Gesamtmenge zugesetzt werden, dienen z. B. die Kondensationsprod. von Alkylphenolen u. Äthylenoxyd oder von Äthylenoxyd mit dem Monostearinsäure-ester des Sorbits; ferner sind als Dispergiermittel geeignet die Na-Salze von KW-stoff-sulfonsäuren, von Laurinschwefelsäureestern, Lorolpyridiniumchlorid, Salze der Polymethacrylsäure, Sojalecithin, Zirkonylstearat. — *Äthylen* wird nach Zusatz von 0,05—2,0 Teilen Bzl., berechnet auf 1 Teil Äthylen, verflüssigt u. nach Zusatz von Vinylacetat oder ähnlichen polymerisierbaren Stoffen in einer Menge, welche gleich oder größer als die angewandte Äthylenmenge ist, unter einem Druck von 800—1500 at u. bei 50—400° C polymerisiert. Gegebenenfalls werden noch 0,1—10 Teile W. auf 1 Teil Äthylen zugelassen. Als Katalysator wird Sauerstoff benützt. Die erhaltene Emulsion enthält ein Gemisch von homopolymeren u. telomeren Äthylenen, deren Mol.-Gew. in weiten Gren-



zon liegt. — Die Emulsionen sind sowohl wss. als auch mit organ. Lösungsmitteln, z. B. mit Xylol, Bzl., Toluol oder Kerosin herstellbar. (A. P. 2 449 489 vom 3/7. 1947, ausg. 14/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Kenneth L. Berry, Hockessin, Del., V. St. A., *Herstellung von Dispersionen aus Polytetrafluoräthylen-Äthylenmischpolymerisaten* (I) mit überwiegenden Mengen an Tetrafluoräthylen. Man erhitzt in einem fl. Medium, das bis 175° I nicht löst, aber bei höherer Temp. I löst, bis eine Lsg. entsteht, kühlt bis zur beginnenden Gelbdg. u. rührt die Lsg. unter weiterem Abkühlen stark, wobei eine Suspension von 0,1—ca. 15 Mikron starken Teilchen entsteht; ohne Rühren entsteht ein ziemlich starres Gel. Als fl. Medium werden genannt: Dimethyl-, Diäthyl-, Diisobutyladipat, Dimethylazelat, -glutarat, -hexahydrophthalat, Dibutylsebacat, Isufenchon, Acetophenon, Benzophenon, Isophoron u. eine Mischung ungesättigter cycl. Ketone mit Kp. 250—325° u. 12—18° C. Die erhaltenen Dispersionen dienen zum Imprägnieren von Papier, Geweben, zum Überziehen von Metallen, zur Herst. von Filmen, zum Überziehen von Metalldrähten. (A. P. 2 448 952 vom 26/7. 1945, ausg. 7/9. 1948.) PANKOW. 7173

\* Distillers Co. Ltd., Johann J. P. Staudinger, Cyril A. Brighton, Donald A. Bennett und Donald Faulkner, *Stabilisierte Vinylpolymere*. Emulsionen oder Dispersionen von Vinylpolymerisationssystemen werden mit Pb-Verbb., z. B. Salzen von organ. Säuren, versetzt, die instande sind, sich mit HCl zu verbinden. Es entstehen hitzebeständige Polymere, bei denen die Menge des Stabilisators infolge der innigen Mischung nicht so groß zu sein braucht wie sonst. (E. P. 599 429, ausg. 12/3. 1948.) NOUVEL. 7173

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Modifizierte Vinylpolymere*. Carbonsäurevinylester werden mit Perchloräthylen in Ggw. eines Polymerisationskatalysators bei 20—150° behandelt. Z. B. emulgiert man 143 (Teile) *Vinylacetat* u. 143 *Perchloräthylen* in 200 W., das 16 Dextrin enthält, erwärmt 1½ Stdn. in Ggw. von Zn-CH<sub>2</sub>O-Sulfoxylat auf 30—60°, dest. mit Dampf u. koaguliert mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Man erhält 118,5 eines klebrigen Polymeren, das bei 100° fl. wird u. 19,36% Cl enthält. Analog werden andere Verbb. (Telomere) der allg. Formel CCl<sub>2</sub>·CCl(CH<sub>2</sub>·CHOR)<sub>n</sub>Cl hergestellt, in der n für 1—8 u. R für einen aliph. Acylrest steht. Verwendung als Weichmacher. (E. P. 599 762, ausg. 19/3. 1948.) NOUVEL. 7173

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Rudolph Leonard Hasche und Edward M. McMahon, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Mischpolymerisation von Isopropenylacetat und Vinylchlorid* nach dem M., Lsgs.- oder Emulsionsverf. — Man kühlt eine Mischung aus 20 Teilen Propen(1)ol-2-acetat (I) u. 0,1 Gew.-% (der Gesamtmonomeren) Benzoylperoxyd mit Trockeneis, gibt 80 Teile Vinylchlorid zu, schm. das Glasrohr zu, schüttelt bei Raumtemp. durch u. erhitzt im Eisenrohr 93 Stdn. auf 60°. Es entsteht ein zähes Thermoplast. Bei Anwesenheit größerer I-Mengen verläuft die Polymerisation langsamer. Verarbeitung zu Fäden, Filmen, Verwendung zum Imprägnieren u. Kleben z. B. von Glasoberflächen in Linsen; Formgebung auch durch Schneiden oder Sägen. (A. P. 2 453 317 vom 3/9. 1947, ausg. 9/11. 1948.) PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Harold W. Bryant Kenmore, N. Y., V. St. A., *Polymerisieren von Vinylestern*. Man polymerisiert nach dem bekannten Verf. mit Perverbb. u. unterbricht die Polymerisation durch Zusatz von Thioharnstoffen (0,01—0,2 Gew.-%) der Formel RHN·CS·NHR', worin R u. R' H, Alkyl oder Aryl bedeuten, z. B. Thioharnstoff, Monomethyl-, -propyl-, -amyl-, -phenyl-, -naphthylthioharnstoff, Diäthyl-, -propyl-, -butylthioharnstoff, Methylphenylthioharnstoff, Thiocarbanilid. Das Monomere wird (mit Dampf) abdest. u. erneut in den Polymerisationsprozeß geführt. Überschuß an Thioharnstoffen ist zu vermeiden, da er gegebenenfalls zur S-Abscheidung führt. (A. P. 2 453 655 vom 8/1. 1948, ausg. 9/11. 1948.) PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Paul L. Salzberg und Frank K. Signaigo, Brandywine Hundred, Del., V. St. A., *Herstellung von Polyvinylboraten*. Hydroxygruppen enthaltende Vinylpolymere werden mit B(OH)<sub>3</sub> oder einem ihrer hydrolysierbaren Derivv. (Borsäurehalogenide, -anhydride, niedere Borsäurealkylester, z. B. Chlorvinylborsäure oder -bordichlorid, Phenylbordichlorid, Dimethylchloräthylborat) umgesetzt. Die Polyvinylborate sind in bestimmten organ. Lösungsmn. lösl., in W. unlösl., hochschmelzend. — Man rührt 22 (Gew.-Teile) eines körnigen hochmol. *Polyvinylalkohols* in eine Lsg. von 36 Chlorvinylbordichlorid in 600 CHCl<sub>3</sub>. HCl-Entw. u. Lsg. des Polyvinylalkohols. Man erwärmt 2 Stdn. auf 35°. Dicke gelartige Lsg., deren Viscosität durch 4 Methanol stark herabgesetzt wird. Das CHCl<sub>3</sub> wird teilweise entfernt. Die klare Lsg. wird zu einem Film ausgegossen u. der Film 2 Stdn. bei



105° getrocknet. Man kann auch Polyvinylalkohol-Filme mit den B-Verbb. nachbehandeln. Als weitere Polyvinylester sind genannt: *Polyvinylmethan-, -butan-, -dodecan-, -octadecan-, -toluol-, -naphthalin-, -chlorbenzol-, -oxybenzol-, -aminobenzolborat.* Man kann so feste, biegsame *Filme* oder *Fasern* herstellen, die gereckt u. dad. weiter verfestigt werden können. Dispersionen können als *Emulgiermittel* u. *Klebstoffe* dienen. (A. P. 2 457 603 vom 28/3. 1945, ausg. 28/12. 1948.)

PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Edmund John Gentner, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Überziehen von Polyvinylesterkörnern mit Schmiermitteln.* Die bei der Suspensionspolymerisation von *Polyvinylacetat-, -formiat-, -propionat-, -naphthoat-, -stearat* u. a. anfallenden Körner neigen beim Trocknen u. Lagern zum Verkleben u. gleiten schlecht durch Röhren. Man überzieht sie daher mit (ca. 10%) einem Di-Alkalimetallsalz der Adipinsäure, insbes. Di-Na-Adipat, vorzugsweise unter Zusatz von etwas Alkoholsulfat mit 8–18 C wie Na-Laurylsulfat. Adipinsäure wirkt weniger gut. (A. P. 2 448 524 vom 7/11. 1947, ausg. 7/9. 1948.)

PANKOW. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Max O. Debacher, Springfield, Mass., V. St. A., *Plastizieren von Polyvinylacetalen* mit Estern mehrfach ungesättigter langkettiger Fettsäuren u. mehrwertiger Alkohole, bes. geblasenen trocknenden oder halbtrocknenden Ölen; als mehrwertige Alkohole sind genannt: Glycerin, Mannit, Sorbit, Glucose, Erythrit, Pentaerythrit, Äthylen-, Diäthylen-, Triäthylen-, Tetraäthylen-, Pentaäthylenglykol, als Säuren sind genannt: 9.12-Octadecadien-, 9.12.15-Oktadecatrien-, Dokosa-4.7.11-trien-18-in-, 9.11.13-Octadecatriensäure; als Öle sind genannt: geblasenes Lein-, Tung-, Sojabohnen-, Perilla-, Sonnenblumen-, Saflor-, Mohnsamen-, Walnußöl u. entwässertes Ricinusöl. Das verwendete Vinylacetalharz soll 5–25 Gew.-% OH u. 0–30 Gew.-% Estergruppen enthalten. Andere Natur- u. Kunstharze, wie Alkyd-, Phenolaldehyd-, Harnstoffaldehyd-, Aminotriazinylaldehydharze können zugesetzt werden. Gibt man zu den Estern 0,5–5% (berechnet auf Polyvinylacetal) S, so kann man die Prodd. bei 135° vulkanisieren; sie sind dann klebfrei. Auch die S-freien Mischungen werden beim Erhitzen auf ca. 150° in 5 Stdn. gegen Lösungsm. fest. Die Acetalharze dienen als Überzüge auf Gewebe, Papier, Holz, Metall, Beton. Man stellt z. B. eine Mischung her aus 100 (Teilen) Polyvinylbutyraldehydacetat, 15 geblasenem Leinöl u. 30 Dibutylsebacat oder aus 100 des Harzes, 25 geblasenem Leinöl, 50 Butylricinoleat u. 1/2, 1 oder 2 S. Diese letzteren Mischungen werden 2 Stdn. bei 135° geheizt u. sind bei –40° noch nicht spröde. (A. P. 2 453 569 vom 30/6. 1945, ausg. 9/11. 1948.)

PANKOW. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Max O. Debacher, Springfield, Mass., V. St. A., *Plastizieren von Polyvinylacetalen* mittels partieller Ester mehrwertiger Alkohole mit mehrfach ungesätt. aliph. Säuren unter Zusatz von 0,05–30% S u. Vulkanisieren der Mischung bei ca. 130–135°; vorteilhaft setzt man auch Phenolaldehydharz, Melamin-HCHO-, Harnstoff- oder Dicyandiamidaldehydkondensationsprod. zu. Die bei der Herst. der Ester verwendeten Alkohole sind in A. P. 2 453 569 (vgl. vorst. Ref.) angegeben, als Säuren werden genannt: 2.4-Pentadien-, 2.4-Hexadien-, 3.7-Dimethyl-2.6-octadien-, 9.12-Octadecadiensäure, entwässerte Ricinusölsäure (sog. „Isolinsäure“), 3.7-Dimethyl-2.4.6-octatrien-, 9.12.15- u. 9.11.13-Octadecatriensäure u. als solche partielle Ester werden bes. angegeben: Glycerinmonoester gemischter Ölsäuren, Glycerin-mono-9.12-octadecadienat, -mono-9.12.15-octadecatrienat, der Glycerinmonoester der Isolinsäure, Glycerinmono- oder -diester der Leinölsäure. — Man stellt z. B. eine Mischung aus 100 (Teilen) Polyvinylbutyraldehydacetat, 80 Glycerinmono-isolinsäureester, 20 S u. 5 Phenolharz her. Die vulkanisierten Mischungen zeigen bessere mechan. Eigg., bessere W.- u. Gasolinfestigkeit. (A. P. 2 453 570 vom 30/6. 1935, ausg. 9/11. 1948.)

PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Benjamin W. Howk, Wilmington, und Frederick L. Johnston, Claymont, Del., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat* oder dessen Mischungen mit bis zu 10 Gew.-% *Methyl-, Äthylacrylat, Styrol* oder *Vinylacetat* in Ggw. von 0,01–3% eines aliph. Thiols; als solche sind *Dodecan-, Octadecan-, Butan-, β-Oxyäthanthiol, Methyl-α-, Methyl-β-mercapto-propionat* (s. A. P. 2 268 185), *Thio-1-oxy-2-* oder *Thio-2-oxy-1-propan-, Thio-1-oxy-2-* oder *Thio-2-oxy-3-* oder *Thio-1-oxy-4-n-butan, Thio-1-oxy-4-buten-* (2), *Thio-1-sorbit, Methyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Amyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Hexadecyl-mercaptan, Pentadecanthiol-8, Äthandithiol, Äthanthiol, Propandithiol-1.3, Decandithiol-1.10, Octadecandithiol-1.12, Thioglykol-, β-Mercaptopropionsäure*, deren Methyl-u. Äthylester genannt. Die erhaltenen Polymeren zeigen gegenüber den ohne Thiole hergestellten Polymeren erhöhte Wärmefestigkeit. Die höher molekularen Thiole bedürfen



für die Erzielung eines maximalen Effekts einer höheren Konz. als die niedriger molekularen, ebenso Monothiole einer höheren Konz. als Polythiole. Man kann die Thiole aus dem Polymeren auswaschen oder sie als Plastiziermittel u. Schmiermittel in dem Polymeren lassen, wenn sie schwerer flüchtig sind. — Man gibt eine Lsg. von 4800 (Gew.-Teile) dest. W., 56 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 480 1%ig. wss. 65%ig. Na-Polymethacrylat-Lsg. in einen mit Glas ausgekleideten Druckkessel. Man löst 7 Benzoylperoxyd in einer Lsg. von 2793 Methylnmethacrylat, 7 Dodecanthiol u. 28 Octadecylalkohol (Schmiermittel) u. gibt die Lsg. in den Rk.-Kessel. Man heizt unter Rühren in ca. 20 Min. auf 110°; Druck 45 lbs./sq. in. Die Temp. steigt von selbst auf 128° u. 68 lbs./sq. in. Nach ca. 5 Min. fällt der Druck auf ca. 15 lbs./sq. in. Man rührt, bis die Temp. auf 40° gefallen ist, u. erhält kristallklare, runde Körner, die bei 160° zu Platten gepreßt u. dann zerkleinert werden, worauf man durch Spritzguß formt. Solche Formstücke zeigen eine Erweichungstemp. von 90° gegenüber 67° für Polymere, die ohne Thiol hergestellt wurden, 87° für Polymere, die mit 0,1% Thiol, 91,5° für Polymere, die mit 0,25% Thiol, 84° für Polymere, die mit 0,37% Thiol, u. 80° für Polymere, die mit 0,5% Thiol hergestellt wurden. (A. P. 2 450 000 vom 20/3. 1943, ausg. 28/9. 1948.) PANKOW. 7173

Pennsylvania Industrial Chemical Corp., Clairton, Pa., übert. von: Samuel G. Burroughs, Pittsburg, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von Styrol* mit einem möglichst trockenen Ton vom p<sub>H</sub> nahe 6 als Katalysator. — In 450 g ca. 98%ig. Styrol rührt man 12,5 g Fullererde vom p<sub>H</sub> 6 u. heizt 1 Stde. bei 70–72°. Die Fullererde ging durch ein 200 Maschensieb u. war kurz vor Gebrauch 5 Min. auf 250° erwärmt worden. Beim Verdicken der M. verd. man mit 100 ccm raffinierter Solventnaphtha u. am Schluß mit 150 ccm u. filtriert. Man dest. das Lösungsm. u. Styrol ab. Man erhält 25 g Schmieröl, Kp. 300°, u. 296 g Harz, F. 106° (RING u. BALL, ist in Mineralöl u. Mineralspiritus bei Raumtemp. unlösl., in arom. Lösungsm. lösl. ist. Je höher die Styrolkonz., die Feinheit des Tons u. die Temp., desto schneller die Polymerisation. (A. P. 2 455 225 vom 15/8. 1944, ausg. 30/11. 1948.) PANKOW. 7173

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Newton C. Foster, Mc Keesport, Pa., V. St. A., *Polymerisations- und Kondensationseinrichtung*. Ein mit der zu polymerisierenden Fl. gefülltes Rohr wird langsam von unten in einen Heizraum geschoben. In dem Rohr ist dicht unterhalb der Eintrittsöffnung in den Heizraum eine mit Kühlleitungen versehene Platte angebracht. In dem Maße, wie das Rohr sich höher schiebt, fließt das Monomere an der Kühlplatte vorbei in den in dem Heizraum befindlichen Teil des Rohres u. polymerisiert hier kontinuierlich in dünneren Schichten zu einem allmählich stärker werdenden Block. Man kann so *Styrol*, *Methylmethacrylat*, *Acrylnitril*, *Vinylacetat* oder eine Mischung aus 50 (Teilen) Styrol, 0,1% Benzoylperoxyd u. 50 eines Alkydharzes aus 75 Adipinsäure, 75 Maleinsäureanhydrid u. 136 Diäthylenglykol zu einem fehlerfreien isotropen Block, der sich für photoelast. Untersuchungen eignet, polymerisieren. (A. P. 2 451 935 vom 7/7. 1944, ausg. 11/10. 1948.) PANKOW. 7173

Paul D. Watson, Arlington, Va., V. St. A., *Herstellung von Polymilchsäureharzen*. Man kondensiert 35–70% Polymilchsäure, 20–50% eines trocknenden Fettöls u. 10–15% eines polymeren Stoffes, wie polymerer Olefin-KW-stoff, polymeres Cycloparaffin (Naphthen)-KW-stoff (I), öllösl. Phenol-HCHO-Harz, Melamin-HCHO-Harz. Man kondensiert zweckmäßig unter CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>. — Man erhitzt 30 (Gew.-Teile) I aus Koksofendestillaten mit 50 konjugiertem Leinöl u. gibt Xylol zur Lsg. zu. I ist ein weißes Harz vom F. 145–155° u. stammt von der Hydrierung von Cumaron-Indenharzen. Die Lsg. gibt man zu 120 Polymilchsäure von 100°, steigert die Temp. in 85 Min. auf 275° u. hält hier 65 Min., steigert in 15 Min. auf 300°, bis das Harz Gelbdg. zeigt. Man gibt zu dem heißen Harz Xylol u. erleichtert die Auflösung mit etwas n-Amylketon. Zu der 25%ig. Lsg. gibt man Metallnaphthenat, u. zwar (auf Metall umgerechnet) 0,03% Co, 0,03% Mn u. 0,12% Zn. Man heizt 3 Überzüge davon auf Stahl, den ersten u. zweiten je 30 Min., den dritten 55 Min. bei 205°. Der Überzug ist gegen Dampf, Säure u. schwaches Alkali fest. Die Verwendung konjugierten Leinöls oder einer Mischung von Oxy- u. konjugierten Leinölen erleichtert die Kondensation. Der Zusatz von 5% Maleinsäureanhydrid u./oder Fumarsäure führt zu einem hellfarbigen Harz. Die gehärteten Überzüge sind auch gegen Salz-W., Gasolin oder Schmieröl fest. Der Zusatz von Zn-Trocknern verbessert die Alkalifestigkeit. Man kann die Kondensationsprodd. auch in Form wss. Emulsionen anwenden; sie können auch zur Herst. von Dichtungen, Schläuchen, zum Imprägnieren u. Verleimen von Papier, Holz u. Metall dienen. (A. P. 2 453 559 vom 27/5. 1944, ausg. 9/11. 1948.) PANKOW. 7177

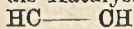
General Electric Co., übert. von: Gaetano F. D'Alelio, Shaker Heights, O., V. St. A., *Herstellung von Mischpolymerisaten*. Sachlich ident. mit A. P. 2 428 788 (C. 1948. II.)



1459). Beansprucht wird die Mischpolymerisation von *Diallylmalcat* mit *Diäthylenglykolmalcatphthalat*. (A. P. 2 445 764 vom 31/10. 1930, ausg. 27/7. 1948.)

