

# Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 3

Ergänzungsband

## Geschichte. Unterricht.

J. Th. G. Overbeek, *Prof. Arne Tiselius erhält den Nobelpreis für Chemie*. Eingehende Würdigung der hohen Verdienste ARNE TISELIUS' u. seiner Schule auf dem Gebiet der *Eiweißchemie*. (Chem. Weekbl. 44. 741—43. 18/12. 1948. Utrecht.)

FREYTAG. 1

W. A. Obrutschew, *Petr Ludwigowitsch Drawert*. Am 12. Dez. 1945 starb in Omsk der Mineraloge DRAWERT, der Erforscher zahlreicher Bezirke Sibiriens, des Urals u. des Wolgalandes. Daneben hat er sich auch als Archäologe u. Dichter einen Namen gemacht. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 4. 147—48. Juli/Aug.) PINKOW. 1

Wilhelm Steinhausen, *In memoriam Hoppe-Seyler*. Nachruf auf F. A. HOPPE-SEYLER u. Würdigung seiner Arbeiten in Greifswald über Cholinesterase, Acetylcholin, die von ihm entdeckte Dejodase usw. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. 101 bis 105. 1948.)

MARSSON. 1

G. Shearer, *Alexander Müller*. Nachruf auf den am 2. Juli 1947 verstorbenen Physiker, der seit 1919 in England auf dem Gebiet der Röntgenspektroskopie tätig war. (Proc. phys. Soc. 61. 585—86. 1/12. 1948.)

KIRSCHSTEIN. 1

D. P. Grigorjew, *Ss. Ss. Smirnow als Mineraloge*. Nachruf auf Ss. Ss. SMIRNOW (gest. 20. Aug. 1947), einen der bedeutendsten Mineralogen u. Lagerstättenforscher der Sowjetunion. Sein Lebenswerk bestand in der Erforschung von Mineralparagenesen in vielen Lagerstätten der Sowjetunion. (Vgl. nachst. Ref.) (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 9—14. 1948.)

PINKOW. 1

Ju. A. Bilibin, *Die Arbeiten von Ss. Ss. Smirnow auf dem Gebiet der Metallogenese*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Arbeiten SMIRNOWS über die polymetall. Lagerstätten im östlichen Transbaikalien u. über grundsätzliche Fragen zur Erzlagerstättenbildung, werden gewürdigt. Bes. Verdienste hat sich SMIRNOW mit der Erforschung von Zinnerzlagerstätten erworben, die zu einer Korrektur der bisherigen Vorstellungen über die spezif. u. ausschließliche Zugehörigkeit der Zinnerzlagerstätten zur pegmatit.-pneumatolyt. Phase führten. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 15—22. 1948.)

PINKOW. 1

W. M. Kreiter, *Die Arbeiten von Ss. Ss. Smirnow über die Erzlagerstätten von Ost-Transbaikal*. (Vgl. vorst. Ref.) (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 23—31. 1948.)

PINKOW. 1

Harold Hartley, *Berzelius' Stellung in der Geschichte der Chemie*. Vortrag im Rahmen der Feier der Schwed. Akademie der Wissenschaften (22. Sept. 1948) anlässlich des 100. Todesjahres von J. J. BERZELIUS unter Würdigung seiner für die Chemie geleisteten Pionierarbeit. (K. Svenska Vetenskapsakad. Årsbok 1948. 31—50. Sep.)

ZAUNICK. 1

—, *Die erste Glasfabrik im alten Rußland*. Eine von ANTON KOJET 1635 gebaute Glasfabrik hat bis zu Beginn des 18. Jahrhunderts Fensterglas u. Apothekegefäße hergestellt. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 4. 7. April 1948.)

R. K. MÜLLER. 2

Ch. Schweizer, *Die Dezimalklassifikation (DK) im Dienste des Chemikers*. (Chimia [Zürich] 2. 10—12. 15/1. 1948.)

FREE. 4

Erk Hemlin, *Festskrift tillägnad J. Arvid Hedvall*. Gothenburg: Gumperts AB. 1948. (659 S.) Schw. Kr. 30.  
A. R. Mathis, Leo-H. Baekeland, Professeur, Docteur en Sciences, Chimiste, Inventeur et grand Industriel. Coll. Nationale, No. 92. Brüssel: Office de Publicité. 1948. (73 S. m. 4 Photogr. u. 1 Abb.) fr 35,—.  
Albert Ranc, Henri Becquerel et la découverte de la radioactivité. Paris: Editions de la Liberté. 1948. Collection Science et savant. (100 S.) 60 fr.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

- Arnold J. Currier and Arthur Rose, General and Applied Chemistry. New York: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1948. (IX+275 S. m. 65 Abb. und 33 Taf.) \$3,—.
- P. Harnegiers, Les Principaux Systèmes de Mesures et leur Coordination. (Publication de l'Assoc. des Ingénieurs de la Faculté Polytechnique de Mons.) 1948. (80 S.) fr 50,—.
- Werner Kuhn, Physikalische Chemie. 4. Aufl. (Aus der Reihe Hochschulwissen in Einzeldarstellungen.) Heidelberg: Quelle & Meyer. 1948. (374 S. m. 29 Abb. u. Tab.) DM 12,—.
- E. Nightingale, Higher Physics. Pt. I. Mechanics and Properties of Matter, 7s. 6d.; Pt. II. Heat, 7s. 6d.; Pt. III. Light and Sound, 10s.; Pt. IV. Electricity, 12s. 6d. London: G. Bell and Sons Ltd. 1948.
- Lars Gunnar Sillén, Paul W. Lange und C. Olof Gabriëllson, Fysikalisk-kemiska räkneuppgifter. Uppsala: Hugo Gebers Förlag. 1948. (300 S.) Schw. Kr. 17.
- O. T. Timmermann und I. Lavine, Scientific and Technical Abbreviations, Signs and Symbols. Dover, New Hampshire; Industrial Research Service. 1948. (476 S.) \$ 8,25.

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

Lamek Hulthén, *Das Sturm-Liouville-Problem in Verbindung mit einem kontinuierlichen Spektrum*. Ein früher (vgl. K. Fysiograf. Sällsk. Lund Förhandl. 14. [1944.] Nr. 21.) vom Vf. bewiesenes Theorem, welches die angenäherte Berechnung von Eigenfunktionen u. „Eigenphasen“ in einer der bekannten Meth. zur Best. der Eigenwerte eines diskreten Spoktr. analogen Weise ermöglicht, wird in einer der Variationsrechnung besser angepaßten Weise neu formuliert, wobei sich einige prakt. Vorteile ergeben. Das Theorem ist z. B. bei der Berechnung der Proton-Proton-Streuung nützlich. In Tabellen sind numer. Werte zusammengestellt, die im Zusammenhang mit den <sup>1</sup>S-Zuständen eines Neutron-Proton-Syst. von Interesse sind; sie können etwa bei der rechner. Behandlung der Photospaltung des Deuterons benutzt werden. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 35. Nr. 25. 1—13. Sept. 1948. Lund, Univ., Inst. für Mech. u. math. Physik.)

SCHOENECK. 80

E. Corinaldesi und R. Jost, *Die höheren strahlungstheoretischen Näherungen zum Compton-Effekt*. Bis vor kurzem erschien es angesichts der Divergenzschwierigkeiten aussichtslos, die sicher vorhandenen Korrekturen zu den störungstheoret. Wirkungsquerschnitten auszurechnen. Die neuere Quantenelektrodynamik scheint Subtraktionsverf. zu entwickeln, die die Best. von höheren Näherungen gestatten. Unter Anwendung des Verf. von LEWIS u. EPSTEIN auf die Streuung von Licht an skalaren BOSE-Teilchen werden die Näherungen zum COMPTON-Effekt abgeleitet. (Helv. physica Acta 21. 183—86. 10/8. 1948. Zürich, ETH.)

WESLY. 80

R. Schafroth, *Koeffizienten der inneren Konversion für magnetische Multipolstrahlung*. Über die Koeffizienten der inneren Konversion liegt eine Anzahl theoret. Berechnungen vor. Durch eine bessere Näherung, die den Spin in Betracht zieht, wird eine Formel für diesen Koeff. abgeleitet, indem von der relativist. Wellenmechanik durch störungsmäßige Berücksichtigung der Spinkorrektur ein Anschluß an die DIRACsche Theorie im Sinne einer Entw. nach Potenzen von  $Z\alpha$  ( $\alpha = c^2/hc = 1/137$ ) hergestellt wird. (Helv. physica Acta 21. 499—504. 20/12. 1948. Zürich, ETH.)

WESLY. 80

M. S. Vallarta, *Die vom Magnetfeld der Erde erlaubten Energien von Höhenstrahlteilchen*. Viele Höhenstrahlteilchen werden vom Magnetfeld der Erde abgelenkt, ohne diese zu erreichen. Es werden Energiekurven von Protonen, die die Erde erreichen, in Abhängigkeit von der geomagnet. Breite abgebildet u. diskutiert. Die Fälle für senkrechten Einfall u. für 45° Ost, West, Nord u. Süd sind behandelt. Aus der Ost-West-Asymmetrie, die in den Kurven gut zum Ausdruck kommt, u. der weniger deutlichen Nord-Süd-Asymmetrie läßt sich das Verhältnis von positiven zu negativen Teilchen bestimmen. Die Tatsache, daß der magnet. Mittelpunkt u. die magnet. Vertikale nicht mit dem Erdmittelpunkt u. der gewöhnlichen Vertikalen zusammenfallen, wird in Korrekturkurven berücksichtigt. (Physic. Rev. [2] 74. 1837—40. 15/12. 1948. Mexiko, D. F., Univ. de Mexiko, Inst. de Fisica.)

E. REUBER. 85

A. Duperier, *Der Temperatureinfluß auf die Intensität kosmischer Strahlen und die Höhe der Mesonenbildung*. Eine Unters. der in verschied. Teilen der Erde erhaltenen Ergebnisse über den Einfl. der Lufttemp. am Boden auf die Intensität der kosm. Strahlen wurde durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die großen Diskrepanzen zwischen den Werten der Temp.-Koeff., wie sie von den verschied. Beobachtern festgestellt wurden, wie auch die jahreszeitliche Änderung dieser Koeff. als ein weiterer Beweis für die Instabilität des Mesons angesehen werden können (vgl. BLACKETT, C. 1939. I. 4722). Auch die monatliche Schwankung der Intensität der kosm. Strahlen, die von FORBUSH (C. 1939. II. 588) festgestellt wurde, kann dem Effekt des Mesonenzerfalls zugerechnet werden, wenn man annimmt, daß der Hauptanteil der durchdringenden Strahlen bei 7,5 cm Hg entsteht. Die erzielten Resultate scheinen zu bestätigen, daß die Schicht

der Mesonenbildg. bei etwa 7,5 cm Hg liegt, was der Höhe des Maximums der PFOTZER-Kurve (Z. Physik 102. [1936.] 23) für die Intensität der Gesamtstrahlung entspricht (Vgl. auch C. 1949. II. 838.) (Proc. phys. Soc. 61. 34–40. 1/7. 1948. Manchester, Univ., Turner u. Nevall Res. Fellow.)  
LIERMANN. 85

Adair Morrison und Eric Pickup, *Primäre und sekundäre Mesonereignisse in photographischen Emulsionen*. Die Auswertung von Platten mit ILFORD-Emulsionen, die auf Atlantikflügen der kosm. Strahlung ausgesetzt waren, ergab auch das Auftreten eines  $\pi$ - $\mu$ -Prozesses, wie er zuerst von LATTES u. a. (C. 1948. I. 973) beschrieben worden ist. Die Reichweiten des prim. u. sek. Mesons wurde zu 213 bzw.  $655 \mu \pm 0,5\%$  festgestellt. LATTES u. a. (C. 1948. I. 430) fanden für die sek. Mesonen eine durchschnittliche Reichweite von  $614 \pm 8 \mu$ . Die Identifizierung der Mesonenspuren durch ihre Streuung u. Kornzahlen wird erörtert. Der Unterschied in den Kornzahlen zwischen den  $\pi$ - u.  $\mu$ -Mesonen ist nicht groß genug, um eine positive Indikation der Massendifferenz zu geben. (Physic. Rev. [2] 74. 706–07. 15/9. 1948. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council, Phys. Division.)  
LIERMANN. 85

O. Piccioni, *Die Suche nach den Photonen beim Mesoneneinfang*. Es wird untersucht, ob beim Abstoppen von Mesonen in Fe energiereiche Photonen (ungefähr 50 MeV) auftreten. Der Vers. verlief negativ. (Physic. Rev. [2] 74. 1754. 15/12. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Labor. for Nuclear Science and Engng.)  
O. ECKERT. 90

B. B. Kinsey, S. G. Cohen und J. Dainty, *Eine Koinzidenzmethode zur Messung des Flusses schneller Neutronen*. Es wird eine Meth. beschrieben, bei welcher der Neutronenfluß durch Zählung der aus dünnen u. dicken Paraffinschichten in einen schmalen Raumwinkel in der Vorwärtsrichtung emittierten Protonen bestimmt wird. Die Protonen werden durch Dreifach-Koinzidenzen zwischen drei Proportionalzählern, die hinter den wasserstoffhaltigen Schichten angeordnet sind, nachgewiesen. Die Meth. ist anwendbar auf Neutronen mit Energien  $> 1$  MeV u. kann auch noch in Ggw. intensiver  $\gamma$ -Strahlung angewendet werden. Eine Best. der Winkelverteilung schneller Neutronen aus dem D-D-Stoß nach dieser Meth. wird mit Messungen nach der Ionisationskammermeth. von BRETSCHER u. FRENCH verglichen. Die Absolutwerte stimmen innerhalb 10% überein. (Proc. Cambridge philos. Soc. 44. 96–113. Jan. 1948. Cambridge, Cavendish Labor.)  
O. ECKERT. 90

D. H. Wilkinson, *Das Bremsvermögen von Paraffin und die Messung des Flusses schneller Neutronen*. Ziel der Unters. ist es, eine Energie-Reichweite-Beziehung von Protonen in Paraffin aufzustellen u. das Bremsvermögen von Äthylen u. Paraffin zu vergleichen. Die Messungen werden nun nicht mit Protonen ausgeführt, sondern mit  $\alpha$ -Teilchen; es wird angenommen, daß das Bremsvermögen für Protonen u.  $\alpha$ -Teilchen gleicher Energie gleich ist. Das Bremsvermögen für Äthylen u. Paraffin wird im Energiebereich von 0–5,3 MeV gemessen. Die sich an diese Unters. anschließende Messung des Flusses schneller Neutronen wird bei einer Energie von 2,15 MeV durchgeführt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 44. 114–23. Jan. 1948.)  
O. ECKERT. 90

H. Raether, *Zum Randabfall der Neutronendichte*. Der Abfall der D. therm. Neutronen am Rand eines neutronenhaltigen W.-Vol. ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ) wird untersucht. Die hierbei auftretenden Abweichungen der Meßwerte vom theoret. Dichteverlauf werden diskutiert, wobei zu ihrer Erklärung die unsymm. Winkelverteilung der therm. Neutronen nach dem Stoß mit dem Wasserstoffkern herangezogen wird. Der Mittelwert des  $\cos \theta$  ( $\theta$  Streuwinkel) wird für den D-Kern zu etwa 0,3 ermittelt. (Z. Physik 125. 269 bis 273. 10/12. 1948. Berlin-Dahlem, Max-Planck-Inst.)  
O. ECKERT. 90

J. O. Hirschfelder und J. L. Magée, *Energie-Reichweite-Beziehungen für Protonen in Substanzen; die C, H, O, Ar und Xe enthalten*. Die BETHEsche Theorie wird zur Berechnung von Energie-Reichweite-Beziehungen für Protonen in Substanzen, die C, H, O, Ar u. Xe enthalten, herangezogen. Die Energie-Reichweite-Kurven für Protonen in Tristearin, Paraffin, Ar u. Xe werden angegeben. Die Berechnungen für C, H u. Paraffin werden bis zu 15 MeV Protonenergie ausgedehnt, während für die übrigen Substanzen die Berechnung bis zu 3 MeV Protonenergie durchgeführt wird. (Physic. Rev. [2] 73. 207–15. 1/2. 1948. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Scientific Labor.)  
O. ECKERT. 90

T. N. Hatfield und M. Y. Colby, *Messung des relativen molekularen Bremsvermögens von Gasen für Polonium- $\alpha$ -Strahlen*. Messungen des relativen mol. Bremsvermögens von 12 Gasen wurden nach der Meth. der spezif. Ionisation (vgl. COLBY, C. 1941. II. 925) ausgeführt. Das additive Gesetz für atomares Bremsvermögen erweist sich für alle gemessenen Gase als gültig, wenn die Bremsvermögen der Bestandteile bekannt sind.

Bei Gültigkeit des Gesetzes läßt sich das relative atomare Bremsvermögen von S, C, Cl u. J berechnen. (Physic. Rev. [2] 73. 652. 15/3. 1948. Texas Univ.)

RITSCHL. 90

Thomas E. Gibbs und Arthur E. Lockenvitz, *Ein Vergleich des relativen molekularen Bremsvermögens einiger Kohlenwasserstoffisomere für Polonium- $\alpha$ -strahlen*. Die KW-stoff-Isomere n-Butan u. Isobutan, Buten-1, Buten-2 u. Isobuten wurden nach der Meth. der spezif. Ionisation mit der von COLBY u. HATFIELD (vgl. C. 1941. II. 925) beschriebenen App. auf ihr relatives mol. Bremsvermögen für Po- $\alpha$ -strahlen untersucht. Bezogen auf Luft von 760 Torr u. 15° wurden folgende Werte gefunden: n-Butan: 2,905; Isobutan 2,907; Buten-1: 2,691; Buten-2: 2,690; Isobuten: 2,696; die Fehlergrenze ist  $\pm 0,006$ . (Physic. Rev. [2] 73. 652. 15/3. 1948. Texas Univ.)