PANKOW. 7177

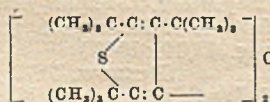
Socony-Vacuum Oil Co. Inc., übert. von: Philip D. Caesar, Champaign, Ill., und Alexander N. Sachanen, Woodbury, N.J., V. St. A., *Kondensieren von Thiophen mit Aldehyden und gegebenenfalls mit Phenol* in Ggw. saurer Katalysatoren ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2F_2$ , Maleinsäure, Weinsäure,  $NH_4Cl$ ,  $ZnCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ) bei ca. 40–100°. Schwache Säuren können direkt, starke in Form von Lsgg. z. B. in W. oder Essigsäure als Katalysator angewandt werden. Als erstes Rk.-Prod. entsteht Thionylmethanol



$HC \begin{array}{l} \parallel \\ \text{S} \end{array} - C \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array} - CH_2OH$ , unabhängig von dem Mengenverhältnis der angewandten Ausgangsstoffe; die Bldg. von Dithienylmethan wurde nicht beobachtet. Man kann die Rk. zunächst bis zu einem fl. Prod. durchführen, das dann in Formen gegossen u. durch Erhitzen auf 140–200° unter Druck in mehreren Stdn. gehärtet werden kann, wobei Harze mit Zugfestigkeiten über 5000 lbs/sq. in. entstehen. Man kann auch bis zu einem kautschukartigen Rk.-Prod. kondensieren, das auf der Walze mit Füllstoffen, Plastizier- u. Härtmitteln gemischt u. in 1–15 Min. bei 140–180° unter Druck gehärtet werden kann. Die fl. Rk.-Prodd. kann man in der Lackindustrie u. zur Herst. von Schichtkörpern verwenden. — 28 g Thiophen, 51 cm<sup>3</sup> 36%ig. Formalin-Lsg. u. 12 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  werden mit einer Anfangstemp. von 40° 15 Min. gerührt. Kautschukartiges braunes Harz. — 14 g Phenol, 25 cm<sup>3</sup> Formalinlsg. u. 12,5 g Thiophen werden mit 0,5 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  bei 75° 16 Stdn. geschüttelt, u. es wird ein hartes, bernsteinartiges, thermoplast. Prod. erhalten, das gehärtet werden kann. Es ist zäher u. weniger spröde als ein Phenolaldehydharz. (A. P. 2 453 085 vom 28/11. 1947. ausg. 2/11. 1948.)

PANKOW. 7185

Socony-Vacuum Oil Co. Inc., übert. von: Philip D. Caesar, Champaign, Ill., V. St. A., *Kondensieren von Alkylthiophenen mit Aldehyden und gegebenenfalls mit Phenol*, wie in A. P. 2 453 085 (vgl. vorst. Ref.) angegeben. Monoalkylthiophene mit wenigstens 3 C in der Seitenkette werden mit HCHO oder solche mit weniger als 3 C mit Paraldehyd oder höheren Aldehyden umgesetzt, wobei Rk.-Prodd. entstehen, die mit trocknenden Ölen zu viscosen, firnisartigen Prodd. kondensiert werden können. Monoalkylthiophene mit weniger als 3 C in der Seitenkette können mit HCHO kondensiert u. dann mit Kolophonium, Estergummi, Polycumaron u. a. verschmolzen u. dad. öllösl. gemacht werden. Mit Di- u. Trialkylthiophenen erhält man schwieriger höhermol. Rk.-Produkte. Die fl. Rk.-Prodd. kann man in der Lack- u. Firnisindustrie u. zum Imprägnieren von Holz verwenden. Die kautschukartigen Rk.-Prodd. können gewalzt, gepreßt u. gespritzt u.



in der Hitze unter Druck gehärtet werden. — 40 (Gew.-Teile) *tert. Butylthiophen*, 40 36%ig. Formalinlsg. u. 3 95%ig.  $H_2SO_4$  werden im geschlossenen Glasrohr 40 Min. bei 80–85° geschüttelt. Die ölige Schicht wird bei 80° u. 5 mm entwässert. 15 des rotbraunen viscosen Prod. werden mit 30 gekochtem Leinöl 20 Min. bei 293° gehalten, u. es wird ein dunkelrotes, gleichförmiges, viscoses Öl erhalten. — 10 *Tri-tert.-butylthiophen*, 4 *Paraformaldehyd* u. 1 95%ig.  $H_2SO_4$  in 5 Essigsäure werden 1 Stde. bei 60–80° gerührt. Es entsteht eine viscose Fl. der Formel I. — 100 *Methylthiophen*, 60 Phenol, 140 36%ig. Formalinlsg. u. 5 95%ig.  $H_2SO_4$  werden 5 Stdn. bei 90–100° gehalten, das Prod. wird mit KOH neutralisiert u. überschüssiges Methylthiophen abdestilliert. Fl. Harz. 25 des Harzes werden mit einer wss. Hexamethylentetraminlsg. aus 20 Hexa u. 25 W. gemischt u. gerührt. Das Rk.-Prod. wird von W. befreit u. ergibt eine spröde, leicht mahlbare Masse. (A. P. 2 453 086 vom 18/12. 1947, ausg. 2/11. 1948.)

PANKOW. 7185

B. Ikert, Das Cumaronharz, seine Herstellung und Anwendungsgebiete. Monographien über Chemisch-Technische Fabrikationsmethoden. Bd. IX. Halle a. d. Saale: Wilhelm Knapp. 1948. (80 S.) DM 4,80

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

D. F. Twiss, *Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Naturkautschuk. Ein wichtiges Problem für die Plantagen-Industrie*. 2. Mitt. Im Zusammenhang mit der Problemstellung werden verschied. Möglichkeiten besprochen: 1. Abänderung der n. Anpflanzung, ihrer Bedingungen u. ihres Verfahrens. 2. Fraktionierung. 3. Copolymerisation. 4. Abänderung der Bäume. 5. Auswahl der Bäume. Unter diesem Gesichtspunkt der Qualität wurde während der letzten sechs Jahre der Kautschuk einzelner Bäume eingehender untersucht. Aus der Zusammensetzung der Möglichkeiten geht klar



hervor, daß es Methoden gibt, mit deren Hilfe man zu natürlichem Kautschuk mit modifizierten u. verbesserten Eigg. gelangen kann. (India Rubber J. 112. 691—94. 1947. Referiert nach Rev. gén. Caoutchouc 25. 489—91. Dez. 1948.) WUPPERMANN. 7222

T. R. Griffith, E. B. Storey, J. W. D. Barkley und F. M. McGilvray, *Beziehung zwischen Abriebuntersuchungen im Laboratorium und dem Verhalten in der Praxis*. Die laboratoriumsmäßige Prüfung auf Abriebfestigkeit an techn. GR-S-Kautschukmischungen für Kraftwagenreifen, wie sie nach dem Normenvorf. der A. S. T. M. sich ergibt, stimmt nicht mit dem prakt. Vorh. bei Beanspruchung auf der Straße überein. Dies wird auf die Bldg. eines viscosen Films auf der Reibfläche (Sandpapier) u. der abgeriebenen Kautschukoberfläche zurückgeführt, der als Schmiermittel für das Schleifmittel wirkt u. auf diese Weise einen niedrigen Abriebverlust vortäuscht. Eine Extraktion des vulkanisierten Kautschuks vor dem Abriebvers. mit dem azeotropen Gemisch aus A. u. Toluol verhindert die Bldg. dieses Schmierfilms u. führt zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Straßenversuches. Es war Zweck der Unters., die Gründe für die Verunreinigung des Schleifmittels zu finden. Dabei zeigte sich, daß die üblichen Zusatzstoffe einer Kautschukmischung, wie Ruß u. a. Füller u. Vulkanisationsbeschleuniger dazu nicht nennenswert beitragen. Der Hauptfaktor ist wahrscheinlich während der Vulkanisation gebildeter, depolymerisierter Kautschuk. Es wird die Theorie vertreten, daß der beim Straßenversuch abgenutzte Kautschuk tatsächlich dem extrahierten Kautschuk entspricht, weil extrahierbares Material aus der Kautschukoberfläche vermutlich von der Straßenoberfläche abgenommen wird, bevor noch ein erheblicher Abrieb erfolgt. (Analytic. Chem. 20. 837—47. Sept. 1948. Ottawa, Canada, Rubber Labor.) HENTSCHEL. 7222

W. A. Schulze und W. W. Crouch, *Die Viscosität von GR-S-Lösungen*. Die Veränderungen bei der Umwandlung. Es wurden die Veränderungen der Viscosität der Lsgg. von GR-S-Polymeren untersucht, um das Verhalten von Mercaptanzusätzen zu beobachten. Die Viscositäts- bzw. die Umwandlungskurven hängen von der Menge u. Art der verschied. zugesetzten Mercaptane ab u. entsprechen dem Grade der Abtrennung der Mercaptane. Die Viscositäten der Polymeren nehmen zu in den ersten Stadien des Polymerisationsvorganges u. erreichen im allgemeinen ein Maximum bei einer Umwandlung von etwa 75 % des Monomeren. Bei höheren Umwandlungsgraden bildet sich gewöhnlich unlösl. Gel, begleitet von einer scharfen Abnahme der Viscosität des lösl. Teils. Man glaubt, daß diese Erscheinung in Beziehung steht zu einer Veränderung der Struktur des Polymeren bei hohen Umwandlungsgraden. (Ind. Engng. Chem. 40. 151—54. 14/1. 1948. Bartlesville, Okla., Hydrocarbon Chemical Company.)

OVERBECK. 7224

A. M. Borders und R. M. Pierson, *Teilchengröße in Kautschukmilch, ihr Einfluß auf die Eigenschaften des synthetischen Kautschuks und das Fließvermögen von Kautschukmilch mit einem hohen Gehalt an Feststoffen*. Die wichtigsten Varianten, die die Teilchengröße während der Polymerisation von synthet. Kautschukmilch bestimmen, werden erörtert. Durch die Kontrolle der Bedingungen der Emulsionspolymerisation zur Erzielung sehr großer Teilchen wurde die Herst. einer fl. Butadien-Styrol-Dispersion mit 60 % Feststoffgeh. u. einem sehr niedrigen Nichtkautschukanteil erreicht. Die Dispersion wird kesselwagenweise gehandelt. Es wurde die Möglichkeit untersucht, ob die Eigg. eines Polymeren mit so großen Teilchen sich wesentlich unterscheiden von denen eines Kautschuks mit den üblichen kleinen Teilchen wie beim GR-S. Es wurden hierbei keine Unterschiede in den Eigg. der Vulkanisate gefunden, die auf die größeren Teilchen zurückgeführt werden könnten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40. 1473—77. Aug. 1948. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.)

OVERBECK. 7224

J. Haworth, *Mischungsbestandteile*. Bericht über Arbeiten betr. Beschleuniger, Weichmacher, Plastifizierungsmittel, Ruß u. Fungicide wie DDT, Pyridyl-Hg-Stearat, Salicylanilid, Pentachlorphenol, Dioxydichlordiphenylmethan u. Cu-Naphtenat. 33 Literaturangaben. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 44—48. 1948.)

FRANZ. 7226

L. R. G. Treloar und R. F. Naylor, *Physikalische und chemische Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks*. Der gegenwärtige Stand der Elastizitätstheorie. Bericht über thermodynam. Untersuchungen über die internen Energieänderungen in Kautschukvulkanisaten beim Strecken usw., über Netzwerktheorie u. die Chemie der Vulkanisate. 42 Abhandlungen. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 53—57. 1948.)

FRANZ. 7228

Standard Oil Development Co., übert. von: Erving Arundale, Colonia, N. J., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Diolefinen, wie Butadien, mit Styrol oder Acrylnitril mit*



0,125—0,5% aliphat. Mercaptanen mit mindestens 7 C-Atomen in der Kette als Modifizierungsmitteln, z. B. Lorol-Mercaptan (I) (55% C<sub>12</sub>, 30% C<sub>14</sub>, 15% C<sub>16</sub>). Man gibt bei Beginn der Polymerisation bis zu 50% des Gesamtmercaptans zu u. den Rest portionsweise in mehreren Stdn., vorteilhaft zuerst höchstmolekulare Mercaptane (z. B. 50% Myristylmercaptan), dann z. B. nach 3 Stdn. Mercaptane mit abnehmendem Mol.-Gew. (z. B. 25% Dodecylmercaptan u. 25% Decyl- oder Octylmercaptan nach 50%ig. Polymerisation). Die erhaltenen Polymerisate sind weich u. lassen sich gut verarbeiten. Zu einer Mischung aus 1 (Teil) Butadien/Acrylnitril (74/26) mit 2 W. gibt man 2% Na-Oleat, 0,5% Ölsäure, 0,15% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (% bezogen auf W.) u. 0,1% I, hält 3 Stdn. bei 30° u. weiter bei 35° u. setzt noch 0,15% I tropfenweise bis zur 60%ig. Polymerisation zu. (A. P. 2 434 536 vom 14/7. 1942, ausg. 13/1. 1948.)

PANKOW. 7225

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: William David Stalleup, Jacksonville, Fla., V. St. A., *Trennen des Myrcens von β-Pinen* (I). Das Pyrolysat von I enthält neben Myrcen (II) unverändertes I, l-Limonen u. a. KW-Stoffe, die sich nur schwer durch bloßes Fraktionieren voneinander trennen lassen. Soll II zur Herst. von *synthet. Gummi* verwendet werden, sind derartige, nicht polymerisierte Stoffe unerwünscht. Die Fraktionierung des Pyrolysats läßt sich vereinfachen durch Zusatz eines Stoffes, der mit I eine Additions-Verb. eingeht, die sich durch einfache Dest. wieder aufspalten läßt. Derartige Stoffe sind: CH<sub>3</sub>OH (III) u. a. Alkohole, Halogenwasserstoffe, W., Phenole, Essigsäure. Sind diese nicht selbst sauer, ist der Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sulfonsäure, Phosphorsäure als Beschleuniger der Additionsrk. notwendig. — 100 (Gew.-Teile) I-Pyrolysat (D.<sub>25</sub> 0,813, n<sub>D</sub> —12,4°, 10 cm), 100 III u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisieren u. Auswaschen des III-Überschusses wird wie üblich fraktioniert. (A. P. 2 443 204 vom 11/3. 1944, ausg. 15/6. 1948.)

GANZLIN. 7225

Phillips Petroleum Co., übert. von: Chester M. Himel, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Thiolester* der allg. Zus. R—C—S—R', worin R Alkyl oder Aryl mit nicht mehr als



6 C-Atomen u. R' einen tert. Alkylrest mit mindestens 8 C-Atomen bedeutet, erhält man dadurch, daß man ein tert. Alkylmercaptan mit mindestens 8 C-Atomen bei 40—90° langsam unter Rühren in eine Lsg. einträgt, die aus dem Anhydrid einer organ. Monocarbonsäure mit nicht mehr als 7 C-Atomen u. einem sauren Katalysator besteht, u. 1—3 Stdn. bei 40—90° unter Rühren erhitzt. — Die erhaltenen Thiolester sind schwer verseifbare *Plastifizierungsmittel* für natürlichen u. künstlichen *Kautschuk*, *Alkydharze* u. andere polymere Substanzen. — 60 (Gew.-Teile) Essigsäureanhydrid u. 10 frisch geschmolzenes Zn-Chlorid versetzt man unter Rühren bei 50—60° tropfenweise mit 101 tert. C<sub>12</sub>-Mercaptan, rührt dann noch 1 Stde. bei 70°, wäscht mit W., trocknet u. destilliert. Man erhält 92 tert. *Dodecylthiolacetat*, Kp.<sub>2</sub> 95—105°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4780. In ähnlicher Weise erhält man aus tert. C<sub>14</sub>-Mercaptan u. Buttersäureanhydrid mit Benzolsulfonsäure als Katalysator tert. *Tetradecylthiolbutyrat*, Kp.<sub>2</sub> 130—145°. (A. P. 2 445 142 vom 12/2. 1946, ausg. 13/7. 1948.) ROICK. 7227

Theodore A. Te Grotenhuis, Olmsted Falls, O., V. St. A., *Einmischen von Ruß in Thioplaste*. Man gibt den Ruß zu der W.-unlös. Reaktionskomponente (Äthylenchlorid, Dichloräthyläther), gibt die wss. Lsg. des Polysulfids zu u. rührt bis zu erfolgter Umsetzung. Das Verteilen des Rußes kann durch Behandeln in Kolloid- oder Kugelmühlen oder durch Ultraschallbehandlung u. durch Entfernen von adsorbierten Gasen, durch Behandlung mit fl. oder gasförmigen Stoffen, z. B. Butadien oder Äthylenchloriddämpfen, verbessert werden. Auch Verdicken von Äthylenchlorid mit Kautschuk, Regenerat, Kunstkautschuk, Teilpolymeren von Butadien oder Chloropren u. Anwendung von Stoffen, die eine Agglomeration der Rußpartikel verhindern, z. B. NH<sub>3</sub>, Amide, Aminoalkohole, Lecithin, Acrylamid, wirkt in gleicher Richtung. — Man walzt 600 g Mol Äthylenchlorid (I) mit 10 kg Ruß (P-33 Gastex), der vorher mit stark überhitztem Dampf erhitzt u. in I-Dämpfen abgekühlt ist, 12 Stdn. in der Kugelmühle; man gibt diese Mischung langsam unter starkem Rühren zu ca. 325 l 2-molarer Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Lsg. mit 650 g-Mol Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 850 g NaOH u. 2 kg MgCl<sub>2</sub>. Zusatztemp. 150 bis 160° F.; Anwendung von Druck, um I-Verdampfung zu vermeiden. Man steigert die Temp. auf 95° u. hält ca. 1 Stde. — Der erhaltene Latex kann wie Kautschukmilch verarbeitet werden, zu Pulver zerstäubt u. das Pulver im Preß- u. Spritzguß-verb. verarbeitet werden. (A. P. 2 452 083 vom 8/1. 1943, ausg. 26/10. 1948.)

PANKOW. 7227

Rubber-Stichting, Amsterdam, Holland (Erfinder: C. Koningsberger), *Herstellung von Kautschuk-, Balata-, Guttapercha- und anderen kautschukähnlichen Produkten mit*



weniger als 50% Chlor. Man vermischt die Ausgangsstoffe bei so niedriger Temp. mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das keine Rk. eintritt, u. erhitzt dann auf ca. 40—50° zur Durchführung der Chlorierung. Man erhält Chlorierungsprodd. mit durchschnittlich ca. 16—20% Cl, die nach Zusatz von MgO, ZnO u. ähnlichen Stoffen zu hochwertigen Prodd. vulkanisierbar sind. Diese Prodd. zeichnen sich bes. durch eine hohe Ölfestigkeit aus. (Schwed. P. 122 903 vom 30/7. 1945, ausg. 5/10. 1948. Holl. Prior. 29/7. 1944.)

J. SCHMIDT. 7239

Albert C. Fischer, Chicago, Ill., V. St. A., *Gummiähnliche Masse* von hoher Ergiebigkeit, Elastizität, Klebkraft (auch gegenüber Beton u. Metall) u. gutem inneren Zusammenhalt. 3,5—5 (Gew.-Tle.) beliebig Natur- oder Kunstgummi (auch Regenerat), 35—40 harter, spröder Asphalt mit F. 170—180° F u. 0,5—1 Plastifizierer („Abalyn“) werden unter Erhitzen innig gemischt. Ebenso werden 35—40 weicher Asphalt mit ca. 90° F, 5—10 mineral. Füllstoff (z. B. Vermiculit) u. 1—3 eines das Fließen erschwerenden Mittels [PbO oder Ca(OH)<sub>2</sub>] innig gemischt. Dann werden beide Mischungen unter Zugabe weiterer 5—10 des Asphalts der 1. Mischung (mit F. 170—180° F) miteinander vereinigt u. gut durchgearbeitet zu einer homogenen Masse. Aufzählung geeigneter Kunstgummiarten, Füllstoffe u. dgl., sowie Angaben über die physikal. u. chem. Eigg. der Verfahrensprodukte. (A. P. 2 454 506 vom 6/1. 1943, ausg. 23/11. 1948.)

SCHREINER. 7239

Armstrong Cork Co., Lancaster, Pa., übert. von: Ellis Gray King, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Flaschenverschluß*. Zur Herst. von Flaschenkapseln wird ein Gemisch aus 65—80% Faktis (I) u. 35—20% Polyisobutylen (II) mit einem Mol.-Gew. von 70000 bis 200000 verwendet. Die Komponenten, z. B. 75% I u. 25% II werden bei n. Temp. in einem Knetapp. gemischt u. dann zu Folien ausgewalzt. Falls das Gemisch Pigmente enthalten soll, so müssen sie vor dem Mischen in das auf 70° erwärmte II eingearbeitet werden. Das Gemisch ist bes. zum Verschluß von Flaschen mit Getränken mit hohem Geh. an CO<sub>2</sub> geeignet. (A. P. 2 454 283 vom 31/12. 1943, ausg. 23/11. 1948.)

KALIX. 7239

Max Haefeli, Basel, Schweiz, *Guttaperchaartige Massen*. Sie enthalten Umesterungsprodd. von Polyvinylacetat mit Stearin-, Adipin-, Malein-, Benzoe-, Phthalsäure, in denen jedoch der Essigsäuregeh. überwiegt, in Verb. mit Trikresylphosphat oder anderen Weichmachungsmitteln. (Schwz. P. 250 663 vom 17/9. 1945, ausg. 1/7. 1948.)

FABEL. 7241

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

N. L. Gurwitsch, *Ätherische Öle führende Pflanzen, ihre Verbreitung und ihre Stellung im phylogenetischen System*. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 33. 357—61. Mai/Juni 1948. Baku.)

ULMANN. 7262

Paul Langlais und Louis-Jean Bollinger, *Die Beziehungen zwischen Entstehung und chemischem Ursprung auf dem Gebiet der natürlichen Riechstoffe*. Theoret. Studien über Parallelen zwischen Zus. natürlicher Riechstoffe u. einer chem. Grundsubstanz, aus der die Einzelkomponenten gebildet werden. Linalool z. B., in vielen Pflanzen vorgebildet, bildet die Grundsubst. verschied. Verb. (Linalylacetat, Limonen, Geraniol, Nerol, Terpincol, Cymol, Citral, Citronellol, Citronellal, Menthon, Methylheptenon, Myrcen, Ocimen), die alle nach bekannten Verff. aus diesem Alkohol in vitro darstellbar sind. In linaloolhaltigen natürlichen Essenzen findet man diese im Labor. darstellbaren Deriv. ebenfalls. Für ihre Entstehung in vivo spielt das Chlorophyll eine wichtige Rolle. Dies wird an verschied. Rkk. erläutert. Weitere Parallelen ähnlicher Art werden behandelt (ringförmige Verb., CH<sub>4</sub>-KW-stoffe). (Ind. Parfümerie 3. 175 bis 181. Juni 1948.)

FREE. 7262

Leopold Ruzicka, *Über das Iron und andere Substanzen mit Veilchengeruch*. Allg. Ausführungen nebst Konstitutionsbetrachtungen über die Isomeren des Irons, Jonen, Iren u. die Jonone unter Angabe einiger physikal. Daten, des Nonadienals u. -ols sowie Hinweis auf die strukturelle Verwandtschaft der Ionone mit den Carotinen u. Ergosterin. (Ind. Parfümerie 3. 374—79. Dez. 1948. Zürich, Eidgenössische Techn. Hochschule.)

ROTTER. 7262

—, *Lavendel und Parfümhersteller*. I. Mitt. *Lavendelwasser und Lavendelgeist*. Allg. Übersicht u. Besprechung von Einzelheiten u. Feinheiten. Wiedergabe verschied. Rezepte: von H. MANN, das Lavendel-CERBELAUD, Ambra-Lavendelwasser, Lavendel extra, Fantasie-Lavendel u. Lavendel nach FOUQUET. Von englischen Rezepten werden mitgeteilt: Lavendel 1214, 1215, 1216 u. 1218 nach W. A. POUCHER; Ambra-Lavendel u. feines Ambra-Lavendel nach FOUQUET; Lavendelwasser nach MANN-



WINTER; Komposition eines Lavendelwassers extra u. Fantasie nach COLA. (Parfumerie mod. 40. 56—61. Aug./Okt. 1948.) FREYTAG. 7276

—, *Lavendel und Parfümhersteller*. 2. Mitt. *Kölnischwässer und Phantasie-Lotionen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Mitt. von Rezepten: Eau du Mont-Caume, Eau de Cologne, Lotion de Roquemartine, Eau du Paradou sowie Abou Temmam. (Parfumerie mod. 40. 62—63. Aug./Okt. 1948.) FREYTAG. 7276

—, *Lavendel und Parfümhersteller*. 3. Mitt. *Parfüme für Taschentücher*. (2. vgl. vorst. Ref.) Besprechung u. Mitt. verschied. Recepte: Chypre I, II u. III, Fougère, Trèfle lavandé, Pois de Senteur, Métamis, Périandre, Péruva, Lever de Soleil, Robigène, Sarpédol; von englischen Rezepten: Santoline, Bouquet des Alpes. (Parfumerie mod. 40. 63—67. Aug./Okt. 1948.) FREYTAG. 7276

—, *Lavendel und Parfümhersteller*. 4. Mitt. *Seifenparfüme*. (3. vgl. vorst. Ref.) Bedeutung der Parfüme für Seifen u. ihre Eigenheiten. Mitt. von Rezepten: Seifenlavendel I, Lavendel II, Lavendel IV, Seifenlavendel nach COLA. (Parfumerie mod. 40. 67—68. Aug./Okt. 1948.) FREYTAG. 7276

Ölwerke Monoy & van der Lande G. m. b. H., Emmerich a. Rh., *Herstellen von kosmetischen Produkten*, z. B. Hautsalbe, -ölen, -cremen u. -puder mit erhöhter Vitamin-F-Wirkung. Ungesätt., mindestens 2 konjugierte C-C-Doppelbindungen im Mol. enthaltende Carbonsäuren oder ihre dissoziierbaren Derivv. werden mit einem biolog. unwirksamen Stoff, z. B. Sälbengrundstoff, Puder, Öle, W., bis auf einen Geh. von höchstens 10000 SHEPHERD-LINN-Einheiten pro g verdünnt. Bcs. geeignet sind: 9.11-Octadecadiensäure (trans-cis), Elaeosterinsäure, die dreifach konjugiert ungesätt. Holzfettsäure des Oiticicaöls, Licansäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 (\text{CH}=\text{CH})_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$ . (Schwz. P. 251 533 vom 26/5. 1939, ausg. 16/8. 1948. Holl. Prior. 27/5. 1938.) E. PETERSEN. 7285

OREC Office Central de Recherches et de Contrôle pour l'Industrie Cosmétique, Genf, Schweiz, *Schönheitspuder*, mit einem p<sub>H</sub>-Wert von 6—6,5, entsprechend dem p<sub>H</sub>-Wert der n. menschlichen Haut, bestehend aus einer Mischung von pulverförmigen Substanzen, vorzugsweise von metall. Polysilicaten. Beispiel: 8,4(%) Ti-Pentasilicat, 5,3 Mg-Pentasilicat, 73,3 Al-Pentasilicat, 8,8 Zink-Pentasilicat, 3,0 SiO<sub>2</sub> u. 1,5 Wasser. (Schwz. P. 254 108 vom 26/3. 1947, ausg. 1/12. 1948.) E. PETERSEN. 7285

Ralph Liggett Evans, Bayshore, Long Island, New York, V. St. A., *Haarentfernungsmittel*, bestehend aus Monothioglycerin (I) in einem Verdünnungsmittel, vorzugsweise in Wasser. Die Lsg. soll ca. 0,4 Mol/liter enthalten. Der p<sub>H</sub>-Wert der Lsg. soll ca. 9—12,5 sein, was durch Zusatz einer genügenden Menge Alkali- oder Erdalkalihydroxyd, bes. Ca(OH)<sub>2</sub>, erreicht wird. (Schwz. P. 249 507 vom 2/5. 1945, ausg. 16/4. 1948. A. Prior. 14/3. 1944.) E. PETERSEN. 7285

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Friedrich Schneider, *Beobachtungen über einige Zuckerrübensorten im Trockenjahr 1947*. Von der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Bernburg wurden folgende Rübensorten (RABBETHGE u. GIESECKE) untersucht: E, N, ZZ u. CR (Cercosporaresistent). Bei dem fruchtbaren Einbecker Boden waren Ertrag u. Zuckergeh. annähernd normal. Die Zuckererzeugung im Doppelzentner pro Hektar je kg Nährstoff nimmt in der Reihenfolge E, N, ZZ, CR ab u. beträgt bei Sorte E bei N 0,46, bei P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,22 u. bei K<sub>2</sub>O 0,43; bei Sorte CR sind es bei N 0,35, bei P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,08 u. bei K<sub>2</sub>O 0,32. Die Schädigung durch Cercospora war bei allen Sorten außer CR erheblich. (Zucker 1. 3—8. Aug. 1948. Einbeck.) TÖDT. 7406

Kurt Blechstein, *Kaltentsaftung der Zuckerrübe*. Von der zu einem feinen Brei zerkleinerten Zuckerrübe wird durch Pressen oder Zentrifugieren der Saft abgetrennt. Dieser Saft kann entweder direkt oder eingedickt in der Zuckerfabrik später vorarbeitet werden. Die Gewichtseinsparungen gegenüber dem Rübentransport betragen ohne Eindicken 30% u. nach dem Eindicken 80%. Der wirtschaftliche Vorteil einer auf diese Weise erreichten Verlängerung der Zuckerkampagne wird erörtert. Auf die Verbilligung bei einer direkten Verwendung von Dicksaft anstatt Zucker wird hingewiesen. (Zucker 1. 7—9. Okt. 1948. Imbshausen, Inst. für landw. Arbeitswiss. u. Landtechnik.) TÖDT. 7412

Brunolf Brukner, *Kaltentsaftung der Zuckerrübe*. Es wird darauf hingewiesen, daß die von BLECHSTEIN (vgl. vorst. Ref.) vorgeschlagene Kaltentsaftung der zerkleinerten Zuckerrübe schon daran scheitert, daß die Trennung von Rübenbrei u. Saft in der Kälte techn. nicht durchführbar ist. Auch der Vorschlag, den Saft eingedickt in die



Fabrik zu schicken, ist unzweckmäßig, da man auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen erst reinigen u. dann erst erwärmen bzw. eindicken soll. Die Angabe BLECHSTEINS, daß Dicksaft sich mit Obst u. Wildfrüchten kombinieren läßt, ist nicht richtig. (Zucker 1. 7—8. Dez. 1948.) TÖDT. 7412

Karl Lanksch, *Verstärkte Auslaugung in Brühfabriken*. In den Brühfabriken enthalten die Schnitzel 2,38 % Zucker, auf Rüben bezogen. Da der augenblickliche Zuckermangel eine stärkere Auslaugung erfordert, wurde durch Steigerung der Auslaugung der in den Schnitzeln verbleibende Zucker von ca. 2,4 auf 0,9 % herabgesetzt. Eine weitere Verbesserung ist durch gleichmäßigeres Arbeiten der in der Zuckerfabrik Barum vorhandenen kontinuierlichen Auslaugung mit dem Rapidapp. zu erwarten. Zu diesem Zweck ist eine Dosierungsvorrichtung vorgesehen. Ferner ist von einer Verwendung der als am geeignetsten festgestellten Schnitzelmesser eine weitere Senkung der Verluste zu erwarten. Die Polarisation in den Trockenschnitzeln lieferte in der Kampagne 1947/48 nur etwa die Hälfte des Zuckers, wahrscheinlich infolge der Dürre des Jahres 1947. Daher wurde die Auslaugung nach dem Zuckergeh. der Preßlinge geregelt. (Zucker 1. 7—9. Juli 1948.) TÖDT. 7412

Ju. M. Shwirbljanski, A. K. Wolobujewa und D. R. Abragam, *Über den Saturationskoeffizienten*. Die Saturationskoeff. unreiner Zuckerlsgg. hängen von der Zus. der Nichtzuckerstoffe, der guten Qualität der Lsg. u. der Temp. ab. Bei hohem Geh. an Nichtzuckerstoffen nimmt die Löslichkeit des Zuckers u. dadurch auch der Saturationskoeff. zu. Geringe Mengen Nichtzuckerstoffe setzen dagegen die Zuckerlöslichkeit herab u. erniedrigen den Saturationskoeff. unter 1. Mit steigender Temp. wird der Saturationskoeff. höher. Völlige Sättigung wird bei 40° erst in 5 Tagen erreicht. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 22. Nr. 6. 13—17. Juni 1948.) R. K. MÜLLER. 7412

Hermann Hirschmüller, *Saftreinigung durch Wofatit*. Die Grundlagen der Ionenaustauschvorgänge mit Wofatit werden behandelt. Da diese nach dem Massenwirkungsgesetz verlaufen, muß der Austauscher im Überschuß sein, wenn man einen hochprozentigen Austausch erzielen will. Der Austausch vollzieht sich in dem Quellwasser, welches an dem Austauscher haftet u. die auszutauschenden Ionen enthält. Auch schwache organ. Basen wie Betain werden durch den Austausch mit erfaßt. Bei einer Vollentsalzung muß zuerst der Kationenaustauscher u. dann der Anionenaustauscher benutzt werden. Dabei entsteht die Gefahr einer Invertzuckerbildung. Deshalb ist das Problem der Entsalzung von Zuckersäften durch Ionenaustausch noch recht weit von einer techn. Lsg. entfernt. — Vf. schlägt vor, Filtersäulen zu benutzen, die zu einer Kolonne zusammengeschlossen u. nach dem Gegenstromprinzip betrieben werden (wie in der Diffusionsbatterie). Der frische Saft trifft also zunächst auf das am meisten verbrauchte Filter. Die Gefäße zur Aufnahme des Wofatits müssen entweder aus säurefestem Material bestehen oder aus Metall, das innen mit Kunststoff ausgespritzt ist. Bei der Entsalzung von Melasse muß diese stark verd. werden, so daß dieses Verf. nicht sehr wirtschaftlich ist. Um die Schwierigkeit der Zuckerinversion zu überwinden, müssen die Temp. erniedrigt u. die Zeiten verkürzt werden. Auch durch eine Teilentgasung kann die Inversionsgefahr verringert werden. (Zucker 1. 5—6. Nov. 8—9. Dez. 1948. Berlin, Inst. für Zuckerind.) TÖDT. 7412

D. Bubnow, *Herstellung von Milchzucker*. Schilderung des Standes der Technik. Die Ausbeute an Milchzucker aus süßer Ausgangsmolke beträgt rund 2,5 %. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 8. 11—15. Aug. 1948. Russ. Hauptverwaltung der Butterind.) FÖRSTER. 7444

A. Rosanow, *Neue Maßnahmen in der Technologie der Lactosegewinnung*. Die Eiweißstoffe der Molke werden durch Erhitzen auf 90—92° bei einem Säuregeh. von 25—30° T unter Zugabe von 1 % einer 20 %ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. (bei saurer Molke unter Zugabe einer 10 %ig. Kalkmilch) bis zur Herst. einer Acidität von 15—20° T abgeschieden. Nach Eindampfung auf einen Geh. an Feststoffen von 48—57 %, zweckmäßig 53—55 %, bei 70° erfolgt die Abtrennung der Lactose (I) aus der eingedampften Molke unter Abkühlung des Kristallisats auf 10° innerhalb 35 Stdn., wobei der I-Geh. der Melasse auf ca. 17 % heruntergeht. Die Abtrennung von I geschieht in Zentrifugen, worauf durch Waschen mit kaltem W. unter Verlust von 3 % I der Eiweißgeh. auf 0,16—0,27 % herabgesetzt werden kann. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 9. 19—24. Sept. 1948.) FÖRSTER. 7444

Heinrich Meyer, *Gedanken zur Stärkelforschung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. I. 1346 referierten Arbeit. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 233—234. Nov. 1948. Hamburg.) ROTHE. 7448



## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

—, *Neue ionenaustauschende Kunstharze.* Speziell für die Anwendung in der Nahrungsmittelindustrie wurde eine neue Serie von „Amberlit“-Kunstharzen herausgebracht, von denen „Amberlit IRA 400“ das am vielseitigsten verwendbare ist, da es aus sauren, neutralen u. schwach alkal. Lsgg. bis zu einem  $p_H$  von annähernd 10 negative Ionen adsorbiert u. wie eine starke Base wirkt. Bes. vorteilhaft ist seine Anwendung im Gemisch mit „Amberlit IR 105“, da dann eine vollständige Entfernung aller Ionen auch aus Lsgg. mit stark schwankendem  $p_H$  wie z. B. *Milch, Blut, Rohzucker, Proteinhydrolysaten* usw. möglich ist. Genannt werden ferner noch „Amberlit IR 120“ das bis zu  $p_H$  14 wie eine starke Säure als Adsorptionsmittel für Kationen wirkt, u. „Amberlit IR 50“, das im  $p_H$ -Bereich 6—14 wie eine schwache Säure als Kationenaustauscher wirkt. (Food Ind. 20. 93. 200. 202. Aug. 1948. Resinous Products & Chemical Co., V. St. A.) KALIX. 7630

M. v. Schelhorn, *Zur Frage der Wirksamkeit und richtigen Anwendung von chemischen Konservierungsmitteln in der Lebensmittelindustrie.* Vf. zeigt an einigen prakt. Beispielen, daß der konservierende Effekt grundsätzlich vom  $p_H$ -Wert des Mediums sowie von der Zus. des Konservierungsmittels abhängig ist. Besteht das letztere aus Alkali- bzw. Erdalkalisalzen von Säuren mit konservierenden Eigg. (Ameisen-, Benzoo- oder Salicylsäure), so ist bei  $p_H$  5 kein konservierender Effekt unter den üblichen Konzentrationsverhältnissen zu erwarten; erst von etwa  $p_H$  3 ab tritt Wirksamkeit auf. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 144. Juli 1948. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) ROTHE. 7634

Willis A. Gortner, Faith Fenton, Frances E. Volz und Ella Gleim, *Wirkung fluktuierender Lagerung. Temperatur und Qualität gefrorener Nahrungsmittel.* Bericht über Kühlagerungsverss. mit Schweinebraten, Erdbeeren, Sojabohnen u. Erbsen über 1 Jahr bei 0—10° F bzw. bei alternierender Kühlung zwischen 0—20° F in 6tägigem Kreislauf. Laufend wurden Geschmacksproben, Vitaminbestimmungen u. andere Haltbarkeitsprüfungen durchgeführt. Ranziditätserscheinungen waren nach 12 Monaten bei 0° noch nicht festgestellt. Ascorbinsäureverluste waren bei 10° F bzw. fluktuierender Kühlung bereits nach einigen Monaten bemerkbar. Bei 0° F zeigten sie sich erst nach längerer Lagerdauer in geringem Ausmaße. Bei der Lagerung zeigten sich keine Thiaminverschiebungen bei Fleischkonserven. Die fluktuierende Lagerung wirkt sich schädigender aus als die bei 0° F. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40. 1423 bis 1426. Aug. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) GRIMME. 7636

Robert Mayr, *Der gegenwärtige Einsatz von Sojaerzeugnissen in der deutschen Ernährungswirtschaft.* Vf. schlägt einen Höchstzusatz von 2,5% Sojamehl vor u. berechnet — bei 333 g Brot pro Tag — eine Erhöhung des Eiweißgeh. von 2,8% pro Tag. (Getreide, Mehl Brot 2. 140—41. Sept. 1948. Hamburg.) ROTHE. 7660

E. Drews, *Über Kindernährmittel.* Kurze Besprechung u. Analysentabelle mit Durchschnittswerten. (Getreide, Mehl Brot 2. 97—98. Juni 1948.) HAEVECKER. 7670

Pelshenke, *Teigwaren.* Kurzbericht über Mehlinterss., Trocknung, maschinentechn. Unterss., Zusätze u. Betriebskontrolle. (Getreide, Mehl Brot 2. 96. Juni 1948.) HAEVECKER. 7672

H. Pool, *Über Trocknung von Teigwaren.* Zur Kürzung der langen Trocknungszeiten in der Teigwarenfabrikation empfiehlt Vf. 2std. direkte Erwärmung bis zu 70° zwecks Auslösung eines Schwitzprozesses, der das W. aus den Teigwaren von innen nach außen treibt. Eine Eiweißschädigung ist nicht zu befürchten, da anfangs die Verdunstungskälte eine Übererwärmung verhindert u. mit Fortschreiten der Trocknung die Möglichkeit der Eiweißkoagulation verringert wird. Um Trockenrisse zu vermeiden, muß in Form einer kurzen Nachbehandlung gekühlt werden. (Getreide, Mehl Brot 2. 127—29. Aug. 1948.) THOMAS. 7672

Alfred Rotsch, *Enzymatische Studien beim Kohlenhydratabbau.* Für die Gewinnung süßschmeckender Prodd. durch enzymat. Verzuckerung stärkehaltiger Rohstoffe u. ihre Ausnutzung für die Bäckereitechnik werden eigene Unterss. über die Ausnutzungsmöglichkeiten der Mehlenzyme u. den Zuckergeh. verschied. Getreidemaischen besprochen. Maismehlmaischen erwiesen sich als wesentlich süßer als Weizenmehlmaischen, da ihr Geh. an Glucose das Doppelte bis Dreifache betrug. (Getreide, Mehl Brot 2. Nr. 7/8. 50—52. April 1948. Detmold.) HENGST. 7674

Bianca Casale Buonoconto, *Einfluß einer Zugabe von Gerstenmehl zu Weizenmehl auf die physikalischen Eigenschaften von Brotteig.* Mischungen von amerikan. u. italien.



Weizenmehl mit 5, 10, 15 u. 20% Gerstenmehl wurden auf ihre Backeigenschaften mit den CHOPINSchen Extensimeter u. dem BRABENDERSchen Farinographen geprüft. Hierbei zeigten die Werte P u. G des Extensimeters mit steigendem Gerstenmehlzusatz steigende Tendenz, während die BRABENDERwerte abnehmen. Die Ausschläge sind so groß, daß sich aus ihnen ein Gerstenmehlzusatz nachweisen läßt. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 496—79. 1948. Catania, Staz. sperim. di Granicoltura.)

GRIMME. 7674

P. Weyland, *Die Rolle der organischen Säuren bei der Bekämpfung der Brotkrankheiten, Fadenziehen und Schimmeln*. Die Prüfung einer großen Zahl organ. Säuren ergab, daß Essigsäure die stärkste Wrkg. gegen das Fadenziehen ausübt. Ihre für das Gebäck nachteiligen Begleiteigg. werden bei Anwendung des Ca-Salzes behoben. Ein Zusatz von 0,4% Ca-Acetat (auf Mehl berechnet) verhindert das Fadenziehen absolut sicher, selbst unter ungünstigsten äußeren Bedingungen. 0,2% Ca-Propionat (auf Brot berechnet) zögert die Schimmelbdg. um 5 Tage, 0,3% um 10 Tage hinaus, was für Schnittbrot im allg. voll genügt. Ca-Propionat ist das einzige Mittel gegen Schimmelbdg. bei Brot, das ohne gesundheitliche Bedenken angewandt werden kann. (Getreide, Mehl Brot 2. 151—53. Okt. 1948.)