RITSCHL. 90

M. E. Rose und M. M. Shapiro, *Statistischer Fehler bei Absorptionsversuchen*. Bei gewissen Strahlungs-Absorptionsvers., bes. bei Messungen von Wirkungsquerschnitten, ist es wichtig, bei begrenzter Meßzeit einen möglichst kleinen statist. Fehler anzustreben, oder bei vorgeschriebener Meßgenauigkeit die Vers.-Zeit möglichst zu verringern. Vf. untersucht die zur Erreichung dieser Ziele erforderlichen Bedingungen für folgende beiden Absorptionfälle: I. Der Strahlquerschnitt ist konstant, nur die Absorberdicke wird variiert; II. Strahlquerschnitt u. Absorberdicke sind variabel, jedoch die Gesamtmasse des Absorbers, die Strahlen aufnimmt, ist konstant. Bestimmt wurden ferner: der minimale statist. Fehler bei einer gegebenen Gesamtzahlzeit u. die Empfindlichkeit der Genauigkeit gegen Abweichungen von den günstigsten Durchgangsbedingungen. (Physic. Rev. [2] 74. 1853-64. 15/12. 1948. Oak Ridge Tenn., Nation. Labor.)

LIERMANN. 90

T. A. Welton, *Beobachtbare Effekte der Quantensprünge beim elektromagnetischen Feld*. Kurze Notiz über die Möglichkeit, Änderungen der potentiellen Energie eines H-Atoms experimentell zu erfassen. (Physic. Rev. [2] 73. 1271. 15/5. 1948. Massachusetts Inst. of Technology.)

STAGE. 95

M. A. Lewitskaja, *Besondere Zonen im System der Kerne*. An Hand der Unterlagen über Kern-Rkk. u. Isotopenverteilung erklärt Vf. den Kernaufbau aus einzelnen u. paarweise verbundenen Neutronen u. Positronen; danach ist die Tatsache, daß in bestimmten Ordnungszahl-Zonen ungerade Kerne gerade 2 Isotope haben, mit der lockeren Bindung bzw. leichten Anlagerung eines Neutrons zu deuten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 55-58. 1/7. 1948. Woronesh, Univ.)

KIRSCHSTEIN. 95

L. A. Mindalew, *Über einige Gesetzmäßigkeiten bei der Existenz der Isotope*. Aus den Daten über den Kernaufbau der bisher bekannten Isotope leitet Vf. die Regel ab, daß die Isotope kleinsten Atomgewichts („Minimal“-Isotope) immer eine gerade Zahl von Neutronen enthalten; dasselbe gilt von den „Maximal“-Isotopen mit Ausnahme des  $^{179}_{71}\text{Cr}$ . Als wichtig wird ferner die Regel angesehen, daß die Zahl der Neutronen nie größer als das 1,6fache der Zahl der Protonen ist. (Журнал Общес Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 32-39. Jan. 1948. Moskau, Städt. Pädagog. Potemkin-Inst.)

KIRSCHSTEIN. 100

D. D. Iwanenko und A. F. Zander, *Neue Berechnung der Isotopenverschiebung*. Unter Berücksichtigung der endlichen Ausmaße des Kerns führt die Anwendung von Elektronenfunktionen zu einer genaueren Berechnung der Isotopenverschiebung. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 434-37. Mai 1948. Moskau, Univ.)

AMBERGER. 100

E. N. Dobrocvetov, *Physikalische Konstanten der chemischen Elemente als Funktion der Ordnungszahl und der Stellung im Periodischen System*. Vf. ordnet die Elemente in 6 Reihen entsprechend den an der Spitze stehenden Edelgasen u. bezeichnet als „Orientierungszahl“ die Zahl der aus der äußeren Schale zu entfernenden bzw. (in den Nebengruppen) hinzuzufügenden Elektronen zur Erreichung der Edelgaskonfiguration (n bzw. m). Zwischen physikal. Konstanten u. Ordnungszahl (Z) ergibt sich die Formulierung:

$$\frac{1}{S} \left[ (Z-n) \cdot k^{\frac{1}{2}} / (Z+m) \cdot f \right]^{\frac{1}{3}} = \text{konst.} = 0,21 \text{ bzw. } \frac{1}{S} \left[ (Z-m) \cdot k^{\frac{1}{2}} / (Z+m) \cdot (-1) \cdot f \right]^{\frac{1}{3}} = \text{konst.} = 0,21$$

(S = Abstand der Atomzentren; k = Koordinationszahl; f = Orientierungszahl). Zwischen Z, spezif. Gewicht (d) u. spezif. Wärme (c) besteht die Beziehung:

$$(Z-n) \cdot k^{\frac{1}{2}} \cdot (c \cdot d) / (Z+m) \cdot f = \text{konst.} = 0,13 \text{ bzw.}$$

$$(Z-m) \cdot k^{\frac{1}{2}} \cdot (c \cdot d) / (Z+n) \cdot (-1) \cdot f = \text{konst.} = 0,13.$$

In mehreren Tabellen wird für die verschied. Reihen die Konstanz dieser Ausdrücke nachgewiesen. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 145—60. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Chem.-Techn. Inst.)

R. K. MÜLLER. 100

Wilfrid Herr, *Über die Abtrennung des künstlich radioaktiven Goldes in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop*. Das radioakt. <sup>198</sup>Au ist wegen seiner starken Aktivität u. bequemen Halbwertszeit von 2,7 Tagen als Indikator gut geeignet; man kann es nach dem SZILLARD-CHALMERS-Verf. von inaktivem Gold trennen. Bei der Bestrahlung einer organ. Goldverb. mit langsamen Neutronen wird das umgewandelte Goldatom (oder ev. Ion) durch den Rückstoß der auftretenden  $\gamma$ -Strahlen aus seiner Bindung herausgerissen u. kann dann mit geeigneten chem. Methoden von der unzersetzten Goldverb., getrennt werden. Die Herst. der Goldverb., 2 Abtrennungsmethoden u. die kathod. Abscheidung durch Elektrolyse sind beschrieben. (Z. Naturforsch. 3a. 645—47. Dez. 1948. Tailfingen, KWI für Chemie.) E. REUBER. 100

G. E. F. Lundell, *Bericht der Atomgewichtskommission der American Chemical Society*. Es wurden keine Änderungen der gegenwärtig gültigen internationalen Werte vorgeschlagen. Über neue Atomgewichtbestimmungen an Be u. Se u. über Isotopenbestimmung an Cu, Fe, Kr, X, N, W, Si u. B wird berichtet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3531—34. Nov. 1948.) WERNER ALBRECHT. 100

Robert Bouchez, Pascaline Daudel, Raymond Daudel und Roland Muxart, *Experimenteller Beweis für die Variation der Periode von Beryllium 7 als Funktion des Ionisationsgrades des Atoms*. Die von SEGRÉ (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 274) u. DAUDEL (Rev. Sci. 1947. 162.) theoret. vorausgesagte Abhängigkeit der Perioden von Kernen, die durch Kerneinfang zerfallen, vom Ionisationszustand wird experimentell am <sup>7</sup>Be bestätigt. Die experimentelle Anordnung wird beschrieben. Die Ergebnisse bestätigen, daß bei <sup>7</sup>Be die Periode durch Ionisation mindestens um 1% geändert wird. (Vgl. auch BENOIST, C. 1950. II. 2277.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 525—27. 6/9. 1948.) O. ECKERT. 100

W. W. Gei, G. D. Latyschew, Ss. I. Zypkin und A. A. Jusefowitsch, *Über die Radioaktivität von Beryllium 7*. Vff. messen die Koinzidenzen zweier GEIGER-MÜLLER-Zählrohre, auf deren Verbindungsgeraden sich ein radioakt. <sup>7</sup>Be-Präp. befindet, sowie die zufälligen Koinzidenzen, falls das Präp. unter Erhaltung der Raumwinkel, unter denen die beiden Zählrohre erscheinen, aus der Verbindungsgeraden herausverschoben wird. Die Messungen ergeben unter der Annahme, daß durchschnittlich auf je 10 Anlagerungen in der K-Schale von <sup>7</sup>Be ein angeregter <sup>7</sup>Li-Kern gebildet wird, daß die Zahl der Positronen je Zerfall  $10^{-5}$  nicht überschreitet, u. bestätigen die bisherigen Ansichten, wonach es sich bei der zusätzlichen Komponente im Spektr. von <sup>7</sup>Be nicht um eine Vernichtungsstrahlung handelt. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 740—42. Nov./Dez. 1948.) AMBERGER. 103

Daniel J. Zaffrano, Bernard D. Kern und Allan C. G. Mitchell, *Die Energie des Gammastrahls aus Beryllium 7*. Das durch <sup>6</sup>Li(d,n) erzeugte Isotop <sup>7</sup>Be geht unter K-Einfang in <sup>7</sup>Li, entweder direkt oder über einen angeregten Zustand mit nachfolgender  $\gamma$ -Emission, über. Die bisherigen Bestimmungen der Energie des  $\gamma$ -Strahls zeigen sehr wenig Übereinstimmung. Die von den Vff. angestellten Messungen (Auflösung von Photoelektronen in Pb u. Aufnahme des Geschwindigkeitsspektrums) liefern als besten derzeitigen Wert  $474 \pm 4$  keV. (Physic. Rev. [2] 74. 105—06. 1/7. 1948. Bloomington, Ind., Indiana Univ., Dep. of Phys.) O. ECKERT. 103

K. E. Davis und E. M. Hafner, *Ein angeregter Zustand des <sup>9</sup>Be bei der unelastischen Streuung von Protonen*. Mit 4,5- u. 7,1-MeV-Protonen wurde die Rk. <sup>9</sup>Be(p,p')<sup>9</sup>Be eingeleitet; für 2,41 MeV wurde ein angeregter Zustand gefunden, der nicht auf die Rkk. <sup>9</sup>Be(p,d)<sup>8</sup>Be oder <sup>9</sup>Be(p, $\alpha$ )<sup>6</sup>Li zurückgeführt werden kann. Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung beträgt  $3 \cdot 10^{-27}$  cm<sup>2</sup>. (Physic. Rev. [2] 73. 1473. 15/6. 1948. Rochester, N. Y., Univ.) STAGE. 103

James A. Jacobs, Philip R. Malmberg und John S. Wahl,  *$\gamma$ -Strahlung durch Beschuß von Fluor, Bor und Beryllium mit Protonen*. Für die Rkk. <sup>19</sup>F(p, $\alpha$ )<sup>16</sup>O\* ( $\gamma$ -Energie 6,2 MeV), <sup>11</sup>B(p, $\gamma$ )<sup>12</sup>C ( $\gamma$ -Energien 16, 12 u. 4 MeV) u. <sup>9</sup>Be(p, $\gamma$ )<sup>10</sup>B ( $\gamma$ -Energien bis zu 6 MeV) wurde die Winkelverteilung der  $\gamma$ -Strahlung bestimmt. Bei F u. Be ist die Winkelverteilung kugelsymmetr., während sich bei B eine Asymmetrie von ungefähr

10% ergibt. Resonanz der F.-Anregung bei 335 keV mit 4 keV Halbwertsbreite, Resonanz der B.-Anregung bei 165 keV mit 8 keV Halbwertsbreite. (Physic. Rev. [2] 73. 1130. 1/5. 1948. Iowa City, Iowa, State Univ.) O. ECKERT. 103

Franz N. D. Kurie und M. Ter-Pogossian, *Einige Messungen von Gammastrahl-Energien*. Die  $\gamma$ -Strahlungen von  ${}^7\text{Be}$  u.  ${}^{51}\text{Cr}$  werden sehr sorgfältig untersucht, um die Möglichkeit zu prüfen, daß einige der Radioisotope, von denen bisher angenommen wurde, daß sie durch K-Einfang zerfallen, teilweise durch Emission sehr langsamer Positronen zerfallen. Die Unters. verläuft negativ; es zeigen sich keine Anzeichen einer Vernichtungsstrahlung. Die  $\gamma$ -Strahlung von  ${}^7\text{Be}$  u.  ${}^{51}\text{Cr}$  bestehen aus je einer Linie von  $485 \pm 5$  keV bzw.  $320 \pm 5$  keV. (Physic. Rev. [2] 74. 677–82. 15/9. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Physics.) O. ECKERT. 103

F. Metzger, E. Alder und P. Huber, *Untersuchung der (n, p)-Reaktion an Phosphor*. Die Rk.  ${}^{31}\text{P}(n, p){}^{31}\text{Si}$  wird an der Verb.  $\text{P}_2\text{O}_5$  in einer heizbaren Ionisationskammer mit 3 MeV-Neutronen untersucht. Für die Energietönung des Übergangs in den Grundzustand ergibt sich  $Q = -0,97 \pm 0,13$  MeV. Ein angeregtes Niveau von  ${}^{31}\text{Si}$  liegt etwa 0,7 MeV über dem Grundzustand. Der Wirkungsquerschnitt der (n, p)-Rk. steigt mit wachsender Neutronenenergie gleichmäßig an u. erreicht für 3 MeV-Neutronen mit  $\sigma = (7,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-26}$  cm<sup>2</sup> einen Höchstwert. (Helv. physica Acta 21. 278–88. 10/8. 1948. Basel, Univ., Physikal. Anst.) WESLY. 103

I. R. Zumwalt, C. V. Cannon, G. H. Jenks, W. C. Peacock und L. M. Gunning, *Vergleich der Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit von Radiophosphor durch absolute  $\beta$ -Zählung und calorimetrische Messung*. Messung der Zerfallsgeschwindigkeit von  ${}^{32}\text{P}$  calorimetr. unter Benützung der Verdampfungsgeschwindigkeit von  $\text{N}_2$  unter konstantem Druck einerseits u. durch Messung der  $\beta$ -Strahlung mit GEIGER-Zählrohr andererseits ergaben befriedigend übereinstimmende Werte. (Science [New York] 107. 47. 9/1. 1948. Oak Ridge, Tenn., Clinton Nat. Labor.) JUNKMANN. 103

Erling N. Jensen, L. Jackson Laslett und William W. Pratt, *Die relativen Energien der Gammastrahlungen aus Kobalt 60 und Zink 65*. Um das Verhältnis der Energien der  $\gamma$ -Strahlung aus  ${}^{60}\text{Co}$  u.  ${}^{65}\text{Zn}$  zu erhalten, wird das  $\gamma$ -Strahlspektrum beider Isotope gleichzeitig aufgenommen u. mit Messungen an den einzelnen Materialien verglichen. Es wird eindeutig bestimmt, daß die Energien für  ${}^{60}\text{Co}$  1,16 u. 1,32 MeV, für  ${}^{65}\text{Zn}$  1,1 MeV betragen. (Physic. Rev. [2] 73. 529. 1/3. 1948.) O. ECKERT. 103

C. E. Mandeville und M. V. Scherb, *Strahlungen von Molybdän 99 und Technetium 99*. Durch langsame Neutronen wurde in einem  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ -Präp. die 67-Stdn.-Aktivität des Mo erzeugt. Das Maximum der energiereichen  $\beta$ -Komponente wurde zu 1,03 MeV bestimmt. Eine Kopplung mit einer  $\gamma$ -Strahlung ist nicht vorhanden. Eine energiearme  $\beta$ -Strahlung des  ${}^{99}\text{Mo}$ , deren maximale Reichweite 0,057 g/cm<sup>2</sup> in Al beträgt, koinzidiert mit einer  $\gamma$ -Strahlung von 0,71 MeV. Eine  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz von  $0,085 \cdot 10^{-3}$  je  $\gamma$ -Quant ist vorhanden. Die Konversionselektronen des 6 Std.- ${}^{99}\text{Tc}$  (Reichweite in Al 0,022 g/cm<sup>2</sup>) weisen keine Koinzidenzen mit  $\gamma$ -Strahlen auf; ebenso wurden hierfür keine  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 1270. 15/5. 1948. Bartol Res. Foundation.) STAGE. 103

D. N. Kundu und M. L. Pool, *Aktivitätszuordnungen zu Technetium 92 und 93 durch Messung relativer Reaktionsquerschnitte*. Durch 5-MeV-Protonen- u. 10-MeV-Deuteronenbeschuß von natürlichem Mo u. angereicherten Mo-Isotopen werden folgende Aktivitäten durch  ${}^{92}\text{Mo}$  erzeugt: 2,7 Stdn.; 47 Min.; 4,5 Min. Die relativen Rk.-Querschnitte für die Erzeugung dieser Aktivitäten sind 25:127:1. Vergleicht man diese Zahlen mit denen für das Verhältnis (p, n): (p,  $\gamma$ ) in  ${}^{95}\text{Mo}$  so läßt sich zuordnen:  ${}^{92}\text{Tc}$  – 47 Min. sowie  ${}^{93}\text{Tc}$  – 2,7 Stdn. u. 4,5 Min.  ${}^{92}\text{Tc}$  zerfällt durch K-Einfang u. emittiert dabei 1,5 MeV  $\gamma$ -Strahlung. Für das 2,7 Stdn.- ${}^{93}\text{Tc}$  verläuft der Zerfall zu 93% durch K-Einfang u. zu 7% durch  $\beta^+$ -Emission mit 0,83 MeV. (Physic. Rev. [2] 74. 1775–81. 15/12. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ.) O. ECKERT. 103