THOMAS. 7674

A. Schulz, *Anwendung von Konservierungsmitteln zur Schimmelbekämpfung bei Brot*. Besprochen werden die einzelnen auf Brot vorkommenden Schimmelpilze, das pH-Optimum bei der Entw., die Einw. von Fett- u. Oxyssäuren auf das Wachstum u. die Propionsäure als Verhütungsmittel gegen den Schimmelbefall. Der Zusatz von Propionsäurebakterien zu mehrstufigen Sauerführungen brachte geringe Erfolge, reichte aber nicht aus, um den Schimmelbefall vollständig zu verhüten. Bessere Erfolge konnten in Kurzsauerführungen erzielt werden, bei denen sich der Propionsäureanteil im Kurzsauerteig auf 0,20—0,25% erhöht. Die Führung soll 3—5 Stdn. bei 25—30° erfolgen. (Getreide, Mehl Brot 2. 93—95. Juni 1948.)

HAEVECKER. 7674

A. Schulz, *Über neue Brotkrankheiten durch Kreide- und Hopfenschimmel*. Unter den Schimmelpilzen des Brotes wurde im vorigen Jahre bes. Kreideschimmel (*Trichosporon varibale*) u. Hopfenschimmel (*Monilia sitophila*) neu beobachtet. Neben einer bakteriolog. Klassifizierung u. Beschreibung der morpholog. Merkmale wird über Verss. zur physiolog. Kennzeichnung hinsichtlich Abhängigkeit von Temp. u. Säure berichtet. Die Kreidekrankheit tritt vorwiegend bei in Dampfkammern hergestellten Schnittbroten auf u. wird durch Luftinfektion verursacht. Durch 0,1% Ameisensäure-Zusatz wird das Wachstum unterdrückt. Der Hopfenschimmel erzeugt starke Rotfärbung der Brotoberfläche u. Krume u. kann durch übliche Maßnahmen zur Schimmelverhütung genügend bekämpft werden. (Getreide, Mehl Brot 2. 153—57. Okt. 1948. Detmold, Reichsanst. für Getreideverarb.)

THOMAS. 7674

—, *Einrichtung eines Bäckerei-Laboratoriums*. Kurze Beschreibung des C. J. PATTERSON-Bäckerei-Laboratoriums in Kansas City, Mo. Als wichtigste Entdeckung wird die Anwendung des *Polyalkoxyesters* „Sta-Soft“ zur monatelangen Frischhaltung von Brot angesehen. (Food Ind. 20. 117. März 1948.)

KALIX. 7674

O. Doose, *Die Pumpernickelherstellung*. Bericht über Geschmack, Backofen- u. Backkästenfrage, Teigführung, Backdauer, Lagerung u. Haltbarmachung. (Getreide, Mehl Brot 2. 79—80. Juni 1948.)

HAEVECKER. 7674

L. C. Baker, T. L. Parkinson und P. M. Knight, *Der Vitamin C-Gehalt von Kartoffeln, welche auf kulturfähigem Land gewachsen waren*. 2. Mitt. *Kartoffeln von 1946*. Je 6 Proben von 13 verschiedenen Varietäten von Kartoffeln wurden untersucht. Einige signifikante Unterschiede wurden gefunden, so daß eine rohe Klassifikation stattfinden konnte. Düngungseinfl. wurden nicht gefunden, entsprechend früheren Befunden von 1945. Der durchschnittliche Vitamin C-Geh. von 9 der 13 im November/Dezember untersuchten Proben betrug  $14 \pm 0,03$  mg%. Bei 6 hiervon nochmals im folgenden Mai untersuchten Arten war der durchschnittliche Geh. auf  $8 \pm 0,01$  mg% gefallen. Auch diese Ergebnisse entsprachen früheren Unterss. aus dem Jahre 1943/44. Im allg. war der Geh. an Dehydroascorbinsäure n., woraus geschlossen werden kann, daß früher (1945) gefundene hohe Werte durch einen klimat. Einfl. verursacht worden waren. (J. Soc. chem. Ind. 67. 118—20. März 1948. London, Lyons Labor.)

SCHEUNERT. 7678

Hermann Flick, *Die Herstellung von Trockenspeisekartoffeln*. Abriß der betriebs-techn. Fragen bei der Kartoffelrocknung. Das Blanchieren dauert bei einer Temp. von 90—100° 3—6 Minuten. Das Blanchierwasser muß oft erneuert werden, damit es nicht durch aufgenommene verkleisterte Stärke die Oberfläche des Blanchiergutes verkleinert. Anschließend an das Kühlen mit W. muß sofort der Trocknungsprozeß ein-



setzen. Maximale Trocknungstemp. 75—80°. (Ind. Obst- u. Gemüsewert. 33. 13 bis 15. 4/11. 1948. Braunschweig.) HÜCKSTÄDT. 7678

Hugh A. Gauch und Leland E. Scott, *Verhinderung der Bildung von dunklen Körnern in verpackten Maiskolben*. In unreifen Maiskolben, die geschält u. eingekocht werden, werden die beim Schälen beschädigten Körner ähnlich wie Schadensstellen im Obst braun. Da dies auch schon bei leichtesten, dem Auge nicht erkennbaren Beschädigungen eintritt, ist ein Aussortieren nicht möglich. Man kann die Bräunung jedoch durch ein Säurebad (1,1 qt. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100 Gall. W.) vor dem Einkochen verhindern. (Food Ind. 20. 72—73. Febr. 1948. College Park, Md., Maryland Agric. Exp. Station.) KALIX. 7686

P. Fournier und A. Digaud, *Die chemische Zusammensetzung von Sorgho (Sorghum vulgare Pers.)* Es werden Analysendaten besprochen, aus denen hervorgeht, das Sorgho in seiner chem. Zus. den gleichen Calorienwert wie Getreide besitzt, während der Geh. an mineral. Bestandteilen u. Vitaminen wesentlich geringer ist. (Bull. anciens Élèves École franç. Meunerie 1948. 224—26. Nov./Dez. Labor. de Physiologie de la Nutrition de l'École des Hautes-Études.) HAEVECKER. 7686

Francesco Seurti, *Tiefkühlung von Früchten und vegetabilischen Produkten*. Sammelbericht über die Wrkg. von Tiefkühlung auf die verschied. Früchte u. Gemüsearten betr. Haltbarkeit u. Vitamingehalt. (Ann. Speriment. agrar. 1948. [N.S.] 2. Suppl. CVII bis CXLVIII. Turin, Staz. Chimo-Agrar. sperim.) GRIMME. 7688

W. R. Barger, W. T. Pentzer und C. K. Fisher, *Kühlagerung von getrockneten Früchten*. Systemat. Verss. ergaben, daß durch eine Lagerung bei 0° bei einer relativen Feuchtigkeit von 55% fast alle sonst auftretenden Schäden vermieden werden. Die Vers.-Technik wird ausführlich beschrieben. — 5 farbige Abbildungen. (Food Ind. 20. 67—70. März 1948. Agric. Res. Admin., Bureau of Entomology and Plant Quarantine, Bureau of Plant Ind., Soils and Agric. Eng.) KALIX. 7688

Wilhelm Buyken, *Probleme der Gemüsetrocknung*. Zeitgemäße wirtschaftliche Fragen der Gemüsetrocknung werden erörtert. (Ind. Obst- u. Gemüsewert. 33. 88—89. 23/12. 1948. Vluyn.) HÜCKSTÄDT. 7690

Werner Böttcher, *Moderne Pilzverwertung*. Bei der Dosenkonservierung von Pilzen sollte das Blanchierwasser trotz leichter Trübung mitverwendet werden. Die Trocknung von Pilzen soll im allgemeinen bei 60° erfolgen. Auf die Silierungsmöglichkeit wird verwiesen. (Ind. Obst- u. Gemüsewert. 33. München, 74—76. 9/12. 1948.) HÜCKSTÄDT. 7690

Hermann Ohler, *Molken-Gewürzsäure in der Konserven-Industrie*. Die Molken-gewürzsäure (I) enthält 2,6—3,3% Milchsäure. Bohnen u. Gurken, mit I zubereitet, behalten eine natürliche frische Farbe u. bleiben bei richtig gewählter Sterilisation fest u. saftig. (Ind. Obst- u. Gemüsewert. 33. 18—19. 4/11. 1948.) HÜCKSTÄDT. 7690

N. B. Guerrant, O. B. Fardig, M. G. Vavich und H. E. Ellenberger, *Nährwert von Konserven — Einfluß von Lagertemperatur und -zeit auf den Vitamingehalt*. Die Prüf-dauer erstreckte sich auf 4—24 Monate bei Lagertemp. von 50—80° F (10—27° C). Berücksichtigt wurden die Vitamine Ascorbinsäure, Carotin, Thiamin, Riboflavin u. Niacin. Ganz allg. nimmt der Geh. aller Vitamine ab. Am besten hält sich Carotin. Als beste Lagertemp. werden 50° F (10° C) bezeichnet. Bei Ascorbinsäure betrug die Abnahme in 24 Monaten bei Aprikosen 48%, bei grünen Spargeln 79%. Die geringste Riboflavinabnahme wurde nach 2 Jahren bei grünen Bohnen (27%) die höchste bei Süßerbsen (77%) beobachtet. Größte Niacinabnahme in 2 Jahren bei grünen Spargeln (71%) u. bei Limabohnen (94%). (Ind. Engng. Chem. 40. 2258—63. Dez. 1948. Stato College, Pa.) GRIMME. 7692

J. Liese, *Zur kommenden Bucheckernernte*. Hinweis auf den Reichtum der Bucheckern an Nährstoffen (36% Rohprotein, 28% Fett in der Trockenmasse), Forderung aufbegrenzten Genuß von Bucheckern (Mandeltersatz) sowie Beschränkung in der Verwendung der Preßkuchen als Viehfutter wegen des im Samengewebe enthaltenen fettunlös. Giftstoffes (Fagin) chem. noch unbekannter Natur (Alkaloid?, Saponin?). Ratschläge für rationelle Ernte u. Behandlung des Erntegutes. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 267—68. 1/9. 1948. Eberswalde.) TAUFEL. 7692

Georg Büttner, *Über den Gehalt des Honigs an Bor*. Honig enthält normalerweise Bor, das aus den Pflanzen kommt, für die es als Spurenelement von unbedingter Wichtigkeit ist. Der B-Geh. der Pflanzen u. damit auch des Honigs überschreitet eine bestimmte Höchstgrenze nicht. In den verschied. vom Vf. untersuchten Honigproben



schwankt der Borgeh. zwischen 0,05 u. 1 mg-%, entsprechend einem Mittel von 1,5 bis 2,2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auf Trockensubstanz bezogen. Zur Best. eignet sich die colorimetr. Meth. nach STETTBACHER mit p-Nitrobenzol-azochromotropsäure als Reagens (Fehlergrenze 10–15%). Da Zucker nur sehr wenig Bor (etwa 0,05 mg% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) enthält, ist möglicherweise die Nosema-Erkrankung der Bienen eine Bor-Mangelkrankheit. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 573–76. 1948. Berlin, Inst. für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie.)  
HÄZEL. 7700

B. Hottenroth, *Vergleich der Pektinengewinnungsverfahren*. Vortragsreferat. Erörterungen über den chem. Bau der Pektine u. ihre Gewinnung aus Citrusrückständen, Apfeltrestern, Rübenschnitzeln u. Sonnenblumendolden. Hinweis auf die Herst. niedereresterer Pektine. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 197. Sept. 1948. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.)  
TAUFEL. 7702

Günther Wendland, *Vergleichende Vitamin C-Bilanz bei der fabrikmäßigen Herstellung von Süßmost und Marmelade*, 2. Mitt. *Über die Vitaminerhaltung bei der technischen Nahrungsmittelverarbeitung*. (1. vgl. Vitamine u. Hormone 5. [1943.] 46.) Vf. bestimmt in Proben von Süßmost u. Marmelade, die aus tiefgekühlten schwarzen Johannisbeeren einheitlicher Herkunft u. Sorte hergestellt waren, den Geh. an Ascorbinsäure u. Dehydroascorbinsäure durch Titration mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol. Die Vitaminverluste bei der Süßmostbereitung entstehen weniger während der Verarbeitung als vielmehr beim Lagern. Zweimaliges Pressen ist vorteilhaft. Marmelade war dem Süßmost deutlich überlegen u. zeigte in der Kolloidmühle eine nur 9,3%ige Abnahme von Ascorbinsäure. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 127–37. März 1948.)  
MEINER. 7706

G. B. Armstrong, *Eine neue Verwendung von Trockeneis*. Mit Hilfe einer Spezialvorr. ist es jetzt möglich, Trockeneis (festes CO<sub>2</sub>) in fl. CO<sub>2</sub> von geeignetem Druck zu verwandeln, so daß es bei der Herst. von CO<sub>2</sub>-haltigen Getränken verwendet werden kann. Das dazu benutzte Trockeneis muß jedoch eine größere Reinheit als das üblicherweise für Kühlzwecke benutzte haben. (Food Ind. 20. 110–11. Okt. 1948. New York City, Mathieson Chemical Corp., Carbon Dioxide Div.)  
KALIX. 7706

A. Beythien, *Die Bedeutung der Süßstoffe für die Volksernährung und die Volkswirtschaft*. Besprochen werden Saccharin u. Dulcin, ihre wichtigsten Herstellungsverf. u. ihre physiol. Wirkung. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 266–68. Dez. 1948.)  
GRIMME. 7712

Volker Hamann, *Süßkraft oder Süßungsgrad? Benzoessäuresulfimid oder -sulfimid?* Ablehnung des abwegigen Ausdruckes „Süßkraft“ für süßschmeckende Stoffe, dafür ausschließliche Verwendung des Begriffes „Süßungsgrad“. Vorschlag, die Bezeichnung „Benzoessäuresulfimid“ für Saccharin zugunsten des chem. richtigen „Benzoessäuresulfimid“ aufzugeben. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 175. Aug. 1948.)  
TAUFEL. 7712

Ernst Goldstein, *Gegenwartsfragen bei Aromen*. Da die Aromen u. Essenzen im weiteren Sinne zu den Gewürzen zu zählen sind, muß von ihnen eine bes. Ergiebigkeit u. Sauberkeit im Geruch u. Geschmack gefordert werden. Wegen der schlechten Qualitäten auf dem Markt sind Richtlinien über Aromen u. Essenzen notwendig. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 101–03. Mai 1948. Bielefeld, Städt. Untersuchungsamt.)  
ROTHE. 7714

N. Dimofte und I. Vlădescu, *Beitrag zur chemischen Untersuchung rumänischer fermentierter Rauchtabake*. Vf. geben Analysenbefunde verschied. Tabaksorten. (Bul. Cult. Ferment. Tutunului [Bull. Inst. exp. Cult. Ferment. Tabac] 37. 129–64. Jan./Dez. 1948.)  
LIEBNER. 7734

Constantin Pyriki, *Über das Verhalten von Zigaretten unter verschiedenen Lagerungsbedingungen*. Bei der Lagerung verpackter Zigaretten aus Orienttabaken trat eine Verminderung im Geh. an NH<sub>3</sub> u. reduzierenden Substanzen (lösl. Kohlenhydraten) u. Erniedrigung des p<sub>H</sub>, nach langer Zeit auch an Nicotin ein. (Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 88. 279–87. Juni 1948. Dresden.)  
GRAU. 7734

L. Stoloff, J. F. Punchochar und H. E. Crowther, *Verhinderung des ranzigen Geschmacks bei gefrorenen Makrelen*. Infolge ihres außergewöhnlich hohen Fettgeh. nehmen gefrorene Makrelen nach spätestens 3 Monaten einen ranzigen Geschmack an, dessen Auftreten durch Behandlung mit einem Antioxydationsmittel verhütet werden kann. Verss. mit Lsgg. von Ascorbinsäure (0,2%), Gallussäure (0,1%), Propylgallat (0,1%), Thiodipropionsäure (0,1%), Guajacharz (0,2%), Lecithin + Ascorbinsäure (0,2% + 0,1%) u. nor-Dihydroguajarsäure (= NDGA-Säure) (0,1%) in gereinigtem Cocos- oder Baumwollsaatöl ergaben, daß diese Antioxydationsmittel alle die erwartete



Wrkg. zeigen, das geeignetste Mittel dazu ist die 0,1% NDGA-Säurelösung. (Food. Ind. 20. Nr. 8. 80—82 u. 208. Aug. 1948. Boston, Mass., U. S. Fish and Wildlife Service u. Atlantic Coast Fisheries.) KALIX. 7572

—, *Waschen und Pasteurisieren von Frischeiern*. Die für den Überscetransport in frischem Zustand bestimmten Eier werden zunächst mit W. von 146° F (63° C) durch scharfe Bürsten gewaschen, dann mit heißem W. abgespült u. schließlich mit Kaltluft getrocknet; zuletzt werden sie mit einer feinen Ölschicht besprüht. (Food. Ind. 20. 71. März 1948.) KALIX. 7754

Nis Petersen, *Schwankungen im C-Vitamingehalt der Milch und ihre Ursachen*. Nach Unters.-Ergebnissen verschied. (hauptsächlich nordischer) Forscher ist der Vitamin-C-Geh. der Milch unabhängig von Futter u. von jahreszeitlichen Einflüssen, da die Kuh imstande ist, die Ascorbinsäure zu synthetisieren. Der Geh. ist immer nahezu konstant u. beträgt im Mittel etwa 20 mg je Liter. Der Gesundheitszustand des Euters ist dabei wichtig. Vermindernd wirken Licht, Luft, höhere Temp. bei Aufbewahrung u. Behandlung, bes. bei längerer Dauer. Relativ unschädlich ist die moderne Plattenpasteurisierung (71° C; 16 Sek.), wenn sofort wieder auf 2° C abgekühlt wird. Katalyt. schädigend wirken bestimmte Metalle (Sn, Zn, Ni, Mn, ganz bes. Fe u. Cu), vor allem bei höherer Temp.; indifferent bei Zimmertemp. sind Al, Ti-Säuren verzögern, Alkalien fördern die Zerstörung des Vitamins C. Leicht zerstörbar ist gebildete Dehydroascorbinsäure. Eine künstliche Vitaminanreicherung der Milch wäre wirtschaftlich durchaus tragbar u. gesundheitlich sehr wichtig. (Molkerei-Ztg. 2. 7—9. 10/1. 1948. Kopenhagen.) HÄBEL. 7756

—, *Biotin (Vitamin H) in Milch und Käse*. Nach RITTER enthält Vollmilch 2 bis 2,5 γ Biotin in freier Form; da es wasserlös. ist, ist es in Magermilch u. Molke in etwa gleicher Menge enthalten. In Käse schwankt der Geh. je nach Sorte recht stark, sogar äußere u. innere Teile derselben enthalten verschied. Mengen. Durch mikrobiol. Vorgänge kann Neubildung von Biotin im Käse stattfinden, so daß der Biotingeh. im Käse höher sein kann als in der Molke. (Molkerei-Ztg. 2. 430. 16/10. 1948.) HÄBEL. 7756

T. Goroschkow, *Herstellung von Kondenssahne aus Sammelmilch*. Eine bei 50° C aus eingeschmolzener Butter u. W. hergestellte Mischung (1:3) wurde 10 Min. durchgerührt. Zu dem abgetrennten Fett wurde Vollmilch von 50° in einer zur Erzeugung von Sahne mit einem Fettgeh. von 27—30% benötigten Menge gegeben, worauf das Gemisch in einem Separator mit 7000 Umdrehungen/Min. durchgearbeitet wurde. Das bei 90° pasteurisierte u. anschließend auf 15—18° abgekühlte Erzeugnis enthielt nach Zuckerzugabe 25(%) W., 19,5 Fett u. 38,6 Saccharose u. hatte eine Acidität von 37,5° T. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 8. 43. Aug. 1948.) FÖRSTER. 7756

Georg Klupsch, *Die Herstellung von künstlicher Vollmilch und künstlicher Sahne (Cocosahne)*. Es wird die nach dem 1. Weltkrieg verschiedentlich durchgeführte Herst. von künstlicher Sahne, sog. Cocosahne aus Cocosfett (Palmin) u. Trockenmagermilchpulver u. künstlicher Vollmilch aus ungesalzener Butter, Trockenmagermilchpulver u. etwas Reisstärke geschildert. (Molkerei-Ztg. 2. 19. 10/1. 1948. Wenings, [Oberhessen].) HÄBEL. 7756

K. Kumetat, *Grundfragen der Molkenverwertung*. Entgegen der Ansicht von ZELER (C. 1948. E. 516), daß die Molke nach vorheriger Eindickung wieder verfüttert werden solle, wird auf die physiol. Bedeutung der Molke hingewiesen. Das Molke-eiweiß ist als Heilmittel bei Hungerschäden wichtig. Auch der Vitaminkomplex, der Milchzucker u. die Mischsalze sollten therapeut. Verwertung zugeführt werden. Der unangenehme Molke-Geschmack u. die schlechte Haltbarkeit zwingen zu einer gewissen Bearbeitung der Molke. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. Nr. 29. 2. Umschlagseite 18/11. 1948. Stuttgart, Württ. Milchverwertung AG., Laboratorium.) O. BAUER. 7756

J. Klosa, *Die Molkenverwertung, ihre Bedeutung für Pharmazie und Ernährung*. In Erwiderung auf die C. 1948. I. 252 u. 735 referierten Arbeiten von MARX u. SCHADE weist Vf. auf die zahlreichen Verf. einer techn. Verwertung von Molke hin, die in der Praxis bereits Eingang gefunden haben u. zu vielen Präpp. von ernährungsphysiol. u. therapeut. Bedeutung führten. (Pharmaz. Ztg. 84. 334—36. 15/7. 1948.) SCHINDLER. 7756

Friedrich A. Friedel, *Filtrationsprobleme bei der Molkeaufbereitung*. Die durch aus- geschiedene Eiweißteilchen hervorgerufene Trübung der Molke läßt sich mittels Filtration durch Tücher u. dgl. in Filterpressen nicht entfernen, da die Filtertücher schon



nach kurzer Zeit mit einem kaum noch durchlässigen Eiweißfilm überzogen werden. Zugabe von 0,1—0,5% Kieselgur zur Molke u. anschließende Filtration durch ein bereits mit einer Kieselgursschicht beladenes BERKEFELD-Filter verhindern die Filmbldg. u. ergeben ein klares, nicht mehr nachtrübendes Filtrat. Die vorherige Entfernung der Eiweißhauptmenge aus der anfallenden Molke geschieht durch 10—15 Min. langes Erhitzen auf 100° bei  $p_H$  4,5. Die günstige Filterwrkg. beruht auf Adsorption zwischen Kieselgur u. den Schwebeteilchen. Der sich auf der Filterkorze absetzende Filterkuchen wird bei Nachlassen der Filtration durch einfache Rückspülung mit W. entfernt. Schemat. Übersicht über die Wirkungsweise der Filter u. Erörterung einiger techn. Fragen. (Milchwissenschaft 3. 292—96. Okt. 1948. Celle, Berkefeld-Filter-Ges.)

GRAU. 7756

Albert Regamey, Vovey, Schweiz, *Teigprodukt*. Getreidemehl (I) wird mit saurem Milchserum (II) zu Teig vorknetet u. erwärmt. Dabei wird ein Teil der Stärke in Dextrine übergeführt. Z. B. werden 100 g I mit 100 g II vermischt u. 10 Min. auf 40° erwärmt. Der Teig eignet sich zur Herst. von Makkaroni, Nudeln u. dgl. (Schwz. P. 249 109 vom 21/2. 1946, ausg. 16/3. 1948.)

KRANZ. 7673

Stibergs Livsmedelshandel Aktiebolaget, Göteborg, Schweden (Erfinder: O. Jönssen), *Herstellung von Kartoffelschnitzeln*. Vor dem Kochen auf Trockenkartoffel werden die Kartoffeln mit wss. Lsgg. von Stärke abbauenden Enzymen, bes. Diastase, Säure oder anderen Stärke abbauenden Mitteln behandelt. Man kann den Lsgg. auch noch Enzyme zusetzen, die Eiweißstoffe u. Glucoside abbauen; bes. geeignet ist hierfür Emulsin. Man kann ferner noch Geschmacks- u. Farbstoffe zusetzen. Nach Kochen u. Verarbeitung auf Trockenkartoffeln (Pommes Chips) werden knusperige u. haltbare Prodd. gewonnen, die kein W. anziehen. (Schwed. P. 123 229 vom 13/6. 1946, ausg. 9/11. 1948.)

J. SCHMIDT. 7679

Unipektin A. P., Zürich, Schweiz, *Herstellung von Gelen*. Eine Mischung von wasserlös. Pektat wie Ammonium-, Na-, K-Pektat, einem Erdalkalisalz einer organ. Oxyssäure, einem Alkalisalz einer mehrwertigen Säure als Dispergator u. einer organ. Säure zur Einstellung eines  $p_H$ -Wertes von 3,4—7 wird in W. gelöst, erhitzt u. allmählich abgekühlt, wobei sich ein stabiles, reversibles Gel bildet. Die Mischung (I) besteht z. B. aus 1 g Na-Pektat, 0,4 g  $Na_2CO_3$ , 0,4 g Na-Pyrophosphat u. 0,08 g Ca-Malat. Die I wird in 100 cm<sup>3</sup> W. gelöst, erhitzt u. noch mit 0,3 g Weinsäure zur Einstellung eines  $p_H$  von 4,4 versetzt. (Schwz. P. 251 635 vom 29/7. 1944, ausg. 1/9. 1948.)

KRANZ. 7703

Kindler & Co., Bern, Schweiz, *Konservieren von Röstkaffee*. Zur Verhinderung des Ranzigwerdens u. Aromaverlustes wird der geröstete Kaffee in einer gasdichten, mit  $CO_2$ -gefüllten Hülle aus Cellulosefolien aufbewahrt. (Schwz. P. 251 110 vom 11/2. 1947, ausg. 1/7. 1948.)

KRANZ. 7721

Karel Beijer, Groningen, Niederlande, *Kaffee- und Kaffee-Ersatz-Extrakt*. Gemahlener Röstkaffee oder -Kaffeersatz wird mit wenig W. bei Temp. von 60—90° extrahiert, der Extrakt auf -3 bis -10° abgekühlt, wobei er sich in eine fl. u. eine feste Phase (I) trennt. Der Extraktionsrückstand wird erneut extrahiert u. der Extrakt mit der I vereinigt. Die Mischung (II) wird dest., das Destillat aufgefangen u. mit der im Vakuum konz. II vereinigt. (Schwz. P. 250 652 vom 14/1. 1946, ausg. 1/7. 1948. Holl. Prior. 21/1. 1944.)

KRANZ. 7721

J. J. A. Sleutjes, Scheveningen, Holland *Umwandlung von Fischen oder Fischabfällen in wertvolle Produkte*. Die Fische oder Fischabfälle werden mit starker Säure solange erhitzt, bis sich deutlich 3 Fraktionen bilden. Die 1. Fraktion sind Öle, die für beliebige Zwecke, auch für die menschliche Nahrung (Margarineherst.) oder für die Seifengewinnung verwendet werden können. Die 2. Fraktion sind wss. Lsgg., die mit NaOH oder  $Na_2CO_3$  neutralisiert werden, u. sich dann zur Herst. von Suppen, Aromen, Suppenpasten u. Bouillonprodd., bes. infolge ihres hohen Eiweißgeh. eignen. Die 3. Fraktion sind bes. die Fischköpfe u. andere ungelöste Reste, die als Düngemittel verwendet werden; sie sind hier bes. vorteilhaft, weil sie fettfrei sind. (Schwed. P. 123 293 vom 9/7. 1942, ausg. 16/11. 1948.)

J. SCHMIDT. 7753

N. J. Out, Het drogen van eieren on het bewaren van het ei-poeder. Rapport T. A., 261 Alg. Techn. Afd. T. N. O., Den Haag. 1948. (30 S., 17 Tab. u. 2 Fig.) f 4,75.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

C. Paquot und H. Riehet, *Beitrag zum Studium der Hydrolyse von Triglyceriden*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1948. II. 141 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim.



France, Mém. [5] 15. 770—73. Juli/Aug. 1948. Bellevue, Labor. des Corps Gras du C. N. R. S.)  
ROTTER. 7876

P. H. van der Ley, *Konservierungsmittel für Öle und Fette*. Die bislang übliche Erklärung des Ranzigwerdens (Peroxydtheorie) wird besprochen. Nach Beschreibung einiger sonstiger Schutzmaßnahmen werden die Anwendung chem. Konservierungsmittel u. die von diesen geforderten Eigg. erörtert. Es werden unterschieden: Gruppe A mit Stoffen, die selbst antioxydierende Wrkg. haben, wie Phenole mit einer oder mehreren O-Bindungen in o- oder p-Stellung zur Hydroxylgruppe, z. B. o- u. p-Diphenole, u. Gruppe B mit Stoffen, die die Wrkg. der Stoffe der Gruppe A verstärken, allein aber keine oder nur geringe antioxydierende Wrkg. haben. Zur Gruppe A gehören *Hydrochinon* u. *Brenzcatechin*, *Tocopherole*, die dem Vitamin E verwandt sind u. in den Pflanzenölen, nicht aber in Tierfetten natürlich vorkommen u. zu Tocochinonen oxydiert werden. Das giftige *Gossypol* des rohen Baumwollsaatöles, das *Guajacharz* von *Guajacum officinalis*, die *Nordihydroguajacharzsäure*, die als *1,4-Dipyrocatechyl-2,3-dimethylbutan* erkannt wurde u. bis zu 7% in den trockenen Blättern der als Kreesotstrauch bekannten amerikanischen Wüstenpflanze *Larrea divaricata* vorkommt, die *Tannine*, deren hier wirksame Gallussäure zwecks besserer Fettlöslichkeit zweckmäßig in Fettalkoholester wie Propylgallat bis Laurylgallat übergeführt wird, u. das *Norconidrin*, das durch Demethylieren von Conidrin entsteht, das seinerseits in der Sulfitablaugung aus der Verarbeitung der Schierlingstanne gewonnen wird. — Zur Gruppe B gehören meist Säuren wie *Malonsäure*, *Maleinsäure*, *Fumarsäure*, *Gallussäure*, *Citronensäure*, *Ascorbinsäure* (*Vitamin C*), *Ascorbylpalmitat*, *Phosphorsäure*, *Lecithine*, *Cephaline* u. *Aminosäuren*, bes. *Methionin* in Verb. mit der Nordihydroguajacharzsäure. Wegen der Anwesenheit natürlicher Schutzstoffe in den Pflanzenölen sind die Stoffe der Gruppe B bei diesen schon allein wirksam, nicht aber bei Tierfetten, die noch einen Zusatz von Stoffen der Gruppe A erhalten müssen. Es werden prakt. Kombinationen der beiden Gruppen beispielsweise angegeben u. theoret. Erklärungen aufgestellt. (Chem. Weekbl. 44. 640—42. 6/11. 1948.)  
OVERBECK. 7888

Marius Fauve, *Beitrag zur Kenntnis des Isamöls und seiner Verwendung in der Industrie*. Das aus den Kernen der Ongueka klaineana stammende Isamöl ( $D_{20} 0,977$ ) hat SZ. 2,50; JZ. 227,5; VZ. 191,8; Dien-Zahl 17; AZ. 69,4. Es enthält 0,70% Unverseifbares, 92,2% Gesamtfettsäuren u. 3,6% gesätt. Säuren. Es ist stark lichtbrechend u. ähnelt im Viscositätsverh. dem Ricinusöl. Die Säuren setzen sich zusammen aus 15% Oleinsäure, 75% Linoleinsäure u. 10% Isansäure. Letztere hat die Formel  $CH_2=CH-(CH_2)_4-C\equiv C-C\equiv C(CH_2)_7-COOH$ . Sie spaltet beim Erhitzen  $CO_2$  ab u. geht durch Hydrierung in Stearinsäure über. Sie polymerisiert leicht u. rasch zu einem Harz u. kann bei Verarbeitung des Öls zu Explosionen führen. Das Öl kann industriell zur Gewinnung verbesserter trocknender Öle u. zum Verschneiden anderer trocknender u. nicht trocknender Öle Verwendung finden, ferner als Faktis für die Herst. von Gummi. Durch katalyt. Hydrierung können die Acetylgruppen in Äthylgruppen umgewandelt werden. — Zahlreiche Literaturangaben. (Pointures-Pigments-Vernis 24. 147 bis 152. Mai. 183—88. Juni. 209—14. Juli. 246—51. Aug. 281—84. Sept. 1948.; Official Digest 283. 38—49. Jan. 1949.)  
FREE. 7894

A. W. Lategan, *Chemische Technologie von Soupin-Hai-Leberöl*. 2. Mitt. *Der Einfluß der Lagerbedingungen auf die Haltbarkeit*. Um ein Urteil über den Einfl. der verschied. Faktoren (Beschaffenheit u. Behandlung der Lebern, Verwendung von Konservierungsmitteln, Metallspuren aus den Verarbeitungsmaschinen, Raffinationsmethoden, Einfl. der Luft u. des Lichtes) auf die Haltbarkeit von Haifischeleberöl zu gewinnen, werden vergleichende Verss. durchgeführt. Das Voranschreiten der Umsetzungen wird in üblicher Weise durch Messung der Autoxydation an Hand der Peroxydzahl sowie durch Ermittlung des Rückganges an Vitamin A verfolgt. Zusammenfassend wird festgestellt, daß Metalle allgemein wirksam sind, am stärksten Cu, Messing u. Pb. Die Induktionsperiode wird stark verkürzt, das Vitamin A beschleunigt zerstört, Öl aus älteren Lebern zeigt raschere Veränderungen als solches aus frischen oder mit Borax bzw. Formalin behandelten Organen. Alle Raffinationsverf. setzen die Haltbarkeit herab, wobei Aktivkohle am schädlichsten wirkt. Ausschluß von Luft (inerte Atmosphäre von Stickstoff oder  $CO_2$ ) u. von Licht steigert die Lagerfestigkeit. (J. South African chem. Inst. [N. S.] 1. 95—110. Dez. 1948.)  
TÄUFEL. 7898

Universal Oil Products Co. und Herman Samuel Bloch, V. St. A., *Wasserabspaltung aus Ricinusöl*. Man verwendet als Katalysator eine Substanz aus einer Phosphorsäure u. einem  $SiO_2$ -haltigen Adsorbens (Kieselgur), die bei so hoher Temp. calciniert wurde,



daß sich unter chem. Bindung der Bestandteile eine feste Substanz bildete (z. B. 200 bis 325° bei vermindertem Druck). Das Öl wird bei ca. 30 mm Hg u. 250—300° über den Katalysator geleitet. Als Verdünnungsmittel können Paraffine, wie Gasöl, benützt werden. — Je nach Reaktionsdauer u. -temp. können *Schmier- oder trocknende Öle* erhalten werden. — Beispiele. (F. P. 939 513 vom 3/1. 1947, ausg. 17/11. 1948. A. Prior. 26/5. 1943.) DONLE. 7895

Jiří Polašek, Tschechoslowakei, *Herstellung von Reinigungsmitteln*. Man gibt zu mit Formaldehyd polymerisiertem Harnstoff eine Substanz, die keine Fettsäure enthält u. aus sulfonierten höheren cycl. KW-stoffen, wie Naphthalin, besteht. Auch Sulfonierungsprodd. von Pyridin, seinen Derivv. usw., geben ausgezeichnete Schaummittel, bes. in polymerisierter Form u. in Ggw. von Cellulose u. hauptsächlich sulfonierter Cellulose. Um klare Färbungen zu erhalten, behandelt man die sulfonierten KW-stoffe zweckmäßig mit einem Oxydationsmittel, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Andere schaumbildende Mittel, wie Seife, u. Geruchsstoffe, z. B. Coniferenöle, können zugesetzt werden. — Z. B. mischt man in der Kälte 10 kg noch lösl. Harnstoffpolymerisat mit 700 g sulfoniertem Naphthalin in 20%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg., rührt die M. 1 Stde. bei 45—60° durch, gibt Farb- u. Riechstoff zu u. formt das Gemisch wie Seife. (F. P. 940 117 vom 17/1. 1947, ausg. 3/12. 1948.) DONLE. 7917

Just Alix, Frankreich, *Geschirr-Reinigungsmittel*, das bei n. Temp. brauchbar ist u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. ein Alkyl-naphthalinsulfonat enthält. — Beispiel für die Zus.: 75 (Teile) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 15 Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 10  $\alpha$ -isopropyl-naphthalin- $\beta$ -sulfonsaures Na. (F. P. 940 069 vom 10/1. 1947, ausg. 2/12. 1948.) DONLE. 7917

N. Sola, La preparazione dei lucidi e cere per calzature, cere per pavimenti, per mobili, encaustici, ecc. Torino: G. Lavagnolo. (88 S.) L. 200.

B. H. Well, Literature Search on the Solvent extraction of oleaginous Materials. Ann Arbor, Michigan: Edwards Brothers, Inc. 1948. (VIII+185 S.) § 4.—

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

G. de Jonge, *Der Schutz des Holzes gegen Feuer*. Beschreibung der verschied. Feuer-schutzmittel. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 199—202. Aug. 1948.)

WILBORN. 7952

A. D. Dworski, I. M. Lafer und M. I. Jeruchimowitsch, *Die Verarbeitung vorgorener Sulfitablauge*. Beim Eindampfen vorgorener Sulfitablauge bedecken sich die Eindampfröhren mit 1—1,5 mm dickem Stein (CaSO<sub>4</sub>), wodurch die Leistung des App. stark vermindert wird. Die Reinigung der Rohre ist kostspielig u. zeitraubend, außerdem lösen sich die erhaltenen Extrakte nur trüb auf. Vff. empfehlen dagegen Behandlung der Ablagen mit BaCl<sub>2</sub> u. Abzentrifugieren des entstandenen BaSO<sub>4</sub>. Die Eindampfröhren bleiben danach ohne Belag, u. die Extrakte lösen sich blank auf. (Лесная Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 10. 25—26. Okt. 1948.)

A. GORDIJENKO. 7962

L. G. Wiklund, *Einfluß der Papiermaschine auf die Eigenschaften des Papiers*. Vff. berichtet über Betriebsverss. an Papiermaschinen über die Festigkeitseigg. des Papiers mit Variierung von Stoffauflaufgeschwindigkeit, Papierbahnstreckung, Schüttelung u. Stoffdichte im Brustkasten. Unter Berücksichtigung der Maschinenbauart, der Papierqualitäten u. der Arbeitsgeschwindigkeit zieht Vff. folgende Schlüsse: 1. Die Stoff-Strömungsgeschwindigkeit beim Auflauf im Verhältnis zur Siebgeschwindigkeit gestattet die größten Variationen der Festigkeitsorientierung von längs u. quer, aber nur für Papier, das mit genügender Verdünnung gearbeitet werden kann. 2. Streckung des Papiers gestattet nicht so große Änderungen der Festigkeitsorientierung wie die Stoffströmungsgeschwindigkeit, aber ist bei allen Papierarten möglich. 3. Schüttelung hat bei dünnem Papier nur geringen Einfl. auf die Festigkeitsorientierung, bei dickem Papier überhaupt keinen. 4. Die Stoffdichte beeinflusst die Festigkeitsorientierung nicht; verzögerte Entwässerung verringert die Festigkeitsorientierung. (Norsk Skogind. 2. 69—76. Nr. 3. März 1948. Finnland, Kymmene AG., Kymmene u. Kuusankoski.) BORCHERS. 7974

Stig O. Pehrson, *Über die Möglichkeit der Anwendung biologischer Methoden zur Verhütung von Fäulnis und Bläue in feuchtem Holzschliff*. Die sichere Verhütung des Befalles feuchten Holzschliffs durch Mikroorganismen ist trotz zahlreicher Verss. wirtschaftlich noch nicht gelöst. Am meisten Aussicht haben die finn. Methoden der partiellen Trocknung auf 75% Trockengeh. sowie die Desinfektion mit arom. Hg-Verbindungen. — Zur Nachprüfung der erstmalig von MELIX (Svensk bot. Tidskr.



26. [1932.] 327) empfohlenen biol. Meth. der Bläueverhütung von Holzschliff begann Vf. mit Verss. über die antibiot. Eigg. von antagonist. Bakterien im Holzschliff. Die von diesen Bakterien gebildete antagonist. Substanz, vom Vf. *Bakt. A* genannt, wurde im Rückwasser nord. Schleifereien bei 35—37° optimaler Temp. nachgewiesen. *Bakt. A* ist bis 120° hitzebeständig u. erwies sich im Laboratoriumsvers. als fungicid. Prakt. anwendbar ist die biol. Meth. noch nicht. (Norsk Skogind. 2. 155—64. Nr. 6. Juni 1948 Stockholm, Schwed. Holzforschungsinstit.) BORCHERS. 7974

Je. M. Berkman und D. M. Fljate, *Die Einführung hochfreiharzhaltiger Leime in den Papierfabriken*. Der Freiharzgeh. eines Leimes erhöht die hydrophoben Eigg. des leimenden Nd. u. somit die der Leimung. Ein erhöhter Freiharzgeh. erniedrigt den Sinterungspunkt der leimenden Fällung, wodurch diese bei niedrigeren Temp. der Trockenzylinder erreicht wird. Rösche Stoffe u. solche mit wenig Pentosan u. Asche leimen schwerer. Freiharzhaltige Leime verbessern die Leimung, sie sind weniger empfindlich gegenüber hartem Wasser. Man kann die Leimung bei höheren p<sub>H</sub>-Werten durchführen, wodurch an Alaun gespart wird, das Papier weniger altert u. die Spannung geschoht wird. Bei hohem Freiharzgeh. erhält man eine größere Oberfläche des leimenden Niederschlages. Vff. beschreiben die Erfahrungen über die Einführung von freiharzreichen Leimen in der Papierind. u. die hierfür notwendigen App. u. Geräte. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 6. 35—39. Nov./Dez. 1948.) ЕСКЕ. 7978

Soc. Rhodiaceta, Paris, Frankreich (Erfinder: J. Fraizy und L. Rony), *Verestern von Cellulose*. Man führt die Veresterung von Cellulose, wie *Linters, Zellstoff*, mit Fettsäureanhydriden, wie Essigsäureanhydrid, u. Säure als Katalysator durch u. neutralisiert bereits während der Veresterung die ganze Säure oder einen Teil davon in einer oder mehreren Stufen mit einer organ. Substanz mit bas. Funktion. Bes. geeignet sind hierfür Anilin, Pyridin u. Säureamide, wie Acetamid. Man erhält Celluloseester von bes. günstigen Eigg., vor allem ist die Filtrierbarkeit von Acetonlsgg. dieser Ester bis zu 70% größer als die von Estern, die ohne Zugabe dieser bas. Stoffe gewonnen wurden. (Schwed. P. 123 662 vom 22/10. 1946, ausg. 28/12. 1948. F. Prior. 6/12. 1945.) J. SCHMIDT. 7971