O. Huber, P. Marmier, H. Medicus, P. Preiswerk und R. Steffen, *Ein neuer isomere Kern des Elementes 43 (Tc) mit sehr geringer Anregungsenergie*. Unter den zahlreichen Isotopen des Elementes 43 (Technetium), die durch (p, n)-Rkk. aus Mo erzeugt werden, ist eines mit einer Halbwertszeit von 53 Minuten. Es zerfällt durch Positronenemission (Energie  $2,45 \pm 0,03$  MeV) u. durch Hüllelektroneneinfang, emittiert  $\gamma$ -Strahlung von  $0,380 \pm 0,004$  MeV,  $0,873 \pm 0,004$  MeV,  $1,48 \pm 0,01$  MeV,  $1,85 \pm 0,01$  MeV u.  $2,74 \pm 0,01$  MeV. Die wahrscheinliche Massenanzuordnung ist 92 oder 94. Mit dem halbkreisfokussierenden Spektrometer wurden Elektronenlinien von  $13,0 \pm 0,8$  keV,  $31,5 \pm 0,5$  keV u.  $33,0 \pm 0,4$  keV beobachtet. Die Anregungsenergie wird zu  $33,4 \pm 0,4$  keV bestimmt. Es wird geschlossen, daß es sich um K-, L- u. M-Elektronen der inneren Konversion in Tc handelt. Um dies zu beweisen, wird die die innere Kon-

versum begleitende Röntgenstrahlung untersucht. (Physic. Rev. [2] 73. 1208—09. 15/5. 1948. Zürich, ETH.) O. ECKERT. 103

E. E. Motta und G. E. Boyd, *Charakterisierung der durch Deuteronenbeschuß getrennter Molybdän-Isotope erzeugten Technetium-Aktivitäten*. Zusätzlich zu den von den Vff. mitgeteilten kurzlebigen Isotopen des Elements 43 (vgl. C. 1949. I. 857) wird über langlebige Tc-Isotopen berichtet. a) 50 Min.-<sup>94</sup>Tc wird durch Istd. Beschuß von <sup>94</sup>Mo mit Deuteronen erhalten. Halbwertszeit  $50 \pm 2$  Min;  $\beta^+$ -Emission mit  $2,5 \pm 0,3$  MeV u.  $\gamma$ -Emission von  $0,9 \pm 0,1$  MeV. Die Daten sind in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen über eine 53 Min.-Aktivität von natürlichem Mo nach Protonenbeschuß. b) 20 Stdn.-<sup>95</sup>Tc wird durch Istd. Deuteronenbestrahlung von <sup>95</sup>Mo erhalten. Halbwertszeit  $20 \pm 2$  Stunden; Emission von Röntgenstrahlung von  $16,5 \pm 1,5$  keV u.  $\gamma$ -Strahlung von  $0,8 \pm 0,1$  MeV. c) 2,8 Tage-<sup>98</sup>Tc durch Deuteronenbeschuß (20 Min. bis 1 Stde.) von <sup>98</sup>Mo. Halbwertszeit  $2,8 \pm 0,1$  Tage; Emission von  $\beta^-$  mit  $1,3 \pm 0,2$  MeV u.  $\gamma$ -Strahlung von  $0,9 \pm 0,1$  MeV. (Physic. Rev. [2] 74. 220—22. 15/7. 1948. Washington, D. C., Carnegie Inst., u. Dep. of Terrestrial Magnetism.) O. ECKERT. 103

E. E. Motta und G. E. Boyd, *Langlebige Technetium-Aktivitäten, die durch Deuteronenbeschuß von getrennten Molybdän-Isotopen erzeugt worden sind*. Die verschied. langlebigen Tc-Aktivitäten wurden durch Deuteronenbeschuß (ca. 22 MeV) von verschied. Mo-Isotopen erhalten. a) 4,2 Tage-Tc durch Deuteronenbeschuß von <sup>96</sup>Mo. Massenzuordnung: <sup>96</sup>Tc. Halbwertszeit  $4,2 \pm 0,1$  Tage. Strahlungen:  $\gamma$ -Strahlung von  $0,8 \pm 0,1$  MeV u. 17—18 keV Röntgenstrahlung. b) 50—60 Tage-Tc durch Deuteronenbeschuß von <sup>95</sup>Mo. Halbwertszeit ca. 59 Tage. Strahlungen:  $\gamma$ -Strahlen von  $0,8 \pm 0,1$  MeV u.  $0,24 \pm 0,05$  MeV u. charakterist. Röntgenstrahlungen von Mo u. Tc. Außerdem wurden Elektronen der inneren Konversion (Austausch) mit 180 keV gefunden. Massenzuordnung: <sup>95</sup>Tc. c) 90 Tage-Tc. Massenzuordnung: <sup>97</sup>Tc. Rk. <sup>97</sup>Mo(d, 2n)<sup>9</sup> Tc. Halbwertszeit  $90 \pm 2$  Tage. Strahlungen: Weiche  $\beta^-$ -Teilchen von 85 keV u. Röntgenstrahlung von 17—18 keV. (Physic. Rev. [2] 74. 344—45. 1/8. 1948. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Labor.) O. ECKERT. 103

J. M. Cork, R. G. Shreffler und C. M. Fowler, *Gamma-Strahlung von Scandium, Cer und Terbium*. Spektral-Unters. an den Folgeprod. der mit Neutronen bestrahlten Sc-, Ce- u. Tb-Präpp. (n,  $\gamma$ -Prozesse; <sup>40</sup>Sc 85 d, <sup>141</sup>Ce 28 d, <sup>160</sup>Tb 72 d) zeigen bei der Absorption in Cu u. Pb für Sc eine  $\gamma$ -Linie bei 1,15 MeV, für Ce  $\gamma$ -Strahlen aus innerer Konversion bei 137,1 u. 145,0 keV u. für Tb viele  $\gamma$ -Linien aus innerer Konversion. Es werden weiter K-L-M-Differenzen beobachtet, die dem nächst schwereren Element (Dy) zukommen, wovon geschlossen wird, daß die  $\gamma$ -Emission einer  $\beta^-$ -Emission folgt. Die Linien werden bei 85,6; 194,7; 213,2 u. 298,0 keV u. durch Absorption bei 1,10 MeV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 73. 1220. 15/5. 1948. Univ. of Michigan.)

STAGE. 103

E. T. Journey und Margaret R. Keck, *Koinzidenz-Untersuchungen an Scandium 46 und Gold 198*. Koinzidenz-Messungen an <sup>46</sup>Sc (85 d) ergaben  $(0,720 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$   $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen je gezählten  $\gamma$ -Strahl, woraus auf eine  $\gamma$ -Kaskade im Zerfallsschema geschlossen wird. Das Verhältnis der Anzahl der  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen zur Anzahl der gezählten  $\beta$ -Strahlen wurde bis zu Absorberdicken von  $0,068$  g/cm<sup>2</sup> konstant gefunden. Bei <sup>198</sup>Au konnten keine  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen beobachtet werden. Das Verhältnis der Anzahl der  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen zur Anzahl der gezählten  $\beta$ -Strahlen wurde bis zu Absorberdicken von  $0,270$  g/cm<sup>2</sup> konstant gefunden, was in Übereinstimmung mit einem einfachen  $\beta$ -Spektr. steht. Der  $\beta^-$ -Zerfall führt zu einem angeregten <sup>198</sup>Hg-Kern, der beim Übergang in den Grundzustand ein  $0,41$  MeV- $\gamma$ -Quant aussendet. (Physic. Rev. [2] 73. 1220. 15/5. 1948. Univ. of Indiana.)

STAGE. 103

R. Steffen, O. Huber, F. Humbel und W. Zünti, *Der Zerfall der Goldisotope <sup>194</sup>Au, <sup>195</sup>Au und <sup>196</sup>Au durch Elektroneneinfang*. Bei der Bestrahlung von Pt mit 7 MeV-Protonen entstehen durch (p,n)-Rk. folgende Au-Isotope: <sup>194</sup>Au (39 Stdn.), <sup>195</sup>Au (180 Tage), <sup>196</sup>Au (5,6 Tage) u. das gut vermessene Isotop <sup>198</sup>Au (65 Stdn.). Der Zerfall der Isotope <sup>194</sup>Au, <sup>195</sup>Au u. <sup>196</sup>Au erfolgt, wie Spektrometer- u. Zählrohr-Koinzidenz-Messungen ergeben, durch K-Einfang. Das Zerfallsschema des 39 Stdn.-<sup>194</sup>Au ist sehr verwickelt. Der K-Einfang der 180 Tage-Periode des <sup>195</sup>Au führt zu 2 angeregten Niveaus des <sup>195</sup>Pt von 0,129 MeV u. 0,096 MeV. Das 5,6 Tage-<sup>196</sup>Au unterliegt einem dualen Zerfall: Durch K-Einfang entsteht das 0,358 MeV-Niveau von <sup>196</sup>Pt;  $\beta^-$ -Zerfall führt zu einem Anregungsniveau des <sup>196</sup>Hg von 0,334 MeV. (Helv. physica Acta 21. 194—97. 10/8. 1948. Zürich, ETH.)

WESLY. 103

Gérard-André Renard, *Beitrag zu der Koinzidenzmethode bei der Untersuchung des Zerfallsschemas von Gold 198*. Vf. kommt auf Grund eigener Experimente zu dem Schluß, daß als Zerfallsschema nur das von NORLING (C. 1943. I. 814) u. bei Be-

rücksichtigung des K-Einfangs das von SIZOO u. EIJKMAN (C. 1939. II. 587) bzw. JNANANANDA (C. 1946. I. 843) mitgeteilte in Frage kommt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1269—71. 19/4. 1948.) STIEL. 103

R. N. Hall, *Hochfrequente Protonenquelle*. Es wird eine Ionenquelle zur Erzeugung eines Protonenstrahls von einigen hundert  $\mu$ A u. 120 keV beschrieben. (Physic. Rev. [2] 74. 1558. 15/11. 1948. California Inst. of Technol.) STIEL. 112

Pierre Debraine und Čestmír Šimáň, *Vorrichtung zur selbsttätigen Synchronisierung des Cyclotrons*. Zur Gewährleistung einer selbsttätigen Regelung des Cyclotrons haben Vff. ein Gerät geschaffen, das einerseits die Stabilisierung des magnet. Feldes u. andererseits seine Verlagerung durch eine Vorr. ermöglicht, die durch die Intensität des Bündels der beschleunigten Ionen gesteuert u. im Augenblick der genauen Synchronisierung stabilisiert wird. Die Arbeitsweise des Gerätes wird an Hand einer Zeichnung im einzelnen beschrieben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 648—50. 23/2. 1948.) WESLY. 112

M. Stanley Livingston, *Berechnungen für den Bau eines Synchrotrons zur Erzeugung von  $10^{10}$  eV-Protonen*. Da der Schwellenwert zur Erzeugung von Nucleonenpaaren bei  $5,6 \cdot 10^9$  eV liegt, ist ein Teilchenbeschleuniger für Energien von  $10^{10}$  eV (Protonen) geplant. Bei einem Magnetfeld von 15000 Gauss muß der Beschleunigungsraum des Synchrotrons einen Durchmesser von 2,5 m erhalten. Die Teilchen, die mit 4 MeV eingeschossen werden, werden am Anfang mit einer Frequenz von 180 kHz u. bei Erreichen der Energie von  $10^{10}$  eV mit 2 MHz beschleunigt, wobei die mittlere Beschleunigungsspannung je Umlauf 5500 Volt beträgt. Modellvers. u. Teilplanungen sind in Vorbereitung. (Physic. Rev. [2] 73. 1258. 15/5. 1948. Brookhaven, Nat. Labor.) STAGE. 112

G. K. Green, *Ionenstrahlprüfung für ein Protonen-Synchrotron*. Zur Regelung der Fahrweise eines Protonensynchrotrons für  $10^{10}$  eV-Protonen werden Sonden-Elektroden vorgesehen, die den Strahl im Synchrotron abzutasten gestatten. Die Möglichkeiten der Regelung werden kurz referiert. (Physic. Rev. [2] 73. 1258. 15/5. 1948. Brookhaven, Nat. Labor.) STAGE. 112

Wm. H. Moore und John P. Blewett, *Magnet für ein Protonen-Synchrotron*. Es wird über Berechnungen eines Magneten für ein  $10^{10}$  eV-Protonensynchrotron berichtet, die ergeben haben, daß ein C-förmiger polloser Magnet mit Eisenkern die günstigsten Charakteristiken besitzt u. eine gute geometr. Anordnung zuläßt. Einzelheiten werden nicht mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 73. 1258. 15/5. 1948. Brookhaven, Nat. Labor.) STAGE. 112

John P. Blewett, *Induktionsbeschleuniger für ein Protonen-Synchrotron*. Zur Protonenbeschleunigung im Synchrotron wird für den Bereich von 180 kHz bis 2 MHz bei einer mittleren Spannung von 5500 Volt eine „Resonanz“-Anlage, wie sie im Elektronen-Synchrotron verwendet wird, zu groß u. schwer einstellbar. Es wird hier ein „Transformator“-Typ für die Protonenbeschleunigung vorgeschlagen, bei welchem die prim. Windung um den Eisenkern (bestehend aus mehreren Tonnen lamellierten oder gepulvertem ferromagnet. Material) gewickelt ist u. der Ionenstrahl die sek. Windung darstellt. (Physic. Rev. [2] 73. 1258. 15/5. 1948. Brookhaven, Nat. Labor.) STAGE. 112

T. R. Kaiser und J. L. Tuck, *Das Synchrotron ohne Eisenkern*. Es werden einige interessante Besonderheiten beim Synchrotron ohne Eisenkern betrachtet. Der Aufwand an Kondensatoren ist bes. beim unperiod. Impulsbetrieb (für Nebelkammerunters.) nicht groß, selbst wenn man Energien bis zu 500 MeV erreichen will. Die Grenze ist durch die mechan. Verformung der Leiter gegeben. Für die Anfangsbeschleunigung wird eine neue Meth. vorgeschlagen. Die Frequenz der hochfrequenten Beschleunigungsspannung muß hierbei ein ganzes Vielfaches  $\nu$  der Elektronenumlaufsfrequenz beim Einschleßen betragen. Je größer  $\nu$ , desto kleiner ist die Variation des Bahndurchmessers, u. desto günstiger ist es in apparativer Hinsicht. (Nature [London] 162. 616—18. 16/10. 1948. Oxford, Clarendon Labor.) E. REUBER. 112

D. C. de Paekh und M. Birnbaum, *Vorbündelung: Eine Methode zur Verringerung der radialen Schwankungen im Synchrotron*. Beim Ende der Betatronwrkg. eines Synchrotrons werden bei plötzlichem Einschalten des Hochfrequenzfeldes radiale Pendelungen in den Bahnen verursacht. Deren Amplitude kann dadurch verringert werden, daß man das Hochfrequenzfeld bereits einschaltet, während die magnet. Gleichgewichtsbedingungen noch bestehen. Hierbei ist es zweckmäßig, die HF-Amplitude nach einem Potenzgesetz ansteigen zu lassen. Es wird die Größe der verbleibenden Schwankungsamplituden in Abhängigkeit vom Potenzexponenten diskutiert. (J. appl. Physics 19. 795. Aug. 1948. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) E. REUBER. 112



George B. Collins und Rosalie C. Hoyt, *Nachweis von  $\beta$ -Strahlen durch Scintillationen*. Zum Nachw. von  $\beta$ -Strahlen werden die durch diese erzeugten Scintillationen durch den Photo-Elektronen-Vervielfacher verstärkt. Es wird ein Oscillograph mit einem Verstärker mit dem Auflösungsvermögen von  $5 \cdot 10^{-7}$  sec zur Anzeige verwendet. In  $\text{BaSO}_4 + 5\% \text{ PbSO}_4$  u. anderen Substanzen erzeugten Ra- $\beta$ -Strahlen Impulse, die 7–15mal größer als der Untergrund waren. (Physic. Rev. [2] 73. 1259–1260. 15/5. 1948. Rochester, Univ.)

STAGE. 112

Waldo E. Cohn, *Radioaktive Verunreinigungen in Tracern. Ursprung, Entdeckung, Bestimmung und Entfernung*. Die Entstehung der radioakt. Verunreinigungen durch Beschuß mit Deuteronen, Neutronen, Protonen oder  $\alpha$ -Teilchen sowie durch verschied. Kernrk. wird eingehend besprochen, die physikal. u. chem. Methoden zu ihrer Feststellung, Best. u. Entfernung werden, unter Berücksichtigung prakt. Beispiele, beschrieben. — 39 Zitate. (Analytic. Chem. 20. 498–503. Juni 1948. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Labor.)

FREYTAG. 112

E. Persico, *Optimale Bedingungen für ein  $\beta$ -Strahlen-Solenoid-Spektrometer*. Vft. teilt kurz das Ergebnis einer theoret. Unters. zur Ermittlung der optimalen Konstruktionsbedingungen mit. (Physic. Rev. [2] 73. 1475–76. 15/6. 1948. Quebec, Univ.)

STEEL. 112

T. Lauritsen und R. F. Christy, *Untersuchungen an einem Linsen- $\beta$ -Strahlspektrographen*. Es wurde ein  $\beta$ -Strahlspektrograph konstruiert, der Elektronen bis zu 3 MeV fokussieren kann. Rechnungen der sphär. Aberration des Magnetfeldes wurden ausgeführt. Die Betrachtungen werden für Spektrographen hoher Energie weitergeführt mit dem Ziel, einen solchen für 17,5 MeV zu bauen. (Physic. Rev. [2] 73. 536. 1/3. 1948. California Inst. of Technol.)

STEEL. 112

C. S. Wu, W. W. Havens jr., R. Albert und G. Grimm, *Spiralig fokussierender  $\beta$ -Spektrograph*. Der  $\beta$ -Spektrograph (Solenoid-Typ) der Columbia-Univ. wurde für die Unters. auch des energieärmeren  $\beta$ -Spektr. eingerichtet. Der Zähler ist mit einem  $0,1 \mu$  dicken Colloid-Film verschlossen, der von einem Metallgitter getragen wird. Um die Druckdifferenz möglichst klein zu halten, wurde der Zähler nur mit Dampf gefüllt. Über eingehende Messungen der charakterist. Daten wird berichtet. Der Strom des Solenoids kann im Bereich von einigen bis zu 600 Amp. auf 0,3% konstant gehalten werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1259. 15/5. 1948. Columbia Univ.)

STAGE. 112

Walther Gerlach, *Probleme der Atomenergie*. Rede, geh. in d. 5ff. Sitzung d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München am 5. Oktober 1948. München: Biederstein. 1948. (15 S.) 8°. DM 1,50.

—, *Problemele fizicele moderne si energia nucleara*. Bukarest: Agr. (483 S.)

—, *Rapport et discussions sur les isotopes*. Brüssel: R. Stoops. 1948. (411 S. u. 35 Abb.) fr. b. 450.—.

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

Orren C. Mohler, Leo Goldberg und Robert R. McMath, *Spektroskopischer Nachweis von Ammoniak in der Erdatmosphäre*. Eine Reihe von Linien im  $2 \mu\mu$ -Gebiet des infraroten Sonnenspektr. zeigte viele Koinzidenzen mit einzelnen Linien im Bandenspektr. des  $\text{NH}_3$ . Die Linien haben ihren Ursprung in der Erdatmosphäre, denn sie erscheinen am stärksten entwickelt, wenn die Sonne nahe am Horizont steht. Die Koinzidenzen werden bestätigt durch einen Vgl. des Sonnenspektr. mit Spektren, die mit einer W-Fadenlampe u. einer 25 cm langen Absorptionszelle erhalten worden waren, die mit Luft u. Spuren von  $\text{NH}_3$  bei Atmosphärendruck gefüllt war. Die Linien, die übrig blieben, wenn nahezu alles  $\text{NH}_3$  aus der Zelle durch einen Luftstrom entfernt worden war, waren die, die im Sonnenspektr. erschienen. Steht die Sonne in ihrer größten Höhe, dann sind die Linien von schwacher bis mittlerer Intensität. Weitere Laboratoriumsunters. ergaben, daß  $\text{NH}_3$  in der Atmosphäre nur in Spuren vorhanden sein kann. (Physic. Rev. [2] 74. 352–53. 1/8. 1948. Lake Angelus, Pontiac, Mich., Univ. of Michigan, Mc Math-Herebert Observatory.)

GOTTFRIED. 113

D. F. Martyn, *Die Strahlung der Sonne im Hochfrequenzgebiet*. 1. Mitt. *Die Strahlung der ungestörten Sonne*. Die Emission der Sonne im cm-Wellengebiet wird unter Zugrundelegung der RAYLEIGH-JEANSschen Formel für die Emission des Schwarzen Körpers eingehend theoret. untersucht. Die Emission bei längeren Wellen, wie sie in den letzten Jahren beobachtet wurde, kann nicht unter diesem Gesichtspunkt behandelt werden. In der vorliegenden Arbeit werden behandelt: Die Strahlung einer Elektronen-Ionen-Atmosphäre unter Berücksichtigung der Eigenabsorption sowie etwaiger Magnetfelder; die allgemeinen Bedingungen in der Chromosphäre sowie in der Corona. — Für die Emission bei ca. 1 m Wellenlänge wird eine Temp. von ca.  $10^6$  °C ermittelt. Allgemein

ergibt sich, daß klass. Rechenmethoden bei der Behandlung von Problemen der Sonnen- u. Milchstraßenphysik denjenigen der Wellenmechanik vorzuziehen sind. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193. 44—59. 22/4. 1948. Canberra, Council for scientific and industrial Res.)  
REUSSE. 113

M. Ryle und D. D. Vonberg, *Untersuchung der Strahlung der Sonne im Hochfrequenzgebiet*. Bei den Frequenzen 175 u. 80 MHz haben die Vff. die von der Sonne ausgehende Hochfrequenzstrahlung gemessen. Die mechtechn. Trennung der Sonnenstrahlung von derjenigen der Milchstraße wurde durch eine bes. Antennenanordnung bewirkt. Eine Kompensationsanordnung erlaubte zeitlich ausgedehnte Unterss. der Intensität. Die Oberflächentemp. der Sonne wurde auf Grund der Messungen zu  $10^6$  ° K errechnet, bei Durchgang von Sonnenflecken treten langperiodige Intensitätsspitzen auf, aus denen Temp. von  $10^8$  bis  $10^9$  ° K berechnet wurden. Daneben wurden kurze Intensitätsspitzen beobachtet. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193. 98—120. 22/4. 1948. Cambridge, Univ., Cavendish Labor.)  
REUSSE. 113

V. von Keussler, *Über die Leistungsfähigkeit von Spektroheliographen*. Vf. weist auf den Zusammenhang zwischen optimaler Spaltbreite u. dem Öffnungswinkel der Abb. hin u. diskutiert die zur Erzielung möglichst vollkommener Spektroheliogramme zu beachtenden Umstände. Bei der Abb. des Austrittsspalt es auf der unmittelbar an ihm vorbeigeführten photograph. Platte ist bei den meisten Spektroheliographen eine größere Schärfe zu erzielen als bei opt. Abb. wegen des Fortfalls der Beugung. Ausgehend von Formeln für die Intensitätsverteilung in dem durch den App. erzeugten Spektr. u. für die Intensität eines Flächenelements des Spektroheliogramms diskutiert Vf. die Vorgänge bei der Aufnahme von Spektroheliogrammen u. den Intensitätskontrast zwischen eng benachbarten Teilen des monochromat. Sonnenbildes in Abhängigkeit von den maßgebenden Apparategrößen u. vom Luftzustand. Ferner weist Vf. auf die in überwiegendem Maße durch die Luftunruhe verursachte Unschärfe der Abbildungen hin, die sich nur durch kleinere Aufnahmezeiten vermindern läßt. Aus den Zusammenhängen zwischen der günstigsten Spaltbreite u. den übrigen Apparatekonstanten ergibt sich, daß die Lichtstärke des monochromat. Bildes nur von seinem Öffnungswinkel abhängt. (Z. Astrophysik 25. 220—30. 31/12. 1948. Freiburg i. Br., Fraunhofer-Inst.)  
LINDENBERG. 113

V. von Keussler, *Über eine einfache spektroheliographisch-spektrohelioskopische Anordnung zur fortlaufenden Sonnenüberwachung*. Vf. beschreibt ausführlich den Spektroheliographen des FRAUNHOFER-Inst. (Schauinsland, Freiburg i. Br.). Die App. hat u. a. folgende Merkmale: Lichtaussonderung durch einen unbeweglichen Monochromator mit ebenem Gitter, Parabolspiegeln u. nebeneinander stehenden Spalten; antiparallele Ein- u. Austrittsrichtung; Sonnenbildbewegung durch seitliche Verschiebung von Objektiv u. Plattenkammer, die miteinander fest verbunden sind; Möglichkeit der Justierung der gesamten App. ohne Sonnenlicht. Vf. diskutiert einige grundsätzliche Fragen, z. B. betr. Lichtausfüllung u. Justierung. Ein  $K_{\alpha}$ - u. zwei  $H\alpha$ -Spektroheliogramme sind abgebildet. (Z. Astrophysik 25. 231—54. 31/12. 1948. Freiburg i. Br., Fraunhofer-Inst.)  
LINDENBERG. 113

H. v. Halban und M. Litmanowitsch, *Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1943. II. 214.) Vff. messen die UV-Absorption von  $HNO_3$ , gelöst in W., Dioxan u. W.-Dioxan-Mischungen. Es wird gezeigt, daß sich die Spektren nur deuten lassen, wenn in W.-Dioxan-Mischungen „Ionenmolekeln“ (assoziierte Ionen)  $H_3O^+NO_3^-$  vorliegen. In reinem W. dissoziieren diese Ionenmolekeln so stark, daß man prakt. nur mit dem Gleichgewicht  $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$  zu rechnen braucht. Mit diesen Annahmen kann man die Dissoziationsgrade der Salpetersäure aus den UV-Spektren in guter Übereinstimmung mit den Werten aus Ramanspektren berechnen. (Helv. chim. Acta 31. 1963—71. 1/12. 1948. Zürich, Univ., Physik.-Chem. Inst.)  
A. REUTER. 118

Hans A. Benesi und Joel H. Hildebrand, *Ultraviolette Absorptionsbanden von Jod in aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Vff. finden, daß die rot-violette Lsg. von Jod in Bzl. außer der bekannten Bande bei 5000 Å noch eine sehr starke Absorptionsbande bei 2970 Å hat, die bei den rein violetten Lsgg. in Hexan oder  $CCl_4$  nicht auftritt. Die Intensität der UV-Bande ist sowohl der Jod- als auch der Bzl.-Konz. direkt proportional, was auf eine Mol.-Verb. im Verhältnis 1:1 schließen läßt. Die Entstehung des Komplexes wird durch eine Säure-Base-Wechselwrkg. im Elektronen-Donator-Acceptor-Sinne wie bei der Bldg. von  $J_3^-$  aus  $J^-$  u.  $J_2$  erklärt. Darauf weist auch die abnorm hohe dielektr. Polarisation von Jod in Bzl. hin. Der bas. Charakter von Bzl. wird durch Substituierung mit Methylgruppen verstärkt, denn die Farbe von Jod-Lsgg. gleicher Konz. in Bzl., Toluol, o-Xylol, Mesitylen u. Methyl-naphthalin geht stufenweise in Braun

über. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2832—33. Aug. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) A. REUTER. 118

R. F. Barrow und M. F. R. Mulcahy, *Das B-N-Bandensystem von Silberjodid*. Mit einer linearen Dispersion von 7,4 Å/mm wurden die Banden in erster Ordnung im Gebiet von 3170—3295 Å mit einem 2,4-m-Instrument photographiert. Als Strahlungsquelle diente eine W-Fadenlampe. Die AgJ-Dampftemp. betrug 900° C. Von 16 gemessenen Banden war nur bei den 2,4 u. 0,3 Banden die Ag-Isotopentrennung klar aufgelöst. Die gemessenen Werte für die Bandenköpfe für <sup>107</sup>AgJ, die Energieniveaus u. Schwingungsintervalle werden mitgeteilt. (Proc. phys. Soc. 61. 99—100. 1/7. 1948. Oxford, Phys.-Chem. Labor.) STEIL. 118

Richard T. Weidner, *Kernquadrupolwechselwirkung im Rotationsspektrum von JCl*. Die Deutung u. Auswertung kürzlich mitgeteilter (vgl. Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1268) Mikrowellenabsorptionsmessungen mit JCl-Dampf (J<sup>35</sup>Cl u. J<sup>37</sup>Cl) ergaben Rotationskonstanten, die 2% über den Standardwerte lagen. Unter Berücksichtigung der von Townes für den J- u. den <sup>35</sup>Cl-Kern ermittelten Quadrupolwechselwrkg. werden die Spektren mit den exakten Werten der Rotationskonstanten neu berechnet u. in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen gefunden. Darüber hinaus liefert die Rechnung 3 weitere Triplets, die außerhalb des Frequenzbereichs liegen, über den sich die zitierten Messungen erstreckten. (Physic. Rev. [2] 73. 254. 1/2. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) SCHOENECK. 121

C. H. Townes, F. R. Merritt und B. D. Wright, *Das reine Rotationsspektrum von JCl*. Die Frequenzen u. Intensitäten von 25 Linien des Rotationsüberganges J = 3 → 4 von JCl im Schwingungs-Grundzustand u. einer Linie im 1. angeregten Schwingungszustand werden bei 1,1cm Wellenlänge gemessen. Aus der Analyse des Spektr. werden die Mol.-Konstanten berechnet: Die Kern-Quadrupolkopplung,  $eQq = eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , beträgt für

Jod — 2930 ± 4 MHz, für <sup>35</sup>Cl — 82,5 ± 1 MHz, die Rotationskonstanten B<sub>0</sub> = 3422,300 ± 0,02 und α<sub>c</sub> = 16,060 ± 0,02 MHz. Das Massenverhältnis <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl wird zu 0,9459801 berechnet, was mit massenspektroskop. Werten schlecht übereinstimmt. Ein Grund für diese Diskrepanz kann nicht angegeben werden. Das Dipolmoment des Mol. wird zu ungefähr 0,65 Debye berechnet. (Physic. Rev. [2] 73. 1334—37. 1/6. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laboratories.) A. REUTER. 121

C. H. Townes, B. D. Wright und F. R. Merritt, *Das reine Rotationsspektrum von JCl*. Kurze Notiz, inhaltlich gleich mit der vorst. referierten ausführlichen Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1249. 15/5. 1948.) A. REUTER. 121

M. W. P. Strandberg und T. Wentink jr., *Mikrowellen-Absorptionsspektrum von COSe*. Messungen an der 2 → 3-Rotationslinie von COSe zeigen eine reichhaltige Isotopenfeinstruktur, aber keine Quadrupol-Hyperfeinstruktur. Einige angeregten Schwingungszuständen zuzuordnende Linien wurden beobachtet. Die Frequenz der Knickschwingung kann zu 440 cm<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Sonst keine Daten. (Physic. Rev. [2] 73. 1249. 15/5. 1948. Massachusetts Inst. of Technol.) W. MAIER. 121

C. Kittel, *Mikrowellen-Resonanzabsorption in ferromagnetischen Stoffen*. Die ferromagnet. Resonanzabsorption, die eine allg. Eig. ferromagnet. Stoffe ist, ist die Folge einer Resonanzabsorption der Elektronenspins. Sie läßt sich theoret. durch die Formel:  $\omega = g(e/mc) \cdot \sqrt{B \cdot H}$  (ω = Frequenz, B = Induktion, H = Feldstärke, g = gyromagnet. Konstante) in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment beschreiben. Es wird in diesem Zusammenhang auf Unterss. von JAGER (C. 1949. I. 15) an Heußlerschen Legierungen wegen der großen Breite der Resonanz verwiesen. (Proc. phys. Soc. 61. 577. 1/12. 1948. New York, Bell Telephone Laboratories.) FAHLENBRACH. 121

Pramad Lal Sarma, *Relative optische und Wärmeabsorption durch gewisse anorganische Salze in wäßriger Lösung*. Mittels Photozelle u. Thermosäule wurde die opt. Absorption u. die Wärmeabsorption von wss. Lsgg. verschied. Schichtdicke von 1/10 mol. Lsgg. von CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O u. KCl sowie von 1/15 mol. Lsg. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·24H<sub>2</sub>O bestimmt. Die Versuchsergebnisse werden graph. wiedergegeben u. diskutiert. Danach eignen sich Lsgg. von CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O als Wärme-filter u. Lsgg. von NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O als Lichtfilter. (J. Univ. Bombay [N. S.] 17. Sect. A. 48—52. Nov. 1948. Benares, Hindu Univ., Chem. Labor.) GOTTFRIED. 122

Lois E. Jacobs und John R. Platt, *Nimmt die Intensität der Ultraviolettabsorption in Lösung zu?* CHAKO hat nach der klass. Oscillatortheorie den Einfl. eines dielekt. Lösungsm. auf die Absorptionsintensitäten von Moll. untersucht. Hiernach sollte die Oscillatorstärke eines Elektronenübergangs um einen gewissen Faktor, die LORENTZ-

LORENZ-Korrektion, zunehmen, wenn man vom Dampfzustand zu verd. Lsgg. übergeht. Messungen der absol. Absorptionsintensitäten u. Oscillatorenstärken, welche von Vff. im Vakuum-UV zwischen 1750 u. 2400 Å an drei verschied. Diënen in Dampfform u. in *n*-Heptan-Lsg. durchgeführt wurden, bestätigen ähnliche Messungen von PICKETT u. Mitarbeitern: Der Wert des Korrektionsfaktors liegt dicht bei 1, im Gegensatz zum theoret. Wert von 1,3, wie er sich nach CHAKO für diesen Wellenlängenbereich u. dieses Lösungsm. ergibt. (J. chem. Physics 16. 1137—45. Dez. 1948. Chicago, Ill., Univ. Dep. of Physics.)  
SCHÖNECK. 122