Lambiotte & Cie. S. A. R. L. und G. Frank, Belgien, *Herstellung von Celluloseestern der Schwefelsäure*. Man trägt die trockne Cellulose, z. B. in Form von Linters, Stärke, Holzschliff oder Holz (in den beiden letztgenannten Formen nach Überführung in großerflächige Prodd., wie Papier, Flocken, Sägemehl), in ein gekühltes Bad ein, das aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einer solchen Menge eines Alkohols besteht, daß die Cellulose sich zwar nicht lösen kann, aber doch partiell sulfoniert wird. Hierfür eignen sich niedrige aliphate. Alkohole (Methyl- bis Hexylalkohol), höhere, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> völlig mischbare Alkohole (mit Ausnahme der gegenüber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unbeständigen Isomeren), cycl. Alkohole (Cyclohexanol), ungesätt., aliphate. Alkohole, substituierte Alkohole, z. B. Glykolmonobutyläther, u. ihre Gemische. Das Mol.-Verhältnis zwischen Alkohol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt im allg. bei 1:1 bis 1:3. — Z. B. mischt man unter Kühlung 44 (Teile) n. Butanol mit 120 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84), knetet in das Gemisch bei 15° innerhalb 1 Stde. allmählich 10 Linters ein, zentrifugiert die M. nach 1½ Stdn., wäscht sie kalt mit Butanol, neutralisiert sie mit einer wasserhaltigen, methylalkohol. KOH. — Weitere Beispiele. — Die Prodd. haben einen niedrigen Geh. an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nähern sich mehr oder weniger den Monoestern. Die Faserstruktur ist weitgehend erhalten. — *Verwendung als Leime, Appreturen, Netz-, Emulgier-, Wasch-, feuerfeste Dickungs-, Anstrichmittel, Zwischenschichten für Sicherheitsglas, Seifensatz (nach Zugabe eines Netzmittels), Bindemittel zwischen Gelatine- u. Nitrocellulose- oder Celluloseacetatfilmen, Ausgangsstoffe für die Herst. von Blutkoagulation verhaltenden Produkten usw.* (F. P. 939 198 vom 5/7. 1946, ausg. 5/11. 1948. Belg. Priorr. 5/12. 1942 u. 19/12. 1945.) DONLE. 7971

Photo Produits Gevaert Soc. An., Belgien, Remi G. Tritsmans und Serge P. Hendriex, V. St. A., *Stabilisierung gemischter Ester aus Cellulose und organischen Säuren in zwei-stufigem Verfahren*, dad. gek., daß man völlig veresterte Celluloseester, die maximal 15 Gew.-% an höheren, d. h. mindestens 3 C-Atome enthaltenden Acylresten aufweisen, zunächst mit einer 1—15%ig. wss. Lsg. von Säure, z. B. Essig- oder Schwefelsäure, behandelt, wobei eine leichte Hydrolyse (bis 94—97,5%) erfolgt, u. dann eine alkal. Behandlung anschließt. Bevorzugte Veresterungssäuren sind Essigsäure zusammen mit Propion- oder Buttersäure. — Z. B. gibt man 200 (Teile) Linters in ein Veresterungsbad aus 300 Essigsäureanhydrid, 100 Buttersäureanhydrid, 100 Essigsäure, 100 Buttersäure, 900 Solventnaphtha u. 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84), erwärmt das Gemisch 12 Stdn. auf 35°, zentrifugiert den Ester, wäscht ihn mehrmals mit W., erwärmt ihn 2 Stdn. mit 7,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 90—100°, zentrifugiert u. wäscht ihn wieder, behandelt ihn 10 Stdn. bei n. Temp. mit 0,1%ig. KOH, zentrifugiert, wäscht, trocknet ihn. Veresterungsgrad:



94,1%, Acetylgeh.: 39,1%, Butyrylgeh. 3,96%. Vorzügliches Filmmaterial. — Weitere Beispiele. (F. P. 939 424 vom 20/11. 1946, ausg. 15/11. 1948. A. Prior. 21/12. 1945.) DONLE. 7971

Comp. de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Paris, und Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie & des Aciéries Électriques d'Ugine, Ugine, Frankreich (Erfinder: M. F. Chêne), *Leimen von Papier oder Pappe*. Man leimt Papier oder Pappe mit Harzen u. Na-Aluminat als einziger Tonerdekomponente in Ggw. von Erdalkalisalzen bei einem pH-Wert von 7,5–8,2, bes. 8,0. Das Harz kann teilweise durch Alkaliälginat oder Abfall-Laugen der Celluloscherst. nach dem Sulfat- oder Sodaverf. ersetzt werden. Man kann an Stelle dieser Laugen auch Koagulate aus den Abfall-Laugen mit Erdalkalisalzen verwenden. (Schwed. P. 123 065 vom 16/6. 1944, ausg. 19/10. 1948. F. Prior. 17/6. 1943.) J. SCHMIDT. 7979

### XVIIIb. Textilfasern.

—, *Fasern und Chemie*. An Hand zahlreicher Beispiele, die vor allem der Kunstfasertechnik entnommen sind, wird auf die enge Verbundenheit zwischen Chemie u. Textilien hingewiesen. Vor allem wird auch auf die in den letzten Jahren entwickelte enge Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Physikern u. Biologen auf dem Textilsektor aufmerksam gemacht. (Chem. Weekbl. 44. 192–93. 3/4. 1948.) WESLY. 8022

Monsanto Chemical Co., Donald H. Powers und Eimer Harold Rossin, V. St. A., *Schlichtemittel*. Man behandelt Kettfäden mit einer wss. Lsg. oder Dispersion eines NH<sub>4</sub>- oder Alkalisalzes eines Maleinsäureanhydrid-Styrolcopolymerisats u. trocknet die Ware. Die Konz. des Salzes wird so gewählt, daß die Gewichtsmenge des auf dem Faden erzeugten Nd. 2–15% u. vorzugsweise 4–7% beträgt. Die Behandlungstemp. soll zwischen 65,5 u. 93,5° liegen. Bei der Trocknung erhitzt man auf 121–149°. NH<sub>4</sub>-Salze geben dabei ohne weiteres semipermanente Appreturen, bei Verwendung von Alkalisalzen muß man das Bad ansäuern. — Z. B. stellt man eine Lsg. aus dem NH<sub>4</sub>-Salz (600 Teile), das durch Copolymerisation äquivalenter Teile Styrol u. Maleinsäureanhydrid in wss. Bad bei 93,5° gewonnen wird, mit 400 NH<sub>4</sub>OH (26%ig.) u. 9000 W. her, rührt 1 Stde. bei 93,5–100°, bis eine transparente, ein wenig viscose Lsg. entsteht, behandelt den Faden in Ggw. von Dampf mit ihr u. verwebt ihn bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55%. — Beispiele für die Behandlung von Baumwolle, Viscoseseide, Acetatseseide, Nylon-, Glas-, Leinen-, Wolle-, Seidefaser usw. (F. P. 939 425 vom 20/11. 1946, ausg. 15/11. 1948. A. Prior. 1/12. 1945.) DONLE. 8031

\* *Textillabor Kft.*, übert. von: László Hermann und György Sándor, *Versteifung von Textilien*. Die Textilien werden mit alkal. Lsgg. von Cellulosederivv. getränkt u. diese dann durch Behandlung des Materials mit schwächeren Basen als das zur Lsg. verwendete Alkali oder mit CO<sub>2</sub> oder mit beiden Mitteln auf der Faser ausgefällt. Das Verf. wird an Stelle der bisher üblichen Appretierung mit Al-Seifen oder synthet. Harzen angewandt. (Ung. P. 138 263, ausg. 3/2. 1948.) KALIX. 8033

Sylvania Industrial Corp. und James Andrew Clark, V. St. A., *Behandlung von Fasermassen* aus Baumwolle, Leinen, Jute, Seide, Kunstseide, Vinylharzen, Nylon usw. in Form von Geweben, Filz, Fäden, Kleidungsstücken u. dgl. Man stellt eine Appretiermasse aus einem koagulierbaren, in alkal. Medium dispergierten Celluloseäther her, setzt ihre Viscosität durch Erhitzen herab, behandelt die Ware mit dieser M., während ihre Viscosität vermindert ist, u. koaguliert den Äther. Geeignet sind Alkyl-, Oxyalkyl-, Carboxyalkyläther, gemischte Äther, Ätherester, Metallsalze von Carboxyalkyläthern der Cellulose u. ihre in wss. Medium dispergierbaren oder lösl. Gemische, z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Oxymethyl-, Oxyäthyl-, Oxypropylcellulose, Glykoläther u. Alkalisalze, bes. in alkal., wss. Lsgg. lösl. u. in W. unlösl. Äther. Die Ware wird zweckmäßig mit einer geringen Menge eines Dispergier- oder Netzmittels vorbehandelt. Die Imprägnierung soll bei ca. 30–80° erfolgen; die Koagulation bewirkt man durch Hitze, Wasserdampf, Salze, saure Salze, Säureanhydride, gas- oder dampfförmige Säuren usw. Der Imprägniermasse können Netzmittel, Schutzkoll., Farbstoffe, Pigmente, Füllmittel u. a. zugefügt werden. Auf diese Weise lassen sich auch Druckpasten für Textilien u. Papier herstellen. — Beispiele, Zeichnungen usw. (F. P. 939 547 vom 6/1. 1947, ausg. 17/11. 1948. A. Prior. 19/2. 1941.) DONLE. 8033

\* Zoltán Csuros und Sándor Groszmann, *Appretieren von Textilien*. Gemische, die zu den üblichen synthet. Harzen polymerisierbar sind, werden durch Zusatz von schwachen organ. Säuren auf den optimalen pH-Wert eingestellt u. dann Aminsalze von Fettsäuren als Polymerisationsverhinderer zugegeben. Dann werden sie zusammen



mit anderen, mit W. auswaschbaren Appreturmitteln wie Stärke auf das Gewebe aufgetragen u. die letzteren nach Härtung des Harzes ausgewaschen. (Ung. P. 134 133, ausg. 1/3. 1948.) KALIX. 8033

**Sylvania Industrial Corp. und James Andrew Clark, V. St. A., Erzeugung haltbarer Appreturen auf Geweben.** Ein plüschartiges Gewebe wird, vorzugsweise durch Imprägnierung von der linken Seite, mit einer M. behandelt, die sich aus einer alkal. Dispersion eines in alkal. Medium, aber nicht in W. lösl. Celluloseäthers u. einem in Alkali lösl. Harz zusammensetzt. Es eignen sich Alkyl-, Oxyalkyl-, Carboxyalkyl-, Alkyl-oxyalkyläther, wie *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Oxymethyl-, Oxyäthyl-, Methoxyäthyl-, Glykolsäureäther von Cellulose;* ferner alkalilösl. Cellulosen, wie  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Cellulose, *Oxycellulose usw.* An Harzen sind *Phenol-Aldehydharze* im A-Zustand, die sirupartige Lsg. von *Harnstoff-Formaldehydharz u. Toluolsulfonamid-Aldehydharze* genannt. Das Harz kann der alkal. Lsg. in Form seiner Ausgangsstoffe oder im teilweise oder ganz polymerisierten Zustand zugesetzt werden. Auch lassen sich Celluloseäther- u. Harzlg. getrennt auftragen. Verwendet man harzbildende Komponenten oder partiell polymerisierte Harze, so setzt man einen Kondensations- oder Härtungskatalysator zu. Dieser kann gleichzeitig als Koagulierungsmittel für den Celluloseäther dienen. — Z. B. stellt man eine Lsg. von 8 (Teilen) *wasserunlösl. Oxyäthylcellulose* in 92 NaOH (4%ig.) her, gibt zu 100 dieser Lsg. 8 eines partiell polymerisierten, alkalilösl. *Harnstoff-Formaldehydharzes*, homogenisiert die Dispersion, trägt sie auf das Gewebe auf, schiebt dieses durch ein Bad von 5%ig. Essigsäure u. trocknet es bei 130°, bis das Harz auspolymerisiert ist. — Der M. läßt sich auch Kautschukmilch, die vorvulkanisiert u./oder wärmeempfindlich gemacht ist bzw. ein latentes Koagulationsmittel (Formaldehyd, Na-Äthylsulfat, Na-Persulfat, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>-Acetat usw.) enthält, zusetzen. Auch inerte Füllmittel, Pigmente, Farben, Verdickungsmittel, wie Casein, Gelatine oder wasserlösl. Celluloseäther, können mitverwendet werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 939 613 vom 8/1. 1947, ausg. 19/11. 1948. A. Prior. 29/12. 1941.) DONLE. 8033

**Albert Dedieu, Frankreich, Appretur für gebrauchte Leibwäsche u. dgl.,** enthaltend auf 2 Liter W. ca. 10 g NH<sub>4</sub>-Alaun, 12 g wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g Gummi arabicum, 5 g Talk. (F. P. 940 042 vom 8/1. 1947, ausg. 1/12. 1948.) DONLE. 8033

**Soc. Epami, (S. A. R. L.), Frankreich, Wasserdichtmachen von Geweben.** Man gibt 10 Gew.-% Bentonit in W. u. schlägt das Gemisch, wenn der Bentonit zu Boden gesunken ist, kräftig, bis sich ein haltbares Gel bildet. Dieses wird dann in einer Menge von 15–25%, berechnet als trockener Bentonit, einem fett- oder wachsartigen Imprägnierungsmittel zugesetzt. (F. P. 940 196 vom 30/1. 1947, ausg. 6/12. 1948.) DONLE. 8037

**Imperial Chemical Industries Ltd., Melvyn Hopley und Edward Sydney, Lanc, England, Hydrophobierung von Textilien** durch Imprägnierung mit einer wss. Lsg. oder Suspension eines höhermol., eine therm. zersetzbare quaternäre Gruppe enthaltenden quaternären Ammoniumsalzes, dann gegebenenfalls Trocknung u. Erhitzung bis zur Zersetzungstemp. des Salzes, dad. gek., daß der Imprägnierfl. zur Verminderung der Viscosität mindestens 5 Gew.-% eines Alkohols oder Phenols mit mehr als 6 C-Atomen, wie n. Octanol, 2-Äthylhexanol, Pine-Öl, p-tert. Butylphenol oder Oleylalkohol, zugesetzt werden. Außerdem können Salze mehrwertiger Metalle, wie Al-Acetat, u. andere wasserabweisende Mittel, z. B. Diacyldiaminomethane (Methylen-distearinsäureamid) zugegeben werden. Weiter lassen sich die Textilien durch gleichzeitige oder anschließende Behandlung mit Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. Phenolen oder Harnstoff u. dgl. knitterfest machen. — In Beispielen wird die Behandlung mit Stearamidomethylpyridiniumchlorid in Ggw. von 2-Äthylhexanol usw. erläutert (Baumwollgebardin). (F. P. 939 493 vom 3/1. 1947, ausg. 16/11. 1948. E. Prior. 19/11. 1945.) DONLE. 8037

**Aktiebolaget Elektrolux, Stockholm, Schweden (Erfinder: E. G. J. Juhlin), Trocknen von Textilwaren.** Das Trocknen von Textilwaren wird mit dem Mangeln in der Weise verbunden, daß die Textilien gleichzeitig gepreßt u. mit einem Temperaturstrahler bestrahlt werden, dessen Strahlen ihr Maximum zwischen 10000 u. 15000 Å haben. Vorteilhaft wird der sich bildende W.-Dampf so abgeführt, daß er nicht die Einw. der Strahlen beeinträchtigt. (Schwed. P. 123 263 vom 30/8. 1944, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 8039

**Behr Manning Corp. und William H. King, V. St. A., Erzeugung von haarigen Oberflächen auf Geweben.** Man überzieht eine kontinuierlich bewegte Tragfläche mit einem ziemlich schwachen Klebmittel, z. B. einem Gemisch aus 70 (Teilen) Glycerin, 25 A. u. 5 W., trägt eine Schicht von Wollflocken od. dgl. so auf, daß sie nur an einem Ende u. auf eine bestimmte Länge von dem Klebmittel durchtränkt werden, u. läßt die



Tragbahn ein elektrostatisch. Feld passieren, damit die Fasern gleichmäßig ausgerichtet werden. Nun führt man sie gleichzeitig mit einer Stoffbahn, die ein stärkeres u. gegebenenfalls vulkanisierbares Klebmittel [Beispiel für die Zus.: 100 (Teile) 60%ig. Kautschukmilch, 2 ZnO, 1 S, 1 Zn-Dibutylthiocarbamat, 1 Dinaphthyl-p-phenylendiamin, 4 Casein (Gel mit 25% NH<sub>3</sub>), 57 W.] als Überzug trägt, zwischen Walzen hindurch, übernimmt damit die Fasern an ihrem noch freien Ende auf die Stoffbahn, trocknet u. vulkanisiert das Produkt. — Vorrichtung. (F. P. 939 824 vom 20/1. 1947, ausg. 25/11. 1948. A. Prior. 4/6. 1941.) DONLE. 8039

E. I. du Pont de Nemours & Co. und William Richard Schmitz, V. St. A., *Bereitung von Viscose mit geringem Gehalt an Luftblasen*. Die Cellulosexanthogenatmasse wird dadurch von einem großen Teil der Luft befreit, daß sie durch eine Förderschnecke komprimiert wird. Dann preßt man sie durch Düsen in einen senkrechten zylind. Behälter, in den von unten NaOH eingeführt wird. Zwei schnell rotierende Messer zerkleinern die M. bis auf ca. 0,4 mm Dicke u. rühren sie kräftig durch. Hierbei erfolgt fast augenblickliche Auflösung zu Viscose, die oben kontinuierlich abgezogen wird. — Zeichnungen. (F. P. 938 408 vom 9/4. 1946, ausg. 15/9. 1948. A. Prior. 30/9. 1942.) DONLE. 8075

N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma, Nijmegen, Holland, *Herstellung von Gespinnsten aus Viscose*. Um das Verstopfen der Spinn Düsen zu verhindern, werden der Spinnlg.

nicht capillarakt. Verb. der allg. Formel  $R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-R_2$ , zugesetzt (R u. R<sub>1</sub> = cycl.

Reste mit wenigstens einer Doppelbindung; einer von ihnen muß ein arom. Rest sein; X = einwertiger Rest; Rn = heterocycl. Rest, bes. Pyridyl); z. B. werden der Lsg. 0,1% 1-(α-Furyl)-2-phenyl-2-pyridiniumbromidäthanol-(1) oder 1,2-Diphenyl-2-pyridiniumchloridäthanol-(1) zugesetzt. Zur Herst. dorartiger Verb. vgl. F. KRÖNKKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 67. [1934.] 656 u. 68. [1935.] 1351. (Schwz. P. 251 094 vom 3/5. 1944, ausg. 2/8. 1948. Holl. Prior. 29/6. 1943.) E. PETERSEN. 8075

—, A. S. T. M. Standards on textile materials. (Textilnormen der Amerikanischen Ges. f. Materialprüfung. Philadelphia: American society for Testing materials, 1948. (XII+547 S. m. zahlr. Abb.) \$ 4,35.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

N. I. Malachowski, *Über die Bewertung und Klassifizierung der Kohle nach dem Anreicherungsvermögen*. Kritik, Ergänzung u. Berichtigung der über diese Frage der Klassifizierung u. der Bewertung der Kohle nach dem Anreicherungsvermögen erschienenen Arbeiten von FOMIN, PREIGERSON, PANTSCHENKO, TOPORKOW u. ULITZKI (C. 1949. II. 1465 u. Сталь [Stahl] 1948. Nr. 5). (Уголь [Kohle] 23. Nr. 11. 21—22. Nov. 1948. Stalin-Kohle-Kombinat.) v. FÜNER. 8126

A. Ss. Kumpun, *Änderung der inneren Kohlenstruktur bei deren Metamorphose*. Die Metamorphose der Kohlen (I) ist ein Prozeß ununterbrochener Änderung ihrer inneren Struktur. Vf. hat diese Änderungen, die in der Reihe Braunkohle—Steinkohle—Anthrazit—Graphit vor sich gegangen sind, mittels petrograph. u. röntgenograph. Analysen untersucht u. berichtet eingehend darüber. Druck- u. Temp.-Änderung führen zu innermol. Umbau der I-Substanz. Die petrograph. u. chem. Unterschiede in den Pflanzenresten gleichen sich aus, der Geh. an C wächst, der an O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. fl. Bestandteilen nimmt ab. Es bilden sich Moll., in denen C-Atome eine unmittelbare gegenseitige Bindung eingehen, u. ein Kristallgitter entsteht. Die Kristallisation wächst stetig von der Braunkohle bis zum Anthrazit u. erfolgt dann sprunghaft weiter zum Graphit, der die festeste kristalline Bindung zeigt. Der Verkohlungsprozeß beschleunigt die Kristallisation der I, die ihrerseits vom Grad der I-Metamorphose u. der Verkohlungs-temp. abhängt. Der Kristallisationsgrad einer bei 800° veraschten Braunkohle ist höher als derjenige der Ursprungskohle, während sich der Kristallisationsgrad von Anthrazit nicht ändert. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 285—303. 1948.) LEUTWEIN. 8126

B. I. Kusstow, *Über die Verteilung der Grundstoffe der Kohle beim Verkohlungsprozeß*. Vf. gibt eine prozentuale Aufteilung der Elemente C, H, N, O, S auf die verschied. bei der Verkohlung von Kohlen der Ukraine auftretenden Substanzen. Die Verteilung des S bei Verkohlungstemp. von 1315 u. 1350° u. 16,5 u. 14,2 Stdn. Dauer auf den Koks, H<sub>2</sub>S u. Teer zeigt, daß bei Erhöhung der Verkohlungsgeschwindigkeit der S-Geh. im Koks abnimmt. Unter denselben Bedingungen von Temp. u. Dauer gehen H u. N bei höherer Temp. mehr ins Gas, wohingegen der O-Geh. konst. bleibt; beim Teer nimmt der N-Geh. ab u. der %-Satz der O-haltigen Komponenten zu. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 421—23. April 1948. Ukrain. kohlechem. Inst.) HELMS. 8142