A. S. Leah und W. T. David, *Eine Bunsenflamme als Säule lumineszierenden Gases*. Die lange Dauer der Lumineszenz von Flammgasen nach Explosion einer gut gemischten, entzündbaren Gasmischung in einem geschlossenen Gefäß, in dem die Abkühlung langsam verläuft, läßt folgende Vermutung zu: Vorausgesetzt, daß sich eine stetige, stromlinienförmige Flammgasströmung aus einer sehr großen, offenen Flamme erreichen läßt, in der die Kühlung durch Turbulenz wegfällt, werden die Gase als hohe lumineszierende Säule erscheinen. Es ist gelungen, eine solche Flammenströmung im Experiment anzunähern, indem ein Rohr von passender Länge u. Durchmesser um die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten wurde. Dieser wurde mit vollbelüftetem Leuchtgas beschickt. Wirksamer ist die Anordnung, wenn das Rohr durch einen Satz koaxialer, nach wachsendem Durchmesser übereinandergestellter Rohre ersetzt wird. So wurde eine lumineszierende Gassäule von etwa 3 Fuß erzielt. Nach der etwa 6 Zoll langen Rk.-Zone, die in einem schmalen rotgefärbten Streifen endet, leuchtet die gesamte Säule blau. Verbrennung von reinem CO im Bunsenbrenner lieferte ein ähnliches Ergebnis. Vermutlich kann die langanhaltende Lumineszenz nur durch die Ggw. von metastabilen Moll. in den Flammgasen erklärt werden. (Nature [London] 161. 524. 3/4. 1948. Leeds, Univ., Engineering Dep.)  
LINDBERG. 125

K. Weber und M. Lokar, *Untersuchungen über Fluoreszenzlöschung*. 1. Mitt. *Ein Beitrag zur Theorie der Fluoreszenzlöschung*. Vff. unterscheiden stat. Theorien der Fluoreszenzlöschung durch Zusatz löschender Stoffe u. kinet. Theorien. Bei jenen wird die Löschung dadurch verursacht, daß fluoreszierender Farbstoff u. löschende Substanz Mol.-Verbb. eingehen, bei diesen sind Stöße zweiter Art oder Rkk. entsprechend den Theorien von BAUR (Z. physik. Chem., Abt. B 16. [1932.] 465) u. FRANK u. LEVI (Z. physik. Chem., Abt. B 27. [1934.] 1409) die Ursache. Mißt man die Fluoreszenzhelligkeit in Abhängigkeit von der Konz. des löschenden Stoffes einmal an der Lsg., das andere Mal an (Papier)-Adsorbaten, so ergeben sich Unterschiede bei Gültigkeit einer kinet. Theorie, keine Unterschiede im anderen Falle. Vff. fanden bei Uranin „kinet.“ Löschung durch *KJ*, *KBr*, *KCNS* u. Anilin, „stat.“ dagegen durch Pyrogallol, Hydrochinon, Pyrocatechol; bei Chinolin-Rot stat. Löschung durch Hydrochinon u. Pyrogallol, dagegen keine eindeutige Zuordnung bei Phenol u. *KJ*, bei Natriumnaphthionat kinet. Löschung durch Hydrochinon, Pyrogallol u. Anilin. (Trans. Faraday Soc. 44. 959—67. 1948. Dez. Zagreb, Jugoslawien, Univ., Med. Fac.)  
BRAUER. 125

Heinrich Tetzner, *Untersuchungen über die Leuchterscheinungen am fabrikatorisch hergestellten Siliciumcarbid*. Vf. bestätigt im wesentlichen die Beobachtungen von CLAU U. LOSSEW, wonach zwischen kathod. u. anod. Leuchten zu unterscheiden ist. Im Gegensatz zu CLAU (Physik. Z. 31. [1939.] 360; Ann. Physique 23. [1931.] 331; 24. [1932.] 644) u. FINKELNBURG (C. 1940. II. 3002), nach denen das Leuchten eine Bremsstrahlung ist, deutet Verf. das kathod. Leuchten als Lumineszenz eines Kristallphosphors. Die eingehende Diskussion enthält u. a. die gegen die herkömmliche Deutung sprechende Beobachtung, daß eine spannungsabhängige Verschiebung der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektr. gemäß der EINSTEIN'SCHEN Gleichung nicht beobachtet wird, u. die für die Deutung des Vf. sprechende Beobachtung, daß die leuchtfähigen Stellen des Kristalls sich auch unter der Analysenlampe als in gleicher Farbe leuchtfähig erweisen. Das anod. Leuchten erklärt Vf. als Temp.-Leuchten infolge örtlicher Übertemp. an Engekontakten. (Z. angew. Physik 1. 153—61. 1948. Fehling bei Traunstein.)  
BRAUER. 125

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

R. Strigel, *Optische Untersuchungen beim Durchschlagsvorgang in Gasen*. 1. Mitt. Unters. der Funkenzündung mit Hilfe eines unterdrückten Durchbruchs des Entladungsaufbaus mit einer rotierenden Kamera u. des Sichtbarmachens von Elektronenlawinenwachstum u. Kanalbildung mit der Nebelkammer. Die einzelnen Meßverfahren werden durch Meßbeispiele belegt. (Arch. techn. Mess. 1948. T 52—54. April. Nürnberg.)  
GOTTFRIED. 131

R. Strigel, *Optische Untersuchungen beim Durchschlagsvorgang in Gasen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Unters. über Funkenzündung mit dem elektro-opt. Momentverschluß. Ausführlich behandelt wird das Meßprinzip sowie die Ermittlung der wirksamen Öffnungszeit des elektro-opt. Momentverschlusses. (Arch. techn. Mess. 1948. T 55—56. April.) GOTTFRIED. 131

C. K. Jen, *Eine Methode zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von Gasen bei Mikrowellenfrequenzen mittels eines Hohlraumresonators*. Das zu untersuchende Gas befindet sich in einem Hohlraumresonator (HR), dessen komplexes Reflexionsvermögen  $\Gamma$  in meßbarer Weise durch die komplexe DE. ( $\epsilon' - i\epsilon''$ ) des Gases beeinflusst wird. Die App. besteht aus einem Mikrowellenspektrographen, auf dessen Oscillographenleuchtschirm die Größe  $|1 + \Gamma|^2$  als Funktion der Frequenz aufgezeichnet wird. Sie stellt eine typische Resonanzkurve dar, deren Maximum bei der Eigenfrequenz  $\nu_v$  bzw.  $\nu_g$  des evakuierten, bzw. gasgefüllten HR liegt. Man bestimmt diese Resonanzfrequenzen u. die zugehörigen Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_v$ , bzw.  $\Delta\nu_g$  u. berechnet daraus die Verlustfaktoren  $\delta_v$ , bzw.  $\delta_g$  des HR. Letztere stellen dabei nur die durch Absorption in den Wänden u. im Gasraum des HR entstehenden Verluste dar. Mit  $\epsilon'' \ll \epsilon'$  u.  $\epsilon' \approx 1$  gilt dann:  $\epsilon' = 1 - 2(\nu_g - \nu_v)/\nu_v$  u.  $\epsilon'' = \delta_g - \delta_v$ . Die Empfindlichkeit dieser Meßmeth. wird abgeschätzt zu  $10^{-5}$  in  $\epsilon' - 1$  u.  $2 \cdot 10^{-6}$  in  $\epsilon''$ . Nach einigen Angaben über die experimentelle Ausführung derartiger Messungen werden Ergebnisse an  $ND_3$  bzw.  $CH_3Cl$  bei 9156 MHz in Form eines Diagramms mitgeteilt, das  $\epsilon' - 1$  u.  $\epsilon''$  als Funktion des Gasdrucks zwischen 0 u. 70, bzw. 240 mm Hg zeigt. (J. appl. Physics 19. 649—53. Juli 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Cruft Labor.) W. MATER. 132

W. H. Surber jr., *Universelle Kurven für Dielektrika enthaltende Hohlleiter und Mikrowellen-Meßmethoden für die dielektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten*. Die dielektr. Verluste eines in einem Hohlleiter enthaltenen Dielektrikums werden am geeignetsten durch folgende Verlustgröße D (dissipation factor) beschrieben:

$$D = \text{tg } \delta / [1 - \frac{1}{\epsilon'} (\lambda/\lambda_g)^2]$$
, wobei  $\lambda$  = Wellenlänge der freien Mikrowelle u.  $\lambda_g$  = Grenzwellenlänge des Hohlleiters bedeutet. Der pro Wellenlänge genommene Absorptionskoeff. u. der Phasenwinkel des Wellenwiderstandes des mit Dielektrikum gefüllten Hohlleiters können als universelle Funktionen der einzigen Variablen D dargestellt werden. Zur Best. der komplexen DE.  $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$  eines fl. Dielektrikums wird dasselbe in einen Abschnitt eines Hohlleiters eingefüllt, dessen Länge l durch einen beweglichen Kolben variiert werden kann. Man mißt bei konstanter einfallender Mikrowellenintensität die Intensität der an der Vorderseite der Fl.-Säule reflektierten Welle als Funktion der Länge l der Fl.-Säule u. erhält eine Folge abklingender Maxima, deren doppelter Abstand die Wellenlänge  $\lambda_d$  im Dielektrikum liefert, während aus der Höhe der Maxima die Verlustgröße D nach einem Approximationsverfahren berechnet werden kann. Aus  $\lambda_d$  u. D können  $\epsilon'$  u.  $\epsilon''$  berechnet werden. Vf. bringt noch einige experimentelle Angaben über 2 bei 10 000 u. 24 000 MHz arbeitende Apparaturen. Keine Meßergebnisse. (J. appl. Physics 19. 514—23. Juni 1948. Princeton, N. J., Univ., Dep of Electr. Engng.) W. MATER. 132

W. Heisenberg, *Thermodynamische Betrachtungen zum Problem der Supraleitung*. Aus dem empir. Verh. der spezif. Wärme wird auf gewisse Eig. des Kondensationsphänomens geschlossen, das in der Elektronenphase beim Übergang in den supraleitenden Zustand eintritt. Es werden die thermoelektr. Effekte diskutiert u. die elektr. Felder berechnet, die im Supraleiter beim Vorhandensein eines Temp.-Gradienten auftreten. Schließlich wird im Zusammenhang mit der Thermodynamik des MEISSNER-Effektes das Verh. rotierender Supraleiter erörtert. Es wird angenommen, daß bei tiefsten Temp. alle Körper entweder Supraleiter oder Isolatoren werden u. entweder in den festen oder einen dem HeII ähnlichen Zustand übergehen. (Ann. Physik [6] 3. 289—96. 1948. Göttingen.) SCHOENECK. 136

A. B. Pippard, *Mikrowellen-Untersuchungen an Supraleitern*. Messungen des Oberflächenwiderstandes von n. leitendem u. supraleitendem Sn bei Wellenlängen bis herab zu 3,2 cm ergeben, daß der Widerstand der Theorie entsprechend oberhalb der Sprungtemp. mit  $\omega^{2/3}$  variiert. Unterhalb der Sprungtemp. widersprechen die Messungen den theoret. Voraussagen von LONDON u. HEISENBERG. (Proc. phys. Soc. 61. 577. 1/12. 1948. Royal Society Mond Labor.) PIEFLOW. 136

D. M. S. Bagguley, B. Bleaney, J. H. E. Griffiths, R. P. Penrose und B. I. Plumptre, *Paramagnetische Resonanz von Salzen der Eisengruppe*. 1. Mitt. *Theoretische Diskussion. Ein vorläufiger Überblick*. Im Rahmen einer größeren Unters. machen Vf. zunächst auf die Bedeutung der paramagnet. Resonanz für Fragen des Atombaues aufmerksam.

Solche Unters. versprechen theoret. eine genauere Kenntnis des Schalenaufbaus der paramagnet. Atome. Geringe Aufspaltungen dieses Energieniveaus z. B. durch äußere kristalline elektr. Felder u. die zugehörigen „g-Werte“ müßten auffundbar sein. Der Beitrag der Spin-Spin- u. der Spin-Gitter-Wechselwrkg. wird diskutiert. Für  $3d, Ti^{+++}$ ,  $3d_2, V^{+++}$ ,  $3d_2, Fe^{++}$  u.  $3d, Co^{++}$  wird die Relaxationszeit der Spin-Gitter-Wechselwrkg. als extrem klein vorausgesetzt. Bei sehr tiefen Temp. muß die Spin-Gitter- gegenüber der Spin-Spin-Wechselwrkg. zu vernachlässigen sein. (Proc. physic. Soc. 61. 542—50, 1/12. 1948. Oxford, Clarendon Labor.) FAHLENBRACH. 137

D. M. S. Bagguley, B. Bleaney, J. H. E. Griffiths, R. P. Penrose und B. I. Plumptre, *Paramagnetische Resonanz von Salzen der Eisengruppe. Ein vorläufiger Bericht. 2. Mitt. Experimentelle Ergebnisse.* (1. vgl. vorst. Ref.) Bei einer Wellenlänge von 3 cm wird an über 100 Salzen der Eisengruppe die paramagnet. Resonanz bei Feldstärken bis zu 15 Kilooersted u. bei Raumtemp. gemessen. Fälle, wo keine Resonanzabsorption bei Raumtemp. vorhanden waren, werden auch bei tieferen Temp. u. kürzeren Wellenlängen untersucht. Die Ergebnisse werden mit der elektr. Kristallfeldtheorie diskutiert. Entsprechend der theoret. Voraussage (vgl. 1.) besitzen  $Ti^{+++}$ ,  $Fe^{++}$  u.  $Co^{++}$  eine anomal kleine Spin-Gitter-Relaxationszeit, außerdem sind bei  $Fe^{++}$  u.  $Ni^{++}$  die Energieniveaus im Nullfeld bei den meisten Salzen um  $1\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten. Auch bei den Salzen der seltenen Erden sind die Relaxationszeiten der Spin-Gitter-Wechselwrkg. bei Temp. oberhalb  $20^\circ\text{K}$  sehr klein. (Proc. physic. Soc. 61. 551—61. 1/12. 1948.)

FAHLENBRACH. 137

Robert I. Jaffee, *Die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Mangan-Legierungen mit Überstruktur.* Im Zustande der Überstruktur  $Ni_3Mn$  sind die Legierungen der entsprechenden Zusammensetzung ferromagnet., im ungeordneten Zustande unmagnetisch. Eine eingehende Unters. von drei Ni-Mn-Legierungen mit 1. 20,1%, 2. 21,4% u. 3. 25,3% Mn im Zustande der Überstrukturldg. (Temp. bei  $380^\circ\text{C}$ ) zeigt, daß die Legierungen 1 u. bes. 2 magnet. weich (Koerzitivkräfte  $< 1$  Oersted) sind, während 3 magnet. hart ist. Hysteresis- u. Permeabilitätskurven wurden gemessen. Trotz eines verhältnismäßig hohen Curiepunktes um  $400^\circ\text{C}$  sind die magnet. Eigg. der Legierung 2 sehr stark von der Temp. abhängig. Die Legierung verspricht daher prakt. Interesse für temperaturempfindliche Meßinstrumente. Wegen der hohen Permeabilitätswerte von mehreren Tausend ist vielleicht auch allg. ein prakt. Interesse gegeben. (J. appl. Physics 19 867—70. Okt. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) FAHLENBRACH. 137

A. Komar und N. Wolkenstein, *Die Abhängigkeit der Hallkonstanten ferromagnetischer Metalle von der Spontanmagnetisierung.* Vff. finden bei  $Ni_3Mn_2$  lineare Abhängigkeit zwischen  $\Delta R$  u.  $I^2_{\infty y} - I^2_{\infty k}$  bzw.  $I^2_{\infty} - I^2_{\infty TO}$  in Übereinstimmung mit AKULOW. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 785—86. 11/5. 1948. Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 137

O. Kubaschewski und K. Reinartz, *Elektrische Überführungsmessungen zur Untersuchung der Heteropolarität fester intermetallischer Phasen.* Überführungsmessungen an Drahtstücken aus Mg-Bi-Legierungen in der Nähe der Zus.  $Mg_3Bi_2$  wurden bei  $590$  oder  $700^\circ$ , einer Strom-D. von  $550$ — $1100\text{ Amp/cm}^2$  unter einer  $H_2$ -Atmosphäre zwischen 9 Min. u. 15 Stdn. Dauer ausgeführt. Nach dem Stromdurchgang wurden die Legierungsstückchen in 2 oder 3 Abschnitte unterteilt u. diese sowie die anliegenden Ag-Elektroden gravimetr. analysiert. Es ergibt sich eine Wanderung des Mg zur Kathode. Der Überführungsanteil der Ionen ist am größten bei der Zus.  $Mg_3Bi_2$ : bei  $590^\circ$ :  $6,0 \pm 1 \cdot 10^{-4}$  u. bei  $700^\circ$ :  $1,08 \pm 0,15 \cdot 10^{-3}$ . In dem untersuchten Bereich von  $55$ — $64$  Atom-% Mg fällt die Überführungszahl nach beiden Seiten um mehr als eine Zehnerpotenz. Der Vgl. der mit Mg bzw. Bi als Bezugssystem berechneten Überführungszahlen zeigt, daß unter der Voraussetzung einer Abgabe von 2 Elektronen je Mg vom Bi im Mittel nur  $2,5$ — $2,8$  Elektronen eingebaut werden, so daß dieser Anteil der heteropolaren Bindung zuzuordnen ist. Orientierende Messungen an der HUME-ROTHERY-Phase  $\beta\text{-Cu-Al}$  bei  $900^\circ$  machen eine bevorzugte Wanderung des Al zur Kathode mit einer Überführungszahl von  $10^{-7}$  sehr wahrscheinlich. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 75—86. März 1948. Stuttgart, TH, Labor. für Phys. u. Elektrochemie.)