I. N. Besrudnow, *Über die Einstufung des Erdöls in den Karagan-Tschokrarischen Ablagerungen des Gebietes von Grosny*. Die Vorkommen des Erdöls in dem genannten Gebiet werden auf Grund geolog. Überlegungen unter bes. Berücksichtigung genet. Vorstellungen teils als antiklinale Schichtenlager, teils als litholog. regionale Lager, teils als solche aus abgesunkenen Schichten angesprochen. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 11. 44—49. Nov. 1948.) J. SCHMIDT. 8188

Ulrich Nehse, *Wasserflutung als sekundäre Gewinnungsmaßnahme*. Ausführliche Darst. der verschied. prakt. Verff. u. ihre Anwendung in der Technik. (Erdöl u. Kohle 1. 301—07. 1948. Westercelle.) ROSENDAHL. 8190

Je. Ja. Ssusanow, *Über die methodische Planung eines kombinierten Verfahrens zur Destillation und Crackung von Erdöl bei Crackanlagen mit 2 Öfen*. Beim Ausbringen an Bzn. muß man berücksichtigen, daß hier zu einem Teil ursprünglich im Erdöl vorhandenes Bzn. u. nur der andere durch Crackung erzeugte Bzn. ist. Zieht man in der Dest.-Stufe neben Bzn. noch eine Leichtölfraction ab, so verringert diese, da sie etwa 30% Bzn.-Anteile enthält, die Bzn.-Ausbeute wesentlich. Man kann diesen Verlust aber vollkommen ausgleichen, ja das Bzn.-Ausbringen steigern, wenn man eine der Leichtölmengen entsprechende Menge Solaröl der 2. Kolonne bzw. dem Kühler u. somit auch der nachfolgenden Spaltstufe zuführt. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 12. 22—25. Dez. 1948.) J. SCHMIDT. 8196

Herbert Köbel, *Synthese von Schmieröl durch Alkylierung von Naphthalin*. Das vom Vf. entwickelte Verf. beruht auf der Kondensation chlorierter Paraffin-KW-stoffe aus der FISCHER-TROPSCH-Synthese mit Naphthalin. Natürliche Paraffine können für diese Arbeiten nicht verwendet werden, was vom Vf. mit dem Vorliegen nur geradkettiger Verbb. in den Synthese-Paraffinen erklärt wird. Die in den natürlichen Paraffinen vorliegenden Ring-KW-stoffe, Isomeren, Diolefine usw. geben unerwünschte Nebenrk., wodurch leicht hochmol. Harze u. instabile Gruppen entstehen. Ebenso spielt die Konstitution der arom. Komponente eine Rolle: die mit Xylol durchgeführten Verss. ergaben Schmieröle mit sehr ungünstiger Polhöhe. Der Einfl. der Menge des zugesetzten Naphthalins wirkt sich dahin aus, daß die Viscosität mit steigenden Naphthalinmengen zunimmt, während die Polhöhe sich kaum ändert, dagegen der CONRADSON-Test abnimmt. Am günstigsten erwiesen sich die Schmieröle mit einer möglichst langen Seitenkette am Naphthalin. Der Chlorgeh. des Paraffins ist nicht von erheblichem Einfl. Vom Vf. wurde für die FRIEDEL-CRAFTSsche Synthese ein bes. Beschleuniger entwickelt, der in einer Menge von 1%, bezogen auf die Syntheseöle, zugesetzt wurde: Arbeitstemp. 80 bis 100°, Dauer 15 Min., stark exotherme Umsetzung. Die erhaltenen Öle sind vollkommen chlorfrei. Der Zusatz eines Lösungsm. ist unerlässlich. An Hand eines Schemas wird der genaue Arbeitsgang des großtechn. Verf. eingehend geschildert. Stoffbilanz. Betrachtungen über die Konstitution der Öle. Chem. u. physikal. Eigg. der Öle, ihre Schmierfähigkeiten im Vgl. mit Markenölen, sowie Erprobung im Motor werden dargelegt. (Erdöl u. Kohle 1. 308—18. 1948. Homberg (Niederrh.), Chem. Werke Rheinfelden.) ROSENDAHL. 8220

Wolf Weber, *Messung der Zähigkeit von Flüssigkeiten bei höheren Drücken*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. I. 1342.) Nach Besprechung der Vers.-Durchführung u. der Ausführung der Messungen mit dem in der 1. Mitt. (vgl. 1. c.) beschriebenen Kugelfallviscosimeter wird der Einfl. des Druckes auf die Viscosität von Schmierölen gemessen. Neun Öle wurden mit einer neuen verbesserten App. im Druckbereich von 1—200 at u. bei Temp. bis 120° gemessen u. 12 weitere Öle im Druckbereich bis 1000 at bei Temp. bis 60° in einer älteren App. untersucht. Eine Diskussion der Vers.-Ergebnisse zeigt, daß paraffin. Mineralöle bei gleicher Viscosität eine geringere Druckabhängigkeit der Viscosität als Naphthene ergeben. Der Druckkoeff. der Viscosität kann in einen für techn. Zwecke brauchbaren Zusammenhang mit der Viscositätspolhöhe nach UBELONDE gebracht werden. Die von SUGE angegebene Formel für die Temp.-Abhängigkeit des Druckkoeff. wird diskutiert. Ferner wird eine von KRÉSSKALT aufgestellte logarithm. Beziehung zwischen Temp.-Abhängigkeit u. Druckabhängigkeit der Viscosität geprüft u. als nur begrenzt gültig befunden. (Angew. Chem., Ausg. B. 20. 89—96. April 1948. Weida, Deutsches Amt für Maß u. Gewicht.) HENTSCHEL. 8220

Wedevägs Bruks Aktiebolag, Vedevag, Schweden (Erfinder: E. O. Möller), *Herstellung von flüssigen Lösungsmitteln, Brennstoffen, Schmierölen aus Pflanzenstoffen*. Holzabfälle werden mit Alkali, bes. alkal. Laugen, anschließend mit ungelöschtem Kalk vermischt u. dann einer Trockendest. unter W.-Dampfzusatz unterworfen. Man kann die Erhitzung auch in Ggw. von Katalysatoren, wie Metallen oder Verbb. der 2., 3., 4.,



6. oder 8. Gruppe des period. Syst. vornehmen. Die Destillate werden in bekannter Weise, z. B. durch Dest., auf Lösungsm., Brennöle u. Schmieröle aufgearbeitet. (Schwed. P. 123 267 vom 28/4. 1944, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 8141

Phillips Petroleum Co., übert. von: Alfred Clark, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Fischer-Tropsch-Synthese von Ölschiefer*. In dem oberen Teil der Rk.-Zone wird Ölschiefer (I) mit O<sub>2</sub>-haltigem Gas bei 1500—3000° F (815—1649° C) u. einem Druck von 500 lbs./sq. in. zu CO u. H<sub>2</sub> konvertiert, der noch heiße I wird dann in einer unteren Zone einem Gemisch von Methan u. W. entgegengeführt, wobei Temp. von 1600—2000° F (871—1093° C) zur Anwendung kommen, das auch hier entstehende CO-H<sub>2</sub>-Gemisch wird mit dem zuerst gebildeten gemeinsam entfernt. Vorteil des Verf. ist die sehr geringe Wärmezufuhr von außen. Beschreibung der Vorrichtung. (A. P. 2 452 634 vom 25/8. 1947, ausg. 2/11. 1948.) SOHNDLER. 8201

Usines de Melle, Saint-Léger-les-Melle, Frankreich (Erfinder: H. Augé), *Motor-treibmittel*. Das Motortreibmittel besteht aus A. oder Gemischen von A. u. KW-stoffen mit Zusatz von anderen organ. O-haltigen Verbindungen. Als solche werden verwendet: Nitrite (0,25—10%) der Formel NO<sub>2</sub>R, in denen R eine aliph. Gruppe bedeutet, wie Butylnitrit oder Amylnitrit, ferner Acetale der Formel R—CH(OR')<sub>2</sub>, in der R u. R' niedere aliph. Radikale bedeuten, wie Dimethylacetal u. Diäthylacetal, sowie Ketonalkohole, wie Diacetonalkohol, oder Pentanol-2-on-4. Die Menge der Acetate u. Ketonalkohole kann zwischen 1 u. 20% liegen. Der A. soll weniger als 1% W. enthalten, wodurch an sich schon seine Zündtemp. gegenüber ca. 96%ig. A. herabgesetzt wird. Durch die Zusätze wird die Zündtemp. aber noch weit stärker herabgesetzt, so daß der A. allein oder im Gemisch mit KW-stoffen als Treibstoffe für Motoren mit Selbstzündung verwendet werden kann. Beispiele: 99,8%ig. A. (90%) u. Amylnitrit (1%), Zündtemp. 365°; 49,5% 99,8%ig. A., 49,5% Steinkohlenteeröl u. 1% Butylnitrit, Zündtemp. 340°. (Schwed. P. 122 992 vom 14/10. 1946, ausg. 12/10. 1948. F. Prior. 15/10. 1945.) J. SCHMIDT. 8205

\* Bozel-Malétra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques, *Herstellung von Acetalen*. 440 (Teile) Acetaldehyd, 450 95%ig. A. u. 2,5 NH<sub>4</sub>Cl werden 6 Stdn. bei n. Temp. gerührt u. die Lsg. wiederholt mit W. gewaschen. Dabei hinterbleibt in 98,5%ig. Reinheit CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Dieses Acetal wird vorzugsweise dazu verwendet, Gemische von 60% Gasolin u. 40% 96%ig. A. bei Temp. bis zu -15° homogen zu halten. (E. P. 607 130, ausg. 26/8. 1948.) KALIX. 8205

Louis Morgenstern, Frankreich, *Zusatz zu Treibstoffen für Explosionsmotoren*, bestehend aus 50—80% Mineralöl, 5—20% Ä., 2—10% Campher u. 5—20% Terpeneol. — Schmier-, Antiklopfmittel usw. (F. P. 940 074 vom 10/1. 1947, ausg. 2/12. 1948.) DONLE. 8205

Marcel Gavillet und Octave Gaberel, Lausanne, Schweiz, *Schmiermittel für Motoren* als Zusatz zum Brennstoff, bestehend aus 95% Paraffinöl u. 5% Naphthalin, wobei noch geringe Mengen Campher u. Bzl. zugesetzt werden können. (Schwz. P. 253 956 vom 14/11. 1946, ausg. 1/12. 1948.) DERSIN. 8221

Standard Oil Development Co., V. St. A. (Erfinder: John C. Zimmer und Raphael Rosen), *Verhinderung des Schäumens von Schmierölen, Schmierfetten und hydraulischen Ölen* durch Zusatz von 0,01—10% eines Antischaummittels in Form einer fl. u. wenig flüchtigen polymeren Verb. eines Chlor u. Fluor enthaltenden niedermol. Olefins mit 2—10 C-Atomen, z. B. der polymeren Verb. von Trichlortrifluorpropen oder Trifluormonochloräthylen. (F. P. 929 795 vom 26/6. 1946, ausg. 7/1. 1948. A. Prior. 18/10. 1945.) M. F. MÜLLER. 8221

Briggs Filtration Co., Southwick Walbridge Briggs, Walter C. Bauer, Walter J. Ewbank und Roscoe C. Porter, V. St. A., *Entfernen von Feuchtigkeit aus gebrauchtem Schmieröl*. Das Öl steigt durch die in ihrer ganzen Länge mit Metallfäden angefüllten Röhren eines Wärmeaustauschers, der im unteren Teil eines doppelwandigen, heizbaren Entspannungsbehälters angebracht ist, unter Druck hoch u. wird durch ein Ventil in den Entspannungsraum eingespritzt. Infolge des Druckabfalles wird dort die Feuchtigkeit verdampft, während die von W. befreiten Öltröpfchen gegen die geheizte Wand des Raumes geschleudert werden. Der W.-Dampf wird oben, das getrocknete Öl unten abgezogen. — Zeichnungen. (F. P. 939 751 vom 16/1. 1947, ausg. 24/11. 1948. A. Prior. 26/6. 1942.) DONLE. 8221

Briggs Filtration Co. und Walter C. Bauer, V. St. A., *Reinigung von heißem, bes. von in Verbrennungsmotoren zirkulierendem Schmieröl*, gek. durch die Einleitung des Öls in eine Zerteilungszone, Abscheidung der lufthaltigen, heißen Ölfraction, Schicken nur des luftfreien Ölteils durch mindestens ein Filter u. Wiedervermischung der filtrierten



u. nicht filtrierten Ölfractionen. — Apparative Einzelheiten, Zeichnungen. (F. P. 941037 vom 15/1. 1947, ausg. 30/12. 1948. A. Prior. 14/2. 1942.) DONLE. 8221

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Ausscheidung von Feststoffen aus Flüssigkeiten, bes. aus gebrauchten Schmierölen, aus Treibstoffen usw.* Man läßt die Fl. in dünnen, aber gut begrenzten Fäden nach u. nach durch eine Cellulosefiltermasse strömen u. in freiem Fluß über die Oberfläche eines Adsorptionsmittels gleiten, u. zwar in beliebiger Reihenfolge. Das Cellulosematerial kann ziehharmonikaförmig gefaltet sein; in die Falten kann das Adsorbens, z. B. mit Cellulosefaser agglomerierter, fein zerklünneter Bauxit, eingefügt sein. — Einzelheiten s. Zeichnungen. (F. P. 941 077 vom 18/1-1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 3/4. 1943.) DONLE. 8121

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., 3.5-Diisopropylsalicylsäure u. ihre Salze können durch Propylierung von Salicylsäure in Ggw. von 85—90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70—80° mit Isopropyläther, Isopropylalkohol, Isopropyl-HSO<sub>4</sub> u. Diisopropylsulfon dargestellt werden. Ihr Ca- u. ZnSalz werden Schmierölen zur Verbesserung ihrer schmierenden Wrkg. zugesetzt. (E. P. 607 831, ausg. 6/9. 1948.) KALIX. 8221

Cities Service Oil Co., New York, übert. von: John D. Morgan, South Orange, und Russell E. Lowe, East Orange, N. J., V. St. A., *Bremsöl*, bestehend aus 46 Gew.-% Trioctylphosphat u. 64% eines polymerisierten Methacrylsäureoctyl-decylesters mit dem Mol.-Gew. von etwa 10000. Das Öl ist noch bei —80° F (—62° C) flüssig. — Das Öl kann auch für Stoßdämpfer sowie für andere Zwecke verwendet werden, wo eine bei tieferer Temp. beständige Fl. notwendig ist. (A. P. 2 442 741 vom 6/9. 1945, ausg. 1/6. 1948.) M. F. MÜLLER. 8221

American Cyanamid Co. und Charles Earle Funk jr., V. St. A., *Schmiermittel für Verbrennungsmotoren* enthalten als reinigende u. oxydationsverhütende Zusätze Schwermetallsalze von Estern der Dithiophosphorsäure (I). Man fügt einen solchen Ester zu einer Dispersion eines Schwermetalloxyds oder -hydroxyds in Mineralöl bei Ggw. von wenig Methanol (0,5—5%), führt die Neutralisierung der sauren u. der bas. Substanz bei 50—90° durch u. filtriert die während der Neutralisierung sich bildenden unlösl. Salze ab. — Es eignen sich die Mono- u. Dialkylester sowie die Mono- u. Dialkylarylester von I, die sich z. B. von 2-Methylpentanol-(1), 2,4-Dimethylpentanol-(1), 4-Methylhexanol-(1), 4-Methylheptanol-(1), Diisopropylcarbinol, Triisobutylphenol, Dioctylphenol, Lorol (II) ableiten. Als Metallverb. verwendet man vor allem BaO u. Ba(OH)<sub>2</sub>. Die Lsgg. der Salze in den Mineralölen sind im allg. klare Flüssigkeiten. — Z. B. erhitzt man 100 (Gew.-Teile) I u. 34 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 2 1/2 Stdn. auf 100°, fügt das saure Gemisch zu einer Suspension von BaO in Schmieröl, die pro 1 Säure 0,198 BaO enthält u. in der die Menge Methanol 2% beträgt, filtriert u. trocknet mit wenig CaSO<sub>4</sub>. — Versuchsdaten. (F. P. 939 649 vom 10/1. 1947, ausg. 19/11. 1948. A. Prior. 26/1. 1946.) DONLE. 8221

American Cyanamid Co. und Charles Earle Funk jr., V. St. A., *Oxydationsverhütende und reinigende Zusätze zu Schmierölen*. Sie bestehen aus Lsgg. von Schwermetallsalzen von Estern der Dithiophosphorsäure. Die Salze werden durch Umsetzung von Alkyl- oder Aralkylverb. mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> u. durch Neutralisierung der dabei entstehenden Säuren mit Oxyden oder Hydroxyden von Ca, Ba, Zn, Sn usw. in Ggw. von flüchtigen Lösungsmitteln (Methanol, Butanol usw.) oder ihren Mischungen mit größeren Mengen an indifferenten flüchtigen KW-stoffen, wie Toluol, oder in Lsgg. u./oder Dispersionen von KW-stoffen in Ggw. einer so geringen Menge W., daß seine anschließende Entfernung überflüssig ist, gewonnen. Die Temp. sollen ziemlich mäßig sein u. können z. B. bei 20° liegen. Die Menge W. beträgt 0,1—5%. Die Mono- u. Dialkyl-, Mono- u. Diaralkylester lassen sich aus prim. Alkoholen, wie 2-Methylpentanol-(1), 2,4-Dimethylpentanol-(1), 4-Methylhexanol-(1), 4-Methylheptanol-(1), u. sek. Alkoholen, z. B. Diisopropylcarbinol, herstellen; auch Alkylarylverb., z. B. Mono-, Dialkylphenole, Triisobutylphenol, Dioctylphenol, Dodecylphenol usw., sind brauchbar. — 115 (Teile) eines CO-Hydriergemisches (Cu-Chromitkatalysator; Siedebereich 160—200°; 45% prim. Alkohole, 34% sek. Alkohole, 18% Ketone u. 3% Ester) werden mit 60 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 2 Stdn. auf 90° erhitzt; dann rührt man den Dithiophosphorsäureester langsam bei 65—75° in ein Gemisch von 125 Schmieröl, das 23 ZnO u. 1,5 W. enthält, ein, setzt wenig CaSO<sub>4</sub> zu. Klare, haltbare Lösung. — Weitere Beispiele, u. a. für die Umsetzung von Dioctylphenol mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> u. Kalk. (F. P. 941 011 vom 10/1. 1947, ausg. 30/12. 1948. A. Prior. 26/1. 1946.) DONLE. 8221

Gulf Oil Corp., Pittsburgh, übert. von: Herschel G. Smith, Wallingford, und Troy L. Cantrell, Lansdowne, Pa., V. St. A., *Zusatzmittel für Mineralschmieröle* zwecks Verhinderung der Oxydation u. der korrodierenden Eigenschaften, bestehend aus den Umsetzungsprodd., welche beim Erhitzen von Mineralschmierölen mit (2—20%) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Ggw. von 2—25% oberflächenakt. SiO<sub>2</sub>-halt. Katalysatoren bei Temp. von 300° F

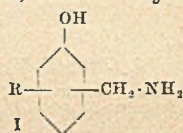


(149° C) bis zum Maximum unterhalb Cracktemp. erhalten werden. Von dem Umsetzungsprod. werden dem Schmieröl 0,1—20 Gew.-% zugesetzt. (A. P. 2 456 336 vom 24/3. 1947, ausg. 14/12. 1948). M. F. MÜLLER. 8221

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: George Hugo von Fuchs und Norman B. Wilson, Alton, Ill., V. St. A., *Schmieröl für Rostschutz und Korrosionsverhinderung*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, welches 0,001—0,1 % eines hydrierten u. hydrolysierten Rk.-Prod. enthält, welches bei der Umsetzung eines Olefins mit Maleinsäureanhydrid entsteht, u. welchem außerdem 0,001—1,0 % eines Oxydationsverhinderers zugesetzt wurden. Dieser besteht aus einem Alkylphenol mit wenigstens 20 C-Atomen, welches wenigstens zwei Alkylreste enthält, von denen wenigstens einer ein tert. Alkylrest ist. — Bei der Umsetzung der Olefine mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein Alkylenbernsteinsäureanhydrid, welches bei der Hydrierung das Alkylbernsteinsäureanhydrid u. durch Hydrolyse die *Alkylbernsteinsäure* liefert. — Geeignete Oxydationsverhinderer sind z. B. 2.4.6-Trimethylphenol, Pentamethylphenol, höheralkylierte Phenole,  $\alpha$ -Naphthol, alkylierte Naphthole, p-Aminophenol, p-Benzylaminophenol, Diphenylamin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin, Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dinaphthylamin. — 1 Kurvenzeichnung. (A. P. 2 442 672 vom 18/2. 1941, ausg. 1/6. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Louis A. Mikeas und Allen R. Kittleson, Westfield, N. J., und Warren M. Smith, Baton Rouge, V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Mineralschmierölen zur Verhinderung der Rost- u. Korrosionsbildung auf Metallen durch Zusatz eines öllösl. harzartigen Selbstkondensationsproduktes eines Alkyloxybenzylamins* der allg. Formel I, worin R eine Alkylgruppe mit wenigstens 4 C-Atomen ist. Man verwendet z. B. *Isooctyloxybenzyläthylamin*. Dieses wird 15 Min. lang bei 200° mit Sauerstoff geblasen. Von dem entstandenen öllösl. harzartigen Kondensations- u. Polymerisationsprod. werden einem raffinierten Petroleumschmieröl etwa 0,25 % zugesetzt. (A. P. 2 453 850 vom 3/12. 1941, ausg. 16/11. 1948.) M. F. MÜLLER. 8221



Standard Oil Development Co., Austin E. Calkins, Alan Beerbrower, John C. Zimmer und Arnold J. Morway, V. St. A., *Kontinuierliche Herstellung hochwertiger Schmiermittel*. Man mischt z. B. ein Fett oder eine Fettsäure mit Kalk oder einem anderen Verseifungsmittel u. mit einer kleinen Menge Mineralöl u. gegebenenfalls W., erhitzt das Gemisch in einem doppelwandigen, verschlossenen, mit Dampf geheizten Behälter unter einem Druck von 2,46—5,27 kg/cm<sup>2</sup> bis zur völligen Verseifung, u. zwar unter Verwendung beliebiger pflanzlicher, tier. oder synthet. Fettsäuren (Fette). Eine für die folgende Herst. der Schmiermittel geeignete Ca-Seifengrundlage kann z. B. 45—70 % Seife, 10—50 % Öl, 5—15 oder sogar 50 % W. u. 0—8 % Glycerin enthalten; Natronseifen enthalten 30—75 % Seife, 25—70 % Öl, 0—1 % W. u. 0—8 % Glycerin. Al-Seifen setzen sich aus 15—50 % Seife, 50—85 % Öl, 0—5 % Glycerin zusammen u. sind im allg. wasserfrei. Soll das fertige Schmiermittel Füllstoffe enthalten, so fügt man der Seifengrundlage bis zu 40 % Graphit, Talk, S u. dgl. zu. Auch oxydierter Asphalt, Petrolatum, Paraffinrückstände, Carnaubawachs eignen sich mitunter. — Die Öle sind die üblichen, vorbehandelten oder unbehandelten Schmieröle. Je nach der Zus. der Bestandteile gelangt man zu fett- oder öllartigen Prodd. von verschied. Konsistenz. Farbstoffe, fadenziehende Prodd., Polyisobutylene, Kautschuk, Antioxydantien, fette Öle, Chlor- oder Sulfochlor-KW-stoffe usw. werden, wenn nötig, am besten der Ölbasis zugesetzt. — Öl- u. Seifenbasis werden vor der Mischung jede für sich erhitzt u. dann in einer stark rotierenden Mischvorr., z. B. einer Zentrifugalpumpe oder einer Lancaster-Dispergiemaschine, durch eine Zone mit starker Wirbelströmung geschickt, das disperse Gemisch dann gegebenenfalls filtriert u. gekühlt. Die Mischungsdauer soll zwischen 5 u. 30 Sek., bes. 10 u. 20 Sek., liegen. In der ganzen Anlage herrscht zweckmäßig ein leichter Überdruck (1—3,5 kg/cm<sup>2</sup>). Ihre Dimensionen sind wesentlich geringer als diejenigen der üblichen Vorrichtungen. — Beispiele, Versuchsberichte, Zeichnungen. (F. P. 940 965 vom 4/1. 1946, ausg. 29/12. 1948. A. Priorr. 24/6. 1940, 15/8. u. 19/8. 1941, 7/10. u. 28/10. 1942.)