STEIL. 138

Karol J. Mysels und J. W. McBain, *Die Leitfähigkeit an der Grenzfläche zwischen Pyrexglas und Kaliumchloridlösungen.* Eine Messung der elektr. Leitfähigkeit von  $0,1$  u.  $0,0005\text{ nKCl}$ -Lsgg. in Widerstandsgefäßen mit u. ohne Filterplatte aus gesintertem Pyrexglas als Trennwand führt zu folgenden Ergebnissen: die Oberflächenleitfähigkeit

ist unabhängig von der Frequenz u. Intensität des zur Messung benutzten Wechselstroms, ändert sich aber bei der 0,0005 n Lsg. sehr im Laufe längerer Versuchsdauer (über Monate) u. nach dem Reinigen der Oberfläche mit HNO<sub>3</sub> bzw. Bichromat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Während der hydrodynam. Widerstand für die Strömung durch die Glasfrittenscheibe mit der Zeit um das Hundertfache ansteigt, bleibt der Widerstand für die Ionenwanderung bis auf 0,1% konstant, was am einfachsten durch die Annahme einer Quellung des Glases erklärt wird. Es kann gezeigt werden, daß der hydrodynam. Widerstand nicht auf den Einfl. von Luftblasen oder auf elektrokinet. Einfl. zurückzuführen ist. J. Colloid Sci. 3. 45—51. Febr. 1948. Stanford, Calif., Univ.) HENTSCHEL. 138

C. Drotschmann, *Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge in Trockenelementen*. Die Praxis lehrt, daß das Innere von Luftsauerstoffelementen bei weitgehender Entladung stärker austrocknet u. daß bei Dauerentladung eine Verflüssigung des Anolyten bes. in der Nähe der Zn-Oberfläche zu beobachten ist. Messungen ergeben aber, daß der W.-Gehalt des Außenelektrolyten annähernd konstant bleibt. Es findet aber eine Anreicherung an ZnCl<sub>2</sub> statt, so daß der Anolyt dünnflüssiger erscheint. Unterss. ergeben weiter, daß die Austrocknung der Puppe nicht auf die Bldg. von wasserbindenden Komplexsalzen, noch auf Solvatationserscheinungen, noch auf osmot. Vorgänge zurückgeführt werden kann. Aus den bisherigen Unterss. ergibt sich, daß die Gleichung  $Zn + O + H_2O = Zn(OH)_2$  für den ersten Teil der Entladung zu Recht besteht, während der W.-Verbrauch in der Puppe im zweiten Teil der Entladung 2,5mal höher ist, als er nach der Berechnung sein dürfte. Die Kurven zeigen eindeutig, daß der Spannungsverlauf der Elemente maßgebend von dem W.-Geh. beeinflusst wird. Die Gleichung der Gesamt-Rk. muß demnach lauten:  $xZn + (x - 2) H_2O + 2 NH_4Cl + xO = (x - 1) Zn(OH)_2 + ZnCl_2 + 2NH_3$ . Der reaktionsbedingte W.-Verbrauch ist also geringer, als die früher aufgestellte Gleichung (oben) erfordert. (Arch. Metallkunde 2. 268—82. 23/12. 1948.) J. FISCHER. 140

Helmut Jedlicka, *Zum galvanischen Element Na-Amalgam/NaOH/CuO*. Die Spannung des Elementes ist wenig von der Amalgamkonz. der negativen Elektrode abhängig. Das Optimum liegt bei etwa 0,2—0,3% Na. Bei konstanter Belastung von 0,2 A beträgt die Spannung 1,57 V u. fällt nach 12 Min. schnell ab. Die Hg-Oberfläche wird bei der geringsten Menge Amalgam augenblicklich aktiv. Der Ah-Nutzeffekt in bezug auf den Na-Verbrauch erreicht ca. 90% (1 g Na ca. 1 Ah). (Z. Naturforsch. 3a. 670—71. Dez. 1948.) J. FISCHER. 140

M. Loschkarew und A. Krjukowa, *Polarisation und Adsorptionserscheinungen an Elektroden*. Es wird die Polarisation bei der Ausscheidung von Ag, Cu, Bi, Tl, Pb, Sn, Cd u. Zn auf Hg aus Lsgg. untersucht, die zugleich mit (oberflächenakt. Stoffen) β-Naphthol, Thymol u. Diphenylamin gesätt. sind, sowie die Abhängigkeit der Kapazität der Doppelschicht u. der Oberflächenspannung des Hg vom Potential gemessen. — Mit Ausnahme der Entladung des Tl<sup>+</sup> u. Ag<sup>+</sup> war eine scharfe Bremsung des Prozesses zu beobachten, wobei, wie auch beim Syst. mit festen Sn-, Cd-, Pb-Elektroden, ein niedriger Grenzstrom u. hohe Polarisation auftraten. Die Bremsung der Entladung endete in allen untersuchten Fällen bei E = -1,0 bis -1,15 V, gleichzeitig tritt der niedrige Grenzstrom auf u. die Kurven i/η (η = Grenzstrom) erreichen den Grenzstrom der Diffusion für reine Lsgg.; reine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. u. Lsgg. mit 3 Zusätzen zeigten eine Koinzidenz ihrer Elektrocapillaren-Kurvenzweige bei -1,2 bis -1,25 V; die Kapazitätskurve der Hg-Elektrode zeigte bei -1,20 V eine scharfe Spitze. — Die Erklärung der Vers.-Ergebnisse wird nach FRUMKIN gegeben: die Spitze ist eine Folge des Desorptionsprozesses. Es liegt ein Aktivationsmechanismus, kein Diffusionsprozeß vor: es entstehen halbdurchlässige Filme, welche bestimmte Ionen bei der Entladung zurückhalten. — Bei mehreren Ionen kann i/E additiv berechnet werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 97—100. 1/9. 1948.) V. WILPERT. 142

L. W. Nikitin, *Schall-elektrochemische Erscheinungen*. Es werden einige Analogien betrachtet — zwischen der Arbeit einer Elektronenröhre u. der elektrolyt. Zellen, die eine polarisierte Membran oder polarisierte Gaselektrode enthalten u. den Schall modifizieren. Eine Anzahl von Erscheinungen, die bei dieser Modifikation auftreten, finden ihre Erklärung in der Beschaffenheit der Polarisationskurven der Membranen u. Gaselektroden. Die Polarisation der den Schall erfassenden Zellen wird auf ähnliche Weise wie jene der galvan. Stromquellen erklärt. Es wird auf die Bedeutung der Relaxationserscheinungen (beim Einfangen des Schalles durch polarisierte Gaselektroden) u. auf die relative Konstanz „krit.“ Potentiale in Lsgg. von verschied. Konz. hingewiesen (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1090—96. Sept. 1948. Leningrad, Inst. für Präzisionsmechanik u. Optik.) V. WILPERT. 142

K. M. Gorbunowa und P. D. Dankow, *Kristallochemische Theorie des tatsächlichen Wachstums der Kristalle bei der Elektrolyse*. Auf Grund von bereits veröffentlichtem theoret. u. experimentellem Material bringen Vff. eine eingehende Theorie der tatsächlichen Vorgänge bei der Elektrokristallisation, wobei hauptsächlich die Rolle der mitwirkenden kristallochem. Faktoren, der Konz., der Passivierung sowie der hydrodynam. Einfl. usw. auf den Prozeß berücksichtigt wird. Die Theorie zeigt, daß die ziemlich hohe (einige Decivolt) Überspannung, die zur Ausscheidung der ersten Metallanteile erforderlich ist, u. die mit der Zeit konstant bleibt, eine komplexe Größe darstellt (Konz.-Polarisation u. effektive Überspannung: die eine steigt, die andere fällt. Die neuen Vorstellungen ermöglichen eine Erklärung für den Einfl. der Stromdichte, Ionenkonz. auf die Schichtdicke u. Geschwindigkeit ihrer Ausbreitung, für die Gesetzmäßigkeiten der Bldg. der (2- u. 3 dimensionalen) Keime, für das Wachstum der fadenförmigen Kristalle u. das Wachsen der dichten Ndd. (Typ:Fe). Die Theorie ermöglicht auch eine Erklärung für das Wachstum nichtmetall. Kristalle auf der Anode, für das Auflösen metall. Kristalle („negative Kristalle“), sowie für andere Kristallisationsvorgänge (aus Dampf, Lsg., Schmelze usw.) u. ist weiter ausbaufähig. (Успехи Химии [Fort-schr. Chem.] 17. 710—32. Nov./Dez. 1948. Moskau.) v. WILPERT. 143

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

C. Kemball, E. R. Rideal und E. A. Guggenheim, *Thermodynamik monomolekularer Schichten*. Vff. beschäftigen sich mit der Theorie der Mischadsorption u. entwickeln eine Zustandsgleichung monomol. Schichten, die z. B. 2 Arten von Moll. (1,2) enthalten. Hierbei wird die Schicht als zweidimensionales Gas behandelt, so daß sich für die freie Energie folgender Ausdruck ergibt:

$$I. \frac{F_{\text{ads}}}{kT} = N_1 \log \frac{j_1 N_1}{A - (N_1 + N_2) \bar{B}} - N_1 + D_2 \log \frac{j_2 N_2}{A - (N_1 + N_2) \bar{B}} - N_2$$

$N$  = Anzahl der Moll., die auf der Fläche  $A$  adsorbiert sind;  $j$  u.  $\bar{B}$  hängen von der Mol. Art, der Oberfläche u. Temp. ab;  $\bar{B}$  entspricht dem zweiten Virialkoeffizienten u. ist abhängig von  $N_1:N_2$ . Differentiation von  $I$  nach  $A$  ergibt den Spreitungsdruk  $\Phi$ . Für  $N_2 = \text{Null}$  resultiert die bekannte zweidimensionale Zustandsgleichung von VOLMER

$$II \quad \Phi(A - NB) = NkT.$$

Durch Differenzieren von  $I$  nach  $N$  erhält man die entsprechenden chem. Potentiale der verschied. Stoffarten in der Adsorptionsschicht, deren Gleichsetzung mit denen der Gasphase eine Beziehung zwischen den pro  $\text{cm}^2$  adsorbierten Moll. u. dem Partialdruck in der Gasphase ergibt. Ein Vergleich der berechneten Spreitungsdruk mit den an wss. Lösungen von *Athyl-* u. *Propylalkohol*-Gemischen beobachteten ist befriedigend. (Trans. Faraday Soc. 44. 948—54. Dez. 1948. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.) HAUL. 146

J. Corner, *Zwischenmolekulare Potentiale in Neon und Argon*. Die Best. zwischenmol. Kräfte aus zweitem Virial- u. JOULE-THOMSON-Koeff. führt nur dann zu unzweideutigen Resultaten, wenn man sie durch den Vgl. mit Kristalleigg., wie z. B. Gitterkonstante oder Sublimationswärme, ergänzt. Es wird gezeigt, daß es Vorteile bietet, diese Eigg. schon vom Beginn der theoret. Analyse an mitzubenutzen. Das Verf. wird bei  $\text{Ne}$  u.  $\text{Ar}$  angewandt, wobei die Abstoßungspotentiale durch reziproke Potenz- u. exponentielle Funktionen des Abstandes zwischen den Mol.-Mittelpunkten dargestellt werden. Die Einbeziehung eines kleinen mit  $r^{-6}$  proportionalen Anziehungspotentials zusätzlich zum  $n. r^{-8}$ -Potential hat sehr geringen Einfl. auf die Form des geeignetsten Potentials. Die Resultate werden mit den Ergebnissen früherer Arbeiten über die Eigg. der festen u. gasförmigen Zustände dieser Substanzen verglichen. (Trans. Faraday Soc. 44. 914—27. Nov. 1948. Min. of Supply, Armament Res. Dep.)

SCHOENECK. 147

S. S. Penner und D. Altman, *Adiabatischer Durchfluß von Wasserstoffgas durch eine Rakelendüse mit und ohne Änderung der Zusammensetzung*. Der adiab. Durchfluß durch eine Rakelendüse wird unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes speziell für Wasserstoff berechnet. Als Ausgangszustand werden  $3506^\circ \text{K}$  u.  $20,42 \text{ at}$  angenommen, Enddruck  $1 \text{ at}$ . Die am Ausgang erreichten maximalen Geschwindigkeiten u. Temp. treten für den Fall ein, daß sich bei jeder Temp. das Gleichgewicht  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ H}$  einstellt. In letzterem Fall muß die kegelförmige Erweiterung der Düse stärker sein, als ohne Gleichgewichtsumstellung bei gleichem Anfangs- u. Enddruck. Die Aufenthaltszeiten in den einzelnen Temp.-Bereichen werden als Funktion



der Gastemp. berechnet. Die Ergebnisse gestatten die Berechnung der zur Gleichgewichtseinstellung benötigten Rk.-Geschwindigkeiten. (J. Franklin Inst. 245, 421 bis 432. Mai 1948. Pasadena, Calif., Jet Propulsion Labor.) SCHÜTZA. 148

Jean Jaffray, *Thermodynamik. Ausdehnung basischer Berylliumacetatkristalle im Bereich des Umwandlungspunktes.* Die therm. Ausdehnung bas. Be-Acetatkristalle wird mit einem Dilatometer im Bereich von 18–50° untersucht, um die Umwandlungsordnung der bei 40° erfolgenden Umwandlung festzustellen. Die Vol.-Temp.-Kurve steigt mit wachsender Temp. bis zum Umwandlungspunkt immer stärker an, wird dort konkav zur Temp.-Achse, um später wieder verstärkt anzusteigen. Als genauer Wert der Umwandlungstemp. werden  $40,4 \pm 0,2^\circ \text{C}$  angegeben. Infolge der Kontinuität der Vol.-Kurve handelt es sich um eine Umwandlung zweiter Ordnung. Der kub. Ausdehnungskoeff. beträgt bei  $18^\circ 29 \cdot 10^{-5}$ , etwas unterhalb  $40,4^\circ 110 \cdot 10^{-5}$  u. etwas oberhalb  $40,4^\circ 60 \cdot 10^{-5}$ . Eine wesentliche therm. Hysterese tritt nicht auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 397–98. 2/2. 1948.) SCHÜTZA. 148

Jaques Duclaux, *Kompressibilität und Verflüssigung der Gase.* Vf. beweist die Richtigkeit der Annahme der fortschreitenden Assoziation (vgl. C. 1949. I. 172) bei  $\text{N}_2$  bis  $-102^\circ \text{C}$  durch vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment u. hofft, die Ergebnisse bei noch tieferen Temp. zu verbessern. Die Theorie läßt auch das Prinzip der korrespondierenden Zustände feiner analysieren. Die Verflüssigung ist eine Folge der fortschreitenden Assoziation, die Kompressibilität nimmt bei Kompression zu. Das Vol. nimmt immer ab, der Druck geht durch ein Maximum. Nach Überschreiten des Maximums wird das Syst. instabil; es wird flüssig. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes  $K = K_0 V^n$  u. der Quotient  $PV/RT$  zeigen im Augenblick der Verflüssigung, d. h. am krit. Punkte, charakterist. Werte. Die Anschauungen über die Struktur der Fl. müßten grundsätzlich abgewandelt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2034–36. 21/6. 1948.) H. LORENZ. 149

G. L. Pickard und F. E. Simon, *Eine quantitative Untersuchung der Expansionsmethode für die Verflüssigung von Helium.* Die Ausbeute der Expansionsmeth. zur Erzeugung von fl. He wurde für verschied. Ausgangsbedingungen gemessen (zwei Diagramme). Ferner werden einige Angaben über die Voll. u. spezif. Wärmen von komprimiertem He-Gas gemacht; obwohl diese Daten nur vorläufiger Natur sind, enthalten sie alles, was für den Entwurf eines solchen Expansionsverflüssigers nötig ist. Das Entropiediagramm wurde zu höheren Drucken hin erweitert u. die tatsächliche mit der „idealen“ Ausbeute eines Kolben–Zylinder-Prozesses verglichen. Es zeigt sich, daß die einfache Expansionsmeth. eine Ausbeute liefert, die 60% der idealen beträgt, wenn man von den üblichen Temp.- u. Druckbedingungen ausgeht. Die Gründe für diese hohe Leistungsfähigkeit werden besprochen. (Proc. phys. Soc. 60. 405–13. 1/5. 1948. Oxford, Clarendon Labor.) SCHOENECK. 149

Harald Funk, *Dampf- und Mollier-Diagramm für Ammoniak bis zum kritischen Punkt.* Für die Berechnung von Wärmepumpen ist die vom Tripelpunkt ( $-77,9^\circ$ ) bis  $+50^\circ$  für  $\text{NH}_3$  bereits aufgestellte Dampf- u. das  $i$ -log  $p$ -Diagramm auch für Temp. oberhalb  $+50^\circ$  zu vervollständigen. Hierzu wird zunächst eine komplizierte Zustandsgleichung aufgestellt, die mit den Messungen von BEATTIE u. LAWRENCE verglichen, eine Genauigkeit von 1% u. einen Gültigkeitsbereich bis zu einem Vol. von 20 l/kg besitzt. Ferner werden Sättigungsvoll. der Fl. u. des Dampfes, Verdampfungswärme sowie Enthalpie u. Entropie von Dampf u. Fl. berechnet. Eine Tafel für das MOLLIER-Diagramm ist beigelegt. (Mitt. kältetechn. Inst. Reichsforschungsanst. Lebensmittel-frischhalt. Techn. Hochschule Karlsruhe. 1948. 33–39.) HENTSCHEL. 150

M. Je. Posin und Je. M. Flerinskaja, *Über die Dampfdrucke von Stickoxyden über der Nitrose.* Vf. stellen Nitrosen aus Nitrosylschwefelsäure sowohl durch Sättigung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  als auch durch Sättigung reiner  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{SO}_2$  unter sorgfältiger Reinigung der Kristalle her, messen die Dampfdrucke von  $\text{N}_2\text{O}_3$  mit der gewöhnlichen dynam. Meth. im Temp.-Bereich  $30$ – $60^\circ$ , bzw. bestimmen bei geringen  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Konz. unter Verzicht auf Genauigkeit den  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Geh. durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  u. vergleichen die Ergebnisse mit denen anderer Autoren. Die hohen Werte von BERL u. SÄNGER (Z. anorg. allg. Chem. 202. [1931.] 113) führen Vf. auf die Anwesenheit von  $\text{HNO}_3$  in den Nitrosen zurück. In Übereinstimmung mit KUDRJAWEZ, dessen Werte Vf. bei hohen  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Konz. u. hohen Temp. für sehr zuverlässig halten (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 10. [1941.] u. früher), erhalten Vf. 3mal größere Werte als SANFOURCHE u. RONDIER (Bull. Chim. de France 43. [1928.] 815). (Журнал Прикладной Химии. [J. appl. Chem.] 21. 708–16. Juli 1948. Leningrad, Technol. Inst.) AMBERGER. 150

M. Sch. Gelfman, *Die Dampfspannung der Salpetersäure über Gemischen von Schwefel- und Salpetersäure.* (Vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. [1946.]

1358.) Mit abnehmendem  $\text{SO}_3$ -Geh. u. steigender Temp. nimmt die  $\text{HNO}_3$ -Dampfspannung im Syst.  $\text{HNO}_3$ - $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu. Nahezu null ist die Dampfspannung der flüchtigen Komponenten bei einer Zus., die der empir. Formel  $\text{HNO}_3(\text{SO}_3)_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht, anscheinend einer nichtflüchtigen Verbindung. Die Verb. der  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind weniger fest als die mit  $\text{SO}_3$ . Besser als durch die von CHEDIN angenommene Dehydratisierung zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind die Befunde durch die Bldg. von  $\text{NO}_2^+$  zu erklären nach:  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$  bzw. bei Pyroschwefelsäure:  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{NO}_2^+ + 2\text{HS}_2\text{O}_7^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NO}_2^+ + \text{HS}_2\text{O}_7^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ; aus dem Fehlen einer Dampfspannung bei einem Gemisch  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = 2:4$  ist zu schließen, daß die nach  $2\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehende Verb. (=  $\text{NO}_2 \cdot \text{HS}_2\text{O}_7$ ) wie 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Dampfspannung hat. An einem Beispiel zeigen Vff. die Berechnung der Dampfspannung eines Gemischs von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Zusammensetzung. Im Syst.  $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  liegt das Minimum der Dampfspannung bei  $\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1$ ; dies ist bei den tern. Gemischen zu berücksichtigen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1272-77. Dez. 1948.)

R. K. MÜLLER. 150

N. M. Baron und K. P. Mischtschenko, *Untersuchung der Zusammensetzung und der Spannung des Dampfes über Lösungen von NaBr in einem binären Lösungsmittel (Methanol/Wasser)*. Neben der Löslichkeit von NaBr in Methanol-W. Gemischen wurden bei 25° u. 40° Zus. u. Partialdrucke des Dampfes über dem reinen Lösungsm. u. über der Lsg. von NaBr in W.-Methanol gemessen. Daraus wurden die Aktivitäten des W. u. des  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. die relativen Aktivitäten (Verh. der Aktivität in der Salzlsg. zu der in reinem Lösungsm.) berechnet. Aus thermodynam. Betrachtungen werden Schlüsse auf die Strukturveränderungen des Lösungsm. gezogen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 2067-79. Dez. 1948. Leningrad, Technolog. Lenzowjet-Inst., Labor. für physikal. Chemie.)

KIRSCHSTEIN. 150

P. W. Geld und M. I. Kotschnew, *Der Dampfdruck des  $\text{SiO}$* . Bei Vers., deren Durchführung genau beschrieben ist, erhielten Vff. folgende Ergebnisse:  $\Delta H_{298} = 76619 \text{ cal/Mol}$ ;  $i = 1,9$ ;  $\lg p = -\Delta H_{298}/4.575 + 1,75 \lg T + i$ ;  $\Delta F^\circ = 76019 - 33,497 T$ .  $\text{SiO}$  ist nicht als feste Lsg., sondern als einheitliche Phase anzusehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 649-52. 1/8. 1948. Ural-Kirow-Industr.-Inst.)

KIRSCHSTEIN. 150

M. Towbin und Je. Schlossberg, *Der Einfluß monomolekularer Schichten auf die Geschwindigkeit der Verdampfung von Lösungen*. Es wird der Einfl. oberflächenakt. Stoffe (höhere Alkohole, Octylacetat, Oleinsäure, Masut) auf die Verdampfungs geschwindigkeit wss. Ammoniaklsgg. untersucht u. in Tabellen- u. Kurvenform angegeben. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 379-86. März 1948. Kiew, Inst. für Hydrobiol. der Akad. der Wiss. der UkrSSR, Chem. Abt.)

AMBERGER. 151

Jean Villey, *Über den Wärmeaustausch bei einem idealen Gas*. Aus einer Gleichung, die aus früheren Arbeiten übernommen ist, wird die Größe der mittleren spezif. Wärme abgeschätzt, die für den Wärmeaustausch zwischen einem strömenden Gas u. dem durchströmten Gefäß maßgebend ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1699-1701. 24/5. 1948.)

KIRSCHSTEIN. 151

A. P. Rutzkow, *Die spezifische Wärme wäßriger Lösungen von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei 25, 50 und 75°*. Tabellar. Zusammenstellung.  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{CaCl}_2$  wurden sehr genau untersucht (bei 13 bzw. 16 verschied. Konz. von 0,05 bis 6,17 bzw. bis 11,10 molar); von diesen beiden Salzen sind auch die DD. bei 25, 50 u. 75° angegeben. Die übrigen vier Salze sind nur bei 4-5 verschied. Konz. untersucht. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 820-23. Aug. 1948. Archangelsk, Forsttechn. Kuibyschew-Inst., Labor. für Physikal. Chem.)

KIRSCHSTEIN. 151

August Kruis, *Die Nullpunksentropie des asymmetrischen Dideuterioäthylens  $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$  als Beispiel eines Isotopieeffektes allgemeiner Natur*. Ganz allg. führt man das Auftreten einer Nullpunksentropie auf die nicht völlige Ordnung im Kristallgitter bei tiefen Temp. u. am absoluten Nullpunkt zurück. So bleibt z. B. die Nullpunksentropie bei  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  u.  $\text{N}_2\text{O}$  hinter dem theoret. Betrag von  $R \ln 2$  zurück, da hier eine teilweise Vorzugsrichtung der Mol.-Achsen vorhanden ist, bei  $\text{CH}_3\text{D}$  wurde dagegen der theoret. Wert von  $R \ln 4$  gefunden. Dieses Vork. wurde als charakterist. für sämtliche isotopen Mischmoll. angesehen, die einzige wohl begründete Ausnahme wird wohl  $\text{HD}$  bleiben. Es wurde nun versucht, den Isotopieeffekt von  $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$  nachzuweisen. Statist. werden 49,84 cal/Grad Mol gefunden, kalor.  $48,48 \pm 0,12 \text{ cal/Grad Mol}$ . Die

Differenz von  $1,36 \pm 0,12$  steht also in ausgezeichnetener Übereinstimmung mit dem theoret. Wert  $R \ln 2 = 1,377$  cal Grad Mol. Damit sind  $H$  u.  $D$  hier für die Gitterkräfte ebenso ununterscheidbar wie in den  $D$ -Methanen. Was für  $H$  u.  $D$  gilt, dürfte für die übrigen Isotope umso mehr Geltung haben, da die relativen Massenunterschiede immer geringer u. damit die Ähnlichkeiten immer größer werden. (Naturwiss. 35. 155—56. 1948. Windsheim, Mfr.)

SCHÜTZA. 154

**Alicja Doarbialska**, *Hydratationswärme von Langbeinit*. Unters.-Material war wasserfreies, synthet. *Kaliummagnesiumsulfat* (Langbeinit, I) von der Zus.: 56,23%  $MgSO_4$ , 42,10%  $K_2SO_4$ , 1,24%  $H_2O$  u. 0,67%  $MgCl_2$ . Mittels adiab. Mikrocalorimetrie wurde die *Hydratations- u. Lsg.-Wärme* von I in W. gemessen. Bei der Rk.  $I + 13 H_2O$  ergab sich  $Q = 26,77$  kcal/Mol, bei 65 bzw. 195 bzw. 325 Molen  $H_2O$  betrug  $Q$  19,10 bzw. 18,66 bzw. 18,31 kcal/Mol. Die Absorptionswärme von W.-Dampf wurde in 3 Vers.-Reihen zu 38,86 kcal/Mol bestimmt. Die Differenz von 12,09 kcal/Mol zwischen Hydratationswärme bei W.-Aufnahme u. bei Aufnahme des W.-Dampfes durch I wird der Energie zugeschrieben, die für die Kristallgitter-Umwandlung von  $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$  in  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  u.  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$  benötigt wird. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 127—37. 1948. Łódz, TH, Labor. d. physikal. Chemie)

FREYTAG. 155

**Jean Perreu**, *Über die Adsorptionswärmen des Stickstoffs durch aktive Kohle*. (Vgl. C. 1947. 1222.) Gemessen wurde die Adsorptionswärme von  $N_2$  an akt. Kokosnußkohle bei 40°. Bezeichnet man mit  $c$  die Anzahl Moll. pro g Gas, die auf 1 g Kohle adsorbiert sind u. mit  $Q_c$  die integrale Adsorptionswärme, dann läßt sich die Funktion  $Q_c = f(c)$  wiedergeben durch die empir. Beziehung  $Q_c = 4660 \cdot c^{1,001}$ , u. zwar für Konz.  $c > 5 \cdot 10^{-6}$  Mol/g. Die differentiellen Adsorptionswärmen  $q_c$  für Werte von  $c > 4 \cdot 10^{-4}$  Mol/g wurden berechnet nach der Gleichung  $q_c = \frac{d Q_c}{d c} = 4660 \cdot 1,001 \cdot c^{0,001}$ . (C. R. heb.

Séances Acad. Sci. 226. 492—93. 9/2. 1948.)

GOTTFRIED. 155

**R. J. Dery**, *Die Entwicklung einer Verbrennungswelle in einem strömenden Gas*. In einem strömenden Gas schreitet eine Flammenfront mit einer Geschwindigkeit fort, die aus Geschwindigkeit des nicht brennenden Gases u. der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit  $n$  zur Flammenfront resultiert. Es wurde eine Verbrennungswelle theoret. untersucht, die in einem Gas, das sich in einer zylindr. Röhre in POISEVILLE-Strömung befindet, fortschreitet, für konstante Verbrennungsgeschwindigkeit, konstantes Vol. u. ohne seitliche Ausdehnung der Stromfäden. Die Bewegungsgleichung eines Punktes in der Flammenfront in einer axialen Ebene gegenüber einem Punkt, der sich mit der Geschwindigkeit des Gases in der Achse einer zylindr. Düse bewegt, wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 73. 1267—68. 15/5. 1948. Bureau of Mines.)

LINDBERG. 157

**Ludwig Ziehl und W. A. Roth**, *Eine calorimetrische Bombe mit Fenster zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges*. Vff. konstruierten eine kalorimetr. Bombe mit Fenster, um den zeitlichen Ablauf von Verbrennungen zu beobachten. Außer bei Substanzen mit hohem Dampfdruck gehen die Verbrennungen ruhig u. langsam vor sich. O-haltige Verb. verbrennen schneller als O-freie. Bei 25 at  $O_2$  sind Flammen 2,3 bis 3 cm hoch. 0,67 g *Benzoessäure* verbrannten in 25,5—28,5 Sek., 0,34 g in 17 Sek., zus. mit 0,52 g *Naphthalin* betrug die Verbrennungszeit 44,6 Sekunden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 219—20. Nov. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chemie u. Elektrochem.)

ROEDER. 157

**W. N. Kondratjew**, *Die Verteilung aktiver Reaktionszentren in der Verbrennungszone*. Uebersichtsbericht über die spektograph. Methoden mit bes. Berücksichtigung der Arbeiten von AWRAMENKO über  $CS$  u.  $COS$ . (Vgl. auch C. 1940. II. 1391.) (Успехи Физических Наук [Fortachr. physik. Wiss.] 36. 359—66. Nov. 1948.)

AMBERGER. 157

**H. Rostron Hindley**, *Verwendung eines „Calyse“-Brenners, um die Verbrennungsbedingungen zu bestimmen*. BRINSKY u. STEPHANS (Nature [London] 157. [1946.] 622) sehen in dem Auftreten der von ihnen als „Calyse“ bezeichneten Erscheinung bei einer Verbrennung das Kriterium für die von der Theorie geforderte Zus. für eine vollständige Verbrennung. Die Richtigkeit dieser Annahme prüft Vf. experimentell. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm zusammengefaßt, das die  $CO_2$ -Konz. der Verbrennungsprod. in Abhängigkeit von dem Anteil der Luft in dem Gasgemisch zeigt. Es hat sich ergeben, daß die Erscheinung nicht mit dem Maximum der Kurve zusammenfällt. Daraus erhebt sich der Haupteinwand gegen den Gebrauch der „Calyse“-Erscheinung zur Best. der optimalen Verbrennungsbedingungen. Außerdem erstreckt sich die Erscheinung über einen größeren Bereich, so daß eine scharfe Best. nicht möglich ist. (Nature [London] 161. 395. 13/3. 1948.)

LIERMANN. 157

J. H. Burgoyne und G. Williams-Leir, *Der Einfluß unverbrennbarer Dämpfe auf die Grenzen der Entflammbarkeit von Gasen und Dämpfen in Luft*. Der Konz.-Bereich, in dem brennbare Gase in Luft zur Entzündung gebracht werden können, wird bei Anwesenheit unverbrennbarer Gase oder Dämpfe wesentlich eingeengt. Es stellte sich dabei heraus, daß der Durchmesser des Brenners wenig Einfl. auf die Ergebnisse hatte. Vff. geben in Tabellen die Vers.-Ergebnisse wieder, die sie an folgenden Gasgemischen bei Verbrennung in Luft erhalten haben:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ , *n*-Hexan, Cyclohexan oder  $C_6H_6$  gemischt mit Methylbromid;  $CH_4$  gemischt mit  $CCl_4$ ;  $H_2$  oder *n*-Hexan gemischt mit Difluorjodchlormethan (Freon 12). Die den brennbaren Konz.-Bereich begrenzenden Kurven stimmen innerhalb einer Streuung von 10% mit den nach der *Le-Chatelierschen* Regel berechneten Kurven überein. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 193. 525—39. 21/7. 1948. London, Imp. Coll., Dep. of Chem. Engng. and Appl. Chem.)

ROEDER. 157

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

K. Mühlethaler, *Elektronenoptische Untersuchungen über den Feinbau von Gelen. Vanadinpentoxyd-Gel*: An Hand von elektronenopt. Aufnahmen gewinnt man ein anschauliches Bild vom Aufbau retikulär disperser Kolloide. Die Gele sind durch ein zusammenhängendes Micellargerüst charakterisiert, dessen Maschen offen miteinander kommunizieren. Die Verzweigungen u. Verschmelzungen auseinanderweichender u. zusammenlaufender Stränge sind deutlich sichtbar. — *Schleim*: Im Epidermisschleim der Quittensamen werden feine Stränge von ca. 100Å Dicke nachgewiesen. Aus Analogie zu anderen Samenschleimen (z. B. *Cobaea scandens*) wird geschlossen, daß diese Stränge die chemisch nachgewiesene Cellulose des Quittenschleims vorstellen. — *Bakteriencellulose*: Frisch von Bakterien aufgebaute Cellulose tritt nicht sogleich in kristalliner Form auf. Bei *B. Xylinoides* erscheint sie zuerst in Form eines im Elektronenmikroskop strukturlosen Häutchens auf der Oberfläche der Kulturflüssigkeit. Dieser Film ist nicht stabil, sondern beginnt in dünnen Fäden auszukristallisieren. — *Cellulosefasern*: Es wird über eine von HEUBERGER entwickelte Meth. zur schonenden Zerfaserung von Cellulosefasern mittels *Ultraschall* berichtet. Die longitudinalen Schwingungen spalten die Faser ohne Querbrüche in Stränge bis zu 60 Å Dicke auf, die mit den Micellarsträngen von FREY-WYSSLING identifiziert werden. (Makromolekulare Chem. 2. 143—71. Aug. 1948. Zürich, ETH, u. Firma Trüb, Täuber u. Co.)