DONLE. 8223

Standard Oil Co., Arnold J. Morway, John C. Zimmer und Charles H. Davenport, V. St. A., *Hoch- und Tieftemperaturschmiermittel, besonders für Flugzeuge*, bestehend aus einem Mineralöldestillat von niedrigem Fließpunkt, einer Li-Seife einer gesätt. Fettsäure u. einer Al-Seife einer gesätt. Fettsäure. Die Menge Li-Seife kann z. B. 10—20 % u. die der Al-Seife 0,25—1 % der Gesamtmasse betragen. Erforderlichenfalls wird noch ein Antioxydationsmittel, wie 0,2 % Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin (II), zugesetzt. Bevorzugte Schmieröle sind Coastal-Öle mit einer Viscosität von 58—100 Sek. Say-



bolt bei ca. 37,8° u. einem Stockpunkt unterhalb -40°. Für die Seifenbildg. bewähren sich alle gesätt. Fette u. ihre Fettsäuren, wie Stearin, Stearinsäure u. bes. die gesätt. Säuren (I) von hydriertem Fischöl. — Beispiel für die Verwendung von 13% I, 2% LiOH·H<sub>2</sub>O, 0,50 Al-Stearat, 42,125% Schmieröl von niedriger Viscosität, 42,125% Coastalöl, 0,2% II. Die Säuro u. ca. 1/4 des Öls werden bei 65° gerührt, bis alle Säuro geschmolzen ist, dann gibt man das in sd. W. gelöste LiOH zu der Lsg. von Säure in Öl, erhöht unter Rühren die Temp., bis alles W. verdampft ist, u. versetzt nach u. nach mit weiteren kleinen Mengen Öl. Inzwischen wird die Al-Seife in ca. 1/4 des Öls gelöst, die Lsg. mit dem Rest an Öl zugegeben, das W. verdampft, die Temp. auf ca. 188° erhöht. Nach Zufügung von II stellt man die Rührvorr. ab, läßt zu einem fast durchscheinenden Block abkühlen, homogenisiert in einer Heizvorr., filtriert u. verpackt. Freie Säure: 0,21%, völlige W.-Beständigkeit während 4 Wochen, Tieftemp.-Probe: -51°. — Weitere Beispiele. (F. P. 940 959 vom 1/12. 1945, ausg. 29/12. 1948. A. Priorr. 4/10., 27/12. 1941, 19/12. 1942, 26/10. 1943 u. 30/5. 1944.) DONLE. 8223

Georges Lequeux, Frankreich, *Zerkleinern von verfestigten Massen, besonders von in ausgemauerte Behälter gegossenem Steinkohlenteerpech*. Man bringt in den Behältern, bevor das fl. Pech in sie gegossen wird, starke Ketten an. Übt man auf sie, nachdem das Material erstarrt ist, einen kräftigen Zug aus, so zerbrechen die einzelnen Schichten der Masse. — Zeichnungen. (F. P. 940 284 vom 21/1. 1947, ausg. 8/12. 1948.)

DONLE. 8229

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

A. Jamet, *Vergleichende Untersuchung über die technischen Eigenschaften von Gerbmitteln*. Zur Beurteilung der techn. Eignung eines Gerbmittels, dessen Gerbstoffgeh. befriedigend ist, wird vorgeschlagen, Extraktionsverss. unter vergleichbaren Bedingungen mit reinem W. u. unter Zusatz verschied. Mengen Sulfit u. Bisulfid offen u. unter Druck vorzunehmen, die erhaltenen Gerbstoffauszüge zu analysieren u. nach den günstigsten Bedingungen 1 Liter Gerbstoffauszug von 10° Bé herzustellen, der zu Gerbverss. mit Hautblöße dient. Das gegerbte Leder wird nach äußerer Beschaffenheit, chem. Zus. u. physikal. Eig. untersucht. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 10. 147—52. Sept. 1948.) GIERTH. 8336

V. Schmitt, *Bemerkungen zur technischen Herstellung von Sohlenleder mit Hilfe der Eisengerbung*. Vf. berichtet über ein in der Praxis durchgeführtes Kombinationsverf. zur Herst. von Sohlleder bei Vorgerbung mit Ferrigan P bzw. PN u. anschließender Ausgerbung mit starken Brühen synthet. Gerbstoffe wie *Tanigan extra A*, das etwa 2 Monate Gerbdauer erfordert. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1948. Heft 3. 43—47.) GIERTH. 8336

Kurt Wolf, *Über einige chemische Vorgänge bei der Pelzfellgerbung*. Die Zügigkeit von Kaninpelzfellern kann bei der Leipziger Zurichtung entweder durch hohe Säurekonz. oder durch zeitliche Ausdehnung der Pickelbehandlung erreicht werden. Nachträgliche Neutralisation oder Formalinvorgerbung sind dabei ohne prakt. Einfl., wie Vf. in Versuchsreihen zeigt. In einer weiteren Versuchsreihe mit Enzymkonzentrat wird der Einfl. von Enzymmenge u. Beizzeit auf die Zügigkeit ermittelt. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1948. Heft 2. 55—60.)

GIERTH. 8336

Ja. A. Purim, *Besonderheiten der Chromgerbung von Pelzwerk*. Vf. untersucht den Einfl. der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konz. u. der Zeit auf die Cr-Absorption bei der Pelzgerbung. Aus Vergleichsverss. ergibt sich ein günstiger Einfl. einer Lagerung nach Std. Gerben u. einer verhältnismäßig niedrigen Acidität beim Pickeln, das zweckmäßig in demselben Bad wie die Cr-Gerbung durchgeführt wird. (Леткая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 9. 14—16. Sept. 1948.)

R. K. MÜLLER. 8336

Charles Gastellu, *Bericht über die Verwendung von Fettstoffen beim Gerben*. Vf. führte vergleichende Lickerverss. durch mit Seife (Marseiller Seife) + Klauenöl, Seife + Fischtran, Na-Sulfocinat + Klauenöl u. Na-Sulfocinat + Fischtran in Mengen von je 0,5%, 1,0% u. 2,0% auf Falzgewicht. Aus Zurichtarbeiten u. Lederbeschaffenheit ist zu folgern, daß hinsichtlich der Fettmengen je 1,0% an Emulgator u. Öl zweckmäßig ist, hinsichtlich Ölart Klauenöl dem Fischtran vorzuziehen ist u. daß hinsichtlich der Emulgatorart Seife geeigneter zu sein scheint. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 10. 59—65. Mai 1948.)

GIERTH. 8338

Ch. Gastellu und I. Jullien, *Untersuchung über die Verwendung von Fettstoffen beim Gerben*. — *Untersuchung über Verwendung von Mineralöl beim Fettlickern von Boxkalb*. Vff. führen eine Reihe Fettlickerverss. an leichten Boxkalbledern durch, zu denen ein



fl. klares gelbbraunes Mineralöl bzw. zum Vgl. Klauonöl u. als Emulgator Na-Sulforicinat bzw. grüne Seife in Mengen von je 0,5 bis 2,0% Öl u. Emulgator auf Falzgewicht verwendet wurden. Die Licker waren stabil, wurden gut aufgenommen u. gaben volle, griffige Leder. Bes. günstig erwiesen sich 0,5% Mineralöl u. 0,5% Emulgator. Seife als Emulgator erscheint günstiger als Na-Sulforicinat. Mineralöl scheint sich in keiner Weise ungünstig auf die Zurichtung, bes. den Lederglanz auszuwirken. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 10. 180—82. Nov. 1948.)

GIERTH. 8338

Ed. Justin-Mueller, *Bronzierend gefärbte Leder. (Altes und neues Verfahren.)* Das Bronzieren von Leder kann entweder durch Auftragen von Metallbronzen oder durch Pigmentieren mit geeigneten organ. Farbstoffen erreicht werden. Für mit Farbstoffen herzustellende bronzierende Leder gibt Vf. ein altes Verf. an u. ein von ihm ausgearbeitetes modernes Verf. mit bas. Farbstoffen, das auch für helle Leder anwendbar ist. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 247—48. 15/12. 1948.)

GIERTH. 8340

Oskar A. Müller, Zürich, Schweiz, *Gerbstoff aus Sulfitcelluloseablauge (I)* erhält man durch Behandeln von I mit Cl<sub>2</sub> bis zu höchstens 50% der vorhandenen organ. Substanz. Die Lauge wird vor, während oder spätestens nach der Cl-Behandlung mit einem alkal. Mittel (II) in solcher Menge behandelt, daß nach erfolgter Rk. die Lsg. noch schwach alkal. ist, u. der Gerbstoff durch eine Säure in Freiheit gesetzt. Vorzugsweise geht man von einer vergorenen u. entgeisteten, sowie von von freien u. lose gebundenen SO<sub>2</sub> befreiten I aus. Auch Ca- u. Fe-frei kann I sein. Als II werden Alkali- oder Erdalkalihydroxyde verwendet, als Säure bes. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oxalsäure. Der erhaltene Gerbstoff läßt sich mit anderen Gerbstoffen mischen. (Schwz. P. 248 213 vom 28/1. 1942, ausg. 16/1. 1948.)

G. KÖNIG. 8337

Robert de Becker, Brüssel, Belgien, *Lederersatz.* Karkassen von gebrauchten Autoreifen werden mit einem KW-stoff oder CCl<sub>4</sub> behandelt. Der angequollene Kautschuk wird dann in einer geeigneten Vorr. ohne Zerstörung der Fasern vom Gewebe getrennt u. in dem gleichen Lösungsm. bei 140—150° dispergiert. Mit dieser Dispersion werden die durch Zerfaserung des Gewebes inzwischen erhaltenen Fasern gebunden. Die entstandene M. wird kalandert u. unter Wiedergewinnung des Lösungsm. getrocknet. Der Dispersion kann ein Natur- oder Kunstharz sowie ein Farbstoff zugesetzt werden. (Schwz. P. 249 875 vom 8/10. 1945, ausg. 1/5. 1948. Belg. Prior. 11/5. 1944.)

FABEL. 8353

Soc. Meridionale du Caoutchouc Someca, Carcassonne, Frankreich (Erfinder: C. Saint Mleux), *Herstellung von geschmeidigem Kunstleder.* Lederabfälle oder andere Faserstoffe werden mit einer Emulsion als Bindemittel feinverteilt, dann unter 0°, vorteilhaft auf ca. -7°, abgekühlt u. koaguliert. Man erhält ein geschmeidigeres, aber dennoch festeres Prod., als wenn bei n. Temp. koaguliert wird. Bes. ist auch die D. des Kunstleders dann sehr niedrig, z. B. 0,745 (statt 0,940 bei Koagulierung bei Raumtemperatur.) (Schwed. P. 122 942 vom 19/9. 1946, ausg. 12/10. 1948. F. Prior. 21/9. 1945.)

J. SCHMIDT. 8353

## XXII. Leim. Klebstoffe.

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: L. Schibler), *Herstellung von wäßrigen Emulsionen von wasserunlöslichen, in organischen Lösungsmitteln löslichen härtbaren Kondensaten aus Formaldehyd, einer Amidverbindung und einem Alkohol.* Man emulgiert wasserunlös. härtbare Formaldehydkondensate in einer wss. Lsg., die Eiweißstoffe (Säurecasein) u. eine hydrotrope Amidverb. enthält, die mit Formaldehyd härtbare Aminoplaste bilden. Als solche Komponenten der Formaldehydharze können Harnstoff (I), Thioharnstoff (II), Guanidin, Biuret (III), Dicyandiamid (IV), Melamin u. deren Gemische verwendet werden. Als hydrotrope Amidverb. können z. B. II oder I, gegebenenfalls zusammen mit III, IV oder ähnlichen Verb. verwendet werden. Die Emulgierung wird vorzugsweise in Ggw. einer bas. Substanz vorgenommen. Z. B. löst man 50 (Teile) Säurecasein unter Zusatz von 150 I in 300 W. u. emulgiert in diese schwach viscose Lsg. 500 Harnstoffformaldehyd-Butanol-Harz in Butanol (60% Trockensubstanz). Man erhält eine salbenartige Emulsion von guter Beständigkeit. Die verwendeten Alkohole sollen in W. nur wenig oder nicht lösl. sein. Die Emulsionen können als *Leime, Bindemittel, Appretierungsmittel* oder *Imprägnierungsmittel* dienen. (Schwed. P. 123 514 vom 18/11. 1947, ausg. 7/12. 1948. F. Prior. 18/11. 1946.)

J. SCHMIDT. 8389

Imperial Chemical Industries, Ltd., übert. von: Eric John Gray Bailey, Welwyn Gardencity, Francis M. Page, Newcastle-under-Lyme, und John C. McGowan, Mus-



wellhill bei London, England, *Kunstharzkitt*. Kiste aus Kondensationsprodd. mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Melamin werden zur Verhinderung des Rissigwerdens beim Härten mit einem Zusatz von 2–50%, vorzugsweise 5–25% *Di-(tetrafluoräthyl)-carbinol* (I) versehen. I wird nach dem Verf. des E. P. 476189 hergestellt u. den Kunstharzkomponenten vor der Kondensation zugesetzt. Für Gemische, die bei n. Temp. härten sollen, gibt man noch 1–2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (vom Gewicht des Kondensationsprod.) zu. Ein solcher Kitt enthält z. B.: 80 (Teile) 50%ig. wss. Formaldehyd-Harnstoffharzlg., 10 I, 0,7  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 12 W. u. als Füllstoffe 10 Holzmehl u. 20 Ton. (A. P. 2 455 392 vom 6/2. 1947, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 2/6. 1946.) KALIX. 8389

**American Optical Co.**, Southbridge, Mass., übert. von: **Gustav E. Guellich**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Kitt für Linsen- und Prismenkombinationen*. An Stelle des üblichen Kanadabalsams wird eine Lsg. von entwachstem u. gebleichtem *Schellack* in Butyl-, Amyl- oder Propylalkohol oder Pyridin verwendet mit Zusatz eines Weichmachers wie Trikresylphosphat, Dibutylphthalat, Ricinusöl usw. u. evtl. eines Härtungsbeschleunigers wie  $\text{ZnCl}_2$  oder Thioharnstoff. Eine solche Lsg. enthält z. B. 50% Schellack, 45% Isopropylalkohol, u. 5% Trikresylphosphat. Die damit beschriebenen Oberflächen werden zusammengepreßt u. zuerst 10 Stdn. auf 125° F zur Verdampfung des Lösungsm. erwärmt, dann 20 Stdn. auf 275° zur Härtung. (A. P. 2 455 118 vom 11/2. 1943, ausg. 30/11. 1948.) KALIX. 8389

**Minnesota Mining & Manufacturing Co.**, St. Paul, Minn., V. St. A. (Erfinder: **W. Kellgren** und **J. J. Charpentier**), *Zwischenlage für die Verwendung als einstuweiliges Deckorgan für klebende Kautschukoberflächen*. Als Zwischenlage für aufgerollte beidseitig klebende *Klebestreifen* wird ein Material, bes. Krepppapier, verwendet, dessen eine Oberfläche mit einem homogenen, sich nicht trennenden Gemisch aus Polyvinylbutyraldehyd, hydriertem Ricinusölwachs, höheren Fettsäuren u. einem oxydationsverhindernden Mittel, vorzugsweise im Verhältnis 100:65:10:2 überzogen ist. Die M. wird als Lsg. aufgestrichen oder das Papier damit imprägniert. Als Lösungsm. dienen z. B. arom. KW-stoffe zusammen mit Butanol, als Antioxydationsmittel p-Oxyphenylmorpholin. (Schwed. P. 123 504 vom 23/9. 1946, ausg. 7/12. 1948. A. Prior. 26/9. 1945.) J. SCHMIDT. 8389

**H. Prüfer**, Zeist, Holland, *Verleimen von Holz u. dgl.* Man verleimt Holz oder Faserstoffplatten, z. B. für die Fournierung, unter Verwendung von Metallverb. von Phenolaldehydkondensationsprodd., wobei Stoffe zugesetzt werden, die eine Aufspaltung der Metallverb., bes. Alkalisalze, beschleunigen, also Säuren, saure Salze u. dgl. Zwischen die zu verleimenden Flächen werden Filme oder Folien, die mit den Phenolaldehydkondensationsprodd. imprägniert sind, gelegt, diese mit den beschleunigenden Stoffen behandelt u. darauf die Verleimung durch Wärme u. Druck vorgenommen. Hierbei ist eine Vortrocknung der Hölzer auf einen W.-Geh. von ca. 8–9% nicht erforderlich. Naturharzseifen, Streckmittel, Verdickungsmittel u. dgl. können zugefügt werden. (Schwed. P. 123 634 vom 30/4. 1942, ausg. 21/12. 1948. D. Prior. 30/4. 1941.) J. SCHMIDT. 8389

## XXIV. Photographie.

**Witold Romer**, *Experimentelle Untersuchung der Auflöbarkeit photographischer Negative*. Die Unterschiede in der durch verschied. Linsenstreuung bewirkten Auflösbarkeit verringern sich, wenn der Kontrast des photograph. Details sich vermindert u. die Körnigkeit der Emulsion zunimmt, wie sich aus theoret. Betrachtungen ergibt. Diese Überlegungen werden durch Vers. bestätigt, die mit verschied. Linsen an Testobjekten wechselnden Kontrastes u. an zwei Emulsionen stark unterschiedlicher Körnigkeit durchgeführt wurden. Bei Objekten mit geringen Kontrasten beeinflusst die Körnigkeit die Auflösung wesentlich, ein Umstand, der für die Fliegerphotographie wegen der dunstbewirkten Kontrastminderung von Bedeutung ist. Vergleichsmessungen der visuellen Auflösbarkeit wurden ebenfalls angestellt. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonomur] 22. 112–26. 1948.) FREYTAG. 8610

—, *Austausch-Chemikalien für das Photolabor*. Angaben über die anzuwendenden Mengen von Chemikalien beim Austausch in photograph. Bädern unter Berücksichtigung der chem. Äquivalenz u. der verschied.  $\text{pH}$ -Werte der Verb. auf Grund der Tabellen nach **EDER**, („Rezepte für Photographie u. Reproduktionstechnik“) u. **CRABTREE** u. **MATTHEWS**, („Herst. von photograph. Lsgg.“) — Hinweis darauf, daß ein Ersatz nur bei Alkalien u. Sulfiten möglich ist, jedoch nicht bei den eigentlichen Entwicklerstoffen wie Metol usw., da sie in ihrer Wrkg. beim Bildaufbau sehr verschied. sind. (Dtsch. opt. Wschr. 65. 14–16. 15/1. 1948.) KALIX. 8618