LANTZSCH. 162

G. W. Winogradow und W. P. Pawlow, *Viscositätseigenschaften von Calciumschmiermitteln*. Um die Bedingungen für den ausgeglichenen Durchfluß der Schmiermittel durch Capillaren zu erfassen, wurden ihre mittleren Deformationsgeschwindigkeiten  $\bar{D}$  in den Capillaren, das Verhältnis der Schubspannung an der Capillarwand zur Viscosität des Dispersionsmediums in logarithm. Koordinaten eingetragen u. die Änderung dieser Größe bei gegebenem  $\bar{D}$  als Maß der verdickenden Wrkg. der Seife angenommen. Ca-Schmiermittel erreichen rasch ihr thixotropes Gleichgewicht beim Durchfließen von Capillaren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 61. 1049—52. 21/8. 1948.)

v. WILPERT. 172

Wladimir Philippoff, *Zur Theorie der Viscosität der Kolloide. Die Beeinflussung der Viscositätszahl durch Lösungsmittel*. Die Theorien über die Viscosität von Suspensionen starrer Ellipsoide sowie statist. Knäuel werden im Hinblick auf die Beeinflussung der Viscositätszahl  $[\eta]$  durch die Art des Lösungsm. u. die Temp. krit. betrachtet. Die Theorie der starren Ellipsoide (STAUDINGER) gibt keine derartige Möglichkeit einer Beeinflussung von  $[\eta]$ . Dagegen kann die Theorie der statist. Knäuel (KÜHN), welche die Knäuelung der Fadenmoll. durch den Faktor  $s_m$  (=Anzahl der monomeren Reste im statist. Fadenelement) bestimmt, nach einigen Zusatzannahmen, wie Änderung von  $s_m$  durch verschied. ster. Einfl. u. Erhöhung der Biegsamkeit des Fadenmol. durch die gesteigerte Wärmebewegung der Kettenglieder gegeneinander, diese Erscheinungen zwanglos erklären. (Z. Naturforsch. 3b. 151—59. Juni 1948.)

HENTSCHEL. 172

H. K. Schachman, *Bestimmung von Sedimentations-Konstanten in der Sharples-Superzentrifuge*. Es wird eine erweiterte Theorie der SHARPLES-Superzentrifuge gegeben. Unter Annahme einer konvektionsfreien Strömung der die Zentrifuge durchlaufenden Fl. läßt sich die Sedimentations-Konstante vieler Stoffe mittels einer einfachen Gleichung berechnen, deren Konstanten aus Eichmessungen an einer sorgfältig fraktionierten Bentonit-Suspension entnommen sind. Verss. an Tabakmosaik-Virus-Lsgg. ergeben sehr gute Übereinstimmung mit Messungen, die an der von BAUER u. PICKELS angegebenen Ultrazentrifuge durchgeführt sind. — Die theoret. Behandlung unter Annahme vollständiger Konvektion in der durchlaufenden Fl. stimmt mit den Versuchs-

ergebnissen nicht so gut überein wie die Gleichungen für konvektionsfreie Strömung. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1034—45. Juni 1948. Princeton, Rockefeller-Inst. für med. Res., Abt. f. Tier- u. Pflanzen-Pathologie.) WERNER SCHULZE. 174

B. P. Bering und W. W. Sserpinski, *Adsorption der Dämpfe auf kristallinen Adsorbentien*. Es wird ein Verf. zur Best. der Adsorption von Dämpfen auf festen Adsorbentien vorgeschlagen: das Verf. der „unabhängigen Wägung“ (vgl. BERING u. SSERPINSKI, C. 1947. 1600), dessen Wesen darin besteht, daß die Adsorption nicht nach der Gewichtsänderung des Adsorbens ermittelt wird, sondern durch direkte unabhängig Wägung des zu adsorbierenden Stoffs, welcher daraufhin quantitativ auf das untersuchte Adsorbens übergeführt wird, wobei allerdings für strengen Ausschluß anderer adsorbierbarer Substanzen von den Adsorbentien der Dosierungsvorrichtung zu sorgen ist (z. B. Hg-Dämpfe, gegen welche Goldfolie angewandt wird). Mit diesem Verf. wird die Adsorption von  $CH_3OH$  auf  $BaSO_4$  bei 20 u. 50° C gemessen u. gezeigt, daß  $BaSO_4$  nicht porös ist; die Verss.-Daten werden mit den Theorien der Adsorption verglichen u. nachgewiesen, daß bis  $p/p_0 \approx 0,5$  die Adsorption monomol. ist; im polymol. Bereich entsteht eine Anzahl von Schichten erst unmittelbar vor der Sättigung. Die differentialen Adsorptionswärmen der Rk. werden berechnet. Ferner werden die Gleichungen eines realen dimeren Gases: Zustandsgleichung u. Adsorptionsisotherme in mehrfacher Form aufgestellt u. gezeigt, daß namentlich die Gleichung der Adsorptionsisotherme mit den Verss.-Daten gut übereinstimmt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1058—71. Sept. 1948. Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR, u. Moskau, Lomonossow-Univ.) v. WILPERT. 176

Otto Erbacher, Wilfrid Herr und Malene Wiedemann, *Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen*. Mit Hilfe radioaktiver Indicatoren wurde das Adsorptionsverh. verschied. Metallionen ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  u.  $Th^{4+}$ ) an festen Metallen ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Ni$ ) u. am fl.  $Hg$  untersucht. Der Adsorptionsvorgang läßt sich nicht durch die LANGMUIRSche Gleichung beschreiben, sondern gehorcht der OSTWALDSchen (FREUNDLICHschen) Adsorptionsisotherme. Abweichend von den Isothermen der festen Metalle zeigen die am  $Hg$  aufgenommenen Kurven eine geringere Adsorption. Der Einfl. des Lösungsm. (0,1 n  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3OH$ ), der Salzlöslichkeit, des dem Ion entsprechenden Normalpotentials, der Ionenladung sowie der Hydratation der Ionen u. schließlich des adsorbierenden Metalls auf den Adsorptionsvorgang wird im Hinblick auf die Konstanten der OSTWALDSchen Adsorptionsisotherme diskutiert. (Z. Naturforsch. 3a. 637—45. Dez. 1948. Tailfingen, KWI f. Chem., u. Haigerloch, Inst. f. kernphys. Meßmeth.) NIEMITZ. 176

Malcolm Dole, *Statistische Analyse der Sorption von Dämpfen durch Hochpolymere*. In Fortsetzung einer Untersuchung (vgl. J. Chem. Physics 16. [1948.] 25) wird das modifizierte RAOULSche Gesetz  $a/N = 1/kN_s - a/N_s$  erhalten, wobei  $a$  den relativen Dampfdruck,  $N$  die Anzahl Mole des sorbierten Dampfes u.  $N_s$  die Adsorptionszentren bedeuten. Bei Anwendung der Gleichung bes. auf die Systeme *Kautschuk-Bzl.* u. *Kautschuk-Toluol* ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die Gleichung bis zu relativen Drucken von 0,8 bzw. 0,95 gültig ist. (J. Colloid Sci. 3. 411—12. Aug. 48. Evanston, Ill., Univ.) SCHÜTZA. 176

Feliks Polak, *Über die Adsorption an Calciumcarbonat*. Die Verss. wurden mit *Melasse* u. *Ponceau 4 R-Lsgg.* durchgeführt. Im allg. entspricht die Entfärbung der Lsgg. durch Fällung mit  $CaCO_3$  der FREUNDLICHschen Beziehung. Dabei handelt es sich um eine Art Austausch-Adsorption. In Ggw. von  $Ca^{++}$  nimmt die Adsorption zu,  $CO_3^{2-}$ -Ionen vermindern sie.  $Ca$ -Salze erfahren starke Adsorption. *Saccharose* vermindert den Umfang der Adsorption. Fällt man  $CaCO_3$  aus einer Lsg., der kristallin.  $CaCO_3$  zugesetzt wurde, so erfolgt die Kristallisation des Nd. außerordentlich rasch u. der Umfang der Adsorption vermindert sich. Es entsteht ein amorpher, desto feiner verteilter Nd., je alkalischer die Lsg. ist. Erst nach einiger Zeit wird er dichter u. kristallinischer. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 181—90. 1948.) FREYTAG. 176

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

A. Eckardt, *Über die Veränderungen übermikroskopischer Präparate im Elektronenstrahl*. Vf. knüpft an die bekannte Erscheinung an, daß elektronenmikroskop. Präpp. unter dem Einfl. der Elektronenbestrahlung Form u. Lage verändern u. berichtet von eigenen Beobachtungen zu dieser Frage. Sie wurden zum Teil an auf Celluloid aufgedampften  $Ca$ - u.  $Li$ -Fluoridschichten gewonnen, zum Teil an Ndd. von *Kolophoniumhydrosol* auf Celluloid. Zusammenfassend stellt der Vf. fest, daß örtliche Veränderungen

der Details im Bild zum Teil durch Veränderungen der Trägerfolie, zum Teil durch Capillarkräfte in der aufgebrachtten Beobachtungssubstanz begründet sind. Bei reinen Abdruckfolien wurden Veränderungen nicht beobachtet. Die elektr. Belastung der Proben lag bei 0,03 bis 0,04 mA Gesamtmission. (Optik [Stuttgart] 3. 53—58. 1948. Jena.) REUSSE. 181

K. M. Gorbunowa und T. W. Iwanowskaja, *Dicke der elementaren Wachstumsschichten auf den Kristallflächen nach Angaben der mikrointerferometrischen Messungen*. Die Messungen wurden mit dem Mikroskop ausgeführt, das mit einem Mikrointerferometer von LINNIK (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 1933.

18) versehen war. Die Dicke ist  $d = \Delta n \frac{\lambda}{2}$  ( $n$  Anzahl der Interferenzstreifen,  $\lambda$  Wellenlänge); gewöhnlich wird eine Hg-Niederdrucklampe mit Gelb- ( $\lambda = 0,570 \mu$ ) oder Grün- ( $\lambda = 0,5461 \mu$ ) Filter verwendet. Meßfehler 6—10%. — Konvektions- u. tangentielle Diffusionsströme wirken verzerrend auf die Wachstumsflächen, wobei bes. bei der Ausbildung größerer Kristalle Komplikationen entstehen, die bei kleinen Kristallen in deren Anfangsstadien nicht auftreten. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1039—42. Sept. 1948. Moskau, Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Struktur der Oberflächenschichten.)

V. WILPERT. 190

Marcel de Quervain, *Das Korngefüge von Schnee*. Neben Dünnschliffen werden vom Vf. auch Schneeanstriebe hergestellt, weil sich mikr. die Kornform u. -größe der einzelnen Körner, ihre räumliche Anordnung u. ihre Orientierung ohne weiteres bestimmen lassen. Vf. hat die Auslöschungsrichtung der Körner in der Hauptschnittlage (Azimut des oberen Achsenausstiches) u. 2—3 zueinander senkrechte Schnitte gemessen. In linearen Kornsummenkurven ist die Korngrößenverteilung der 4 untersuchten Schneeproben dargestellt. In der Praxis kann als mittlerer Korndurchmesser der zu 50% gehörige Abszissenwert angenommen werden. An einigen Schlibbildern wird das Korngefüge der verschied. Schneearten erläutert. Die Interpretation über die Verteilung der Azimute  $\alpha$  der oberen Achsenausstichpunkte von Schneekristallen im Aggregat ergibt, daß die tafelförmigen Kristalle, die sich wegen ihrer Form in die Fließrichtung einordnen, automat. ihre kristallograph. Hauptachsen in die Richtung senkrecht zur Scherebene drehen. Die Anisotropie der Kristallplastizität oder der oberflächlichen Gleitfähigkeit scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein, solange der Porenraum eine gewisse Gefügefähigkeit bietet. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 28. 518—27. 1948. Davos/Weissfluhjoch.) RÖSING. 190

J. Horni und J. Weigle, *Elektronenbeugung durch Graphit*. Die Elektronenbeugung durch Übertragung durch Graphiteinkristalle wird in dem Diffraktographen von TRÜB u. TÄUBER untersucht. Wenn die einfallende Welle einen Kristall von 100 Å Dicke durchlaufen hat, ist sie völlig ausgelöscht, u. die gesamte Energie findet sich in der gebeugten Welle. Die verschied. Ordnungen, die Kristalle verschied. Dicke durchlaufen, zeigen sich in Form von Interferenzstreifen. Die Trennung dieser Streifen ermöglicht die Messung des Strukturfaktors der Fläche, oder, wenn man sich des Koeff.  $\Phi n_1 n_2 n_3$  von FOURIER bedient, des inneren Kristallpotentials für die betreffende Fläche u. der Kristalldicke. Für Graphit ergibt sich:  $\Phi 100 = 1,7$  V;  $\Phi 110 = 3,2$  V, bezogen auf Kristalle mit einer Dicke zwischen 500 u. 1500 Å. Die Werte für  $\Phi n$  sind zwischen 20 u. 50 kV unabhängig von der Wrkg. der Beschleunigungsspannung auf diese Vorgänge. (Helv. physica Acta 21. 215—16. 10/8. 1948.) WESLY. 195

N. W. Agejew und L. N. Gussewa, *Experimentelle Bestimmung der Elektronendichte in Kristallen*. 3. Mitt. *Elektronendichte des Nickels*. (2. Mitt. vgl. C. 1949. I. 1210.) Wie früher wird die  $f$ -Kurve experimentell für Ni bestimmt u. die Elektronendichte für die 6 Richtungen der Elementarzelle durch räumliche FOURIERreihen (8000<sup>0</sup>) berechnet. Hierbei ergeben sich „Steg“ erhöhter Elektronendichte (1,0 Elektr./Å<sup>3</sup> gegen 0,5 im Raum zwischen den Ionen), die jedes Ni-atom mit seinen 12 Nachbaratomen in Richtung der kürzesten Entfernung miteinander verbinden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 470—78. Sept./Okt. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 195

Otto Hahn, *Verwendung radioaktiver Methoden zur Prüfung von Oberflächengrößen und Oberflächenänderungen*. Rückblick auf die Entw. der Emaniermeth., die mit HEDVALLS Arbeit über die Eigenschaftsveränderungen einiger glühbeständiger Metalloxyde (Z. anorg. allg. Chem. 120. [1922.] 327) anfang u. auch für die Unters. der Spaltprodd. des U zu verwenden war. (J. Arvid-Hedvall-Festschrift 1948. 227—30. 18/1.)

KIRSCHSTEIN. 196

Heinz Raether, *Struktur und Oxydation der Oberfläche von elektrolytisch poliertem Aluminium*. Um Unklarheiten über die Oberflächenstruktur von elektrolyt. poliertem Al zu beseitigen, wurden frühere Verss. (vgl. C. 1947. 172) über die Elektronenstrahlbeugung von elektrolyt. polierten Al-Einkristallen wiederholt u. die Oxydation des Al durch Vgl. der Beugungsbilder u. des Auflösungspotentials untersucht. Die reinen Al-Einkristallbleche (99,995%) wurden in einem  $\text{HClO}_4\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$  (1:3)-Bad poliert, mit Aceton u. A. getrocknet u. sofort untersucht. Sie zeigten das sehr kontrastreiche, aus verbreiterten Flecken u. Kikucmlinien bestehende Beugungsdiagramm von Al-Einkristallen. Al-Ringe wurden nicht beobachtet. Das Lösungspotential betrug  $-1180 \pm 60$  mV. Wenn die Bleche trockener oder feuchter Luft ausgesetzt wurden, verminderte sich der Kontrast zwischen den Flecken u. dem Hintergrund, aber die sich bildende Oberflächenschicht blieb so dünn, daß das Einkristalldiagramm sichtbar blieb. Durch anod. Oxydation läßt sich die Schicht vergrößern. Solange die Oberflächenschicht weniger dick als etwa  $50 \text{ \AA}$  ist, nimmt das Lösungspotential ungefähr proportional der Schichtdicke (von rund  $-1200$  auf etwa  $-750$  mV) ab. Bei weiterer Zunahme der Dicke bleibt das Lösungspotential prakt. konstant. Gleichzeitig verschwinden die Einkristallbeugungsflecke u. der kontinuierliche Hintergrund wird stärker. Durch Behandlung der oxydierten Oberfläche, in deren Diagramm das Einkristalldiagramm verdeckt ist, mit einem geeigneten Bad kann der Anfangszustand auch in bezug auf die Beugungsfigur wiederhergestellt werden. Ob das Anfangspotential von  $-1200$  mV wirklich dem ganz reinen Al zugeschrieben werden darf, ist nicht sicher, da eine wenige  $\text{\AA}$  dicke Schicht von Oxyd oder adsorbierten Moll. sich durch Beugungsbildänderung nicht bemerkbar macht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1247—49. 8/12. 1948.)

NEMITZ. 196

Ss. Ss. Urasowski, L. Ss. Palatnik und B. D. Luft, *Über den Mechanismus der Metallisation des glasigen Selen in stickstoffhaltigen Verbindungen*. Glasiges Se (D. 4,29) kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. zu langsam, relativ rasch jedoch in Ggw. von Aminen u. N-Verbindungen. Es wurden Stäbchen (1 bis  $2 \times 20$  mm) aus glasigem Se hergestellt durch Einsaugen von fl. Se bei  $450^\circ$  in Capillarröhrchen u. Abkühlen in fl.  $\text{N}_2$ . Die erhaltenen Stäbchen wurden dann auf einige Min. bis einige Stdn. in Anilin, Piperidin, Chinolin, Pyridin u. Diäthylamin eingetaucht, mit Bzl. gewaschen, im Vacuum getrocknet u. durch Röntgenstrukturanalyse u. mkr. Analyse der Metallisationsprozeß verfolgt u. die D. bestimmt (4,62 bei den auf  $140^\circ$  erhitzten Proben; 4,65 bei Kristallisation in Aminen bei Zimmertemp.). Der spezif. Widerstand, nach üblichem Verf. bestimmt,  $\approx 4,10^6 \Omega$ . — Beim Kristallisationsprozeß entstehen zahlreiche Mikrospalten, in welche das metallisierende Medium eindringt u. weiter einwirkt. Die Diäthylaminproben zeigen einen Rekristallisationsprozeß. Weitere Erscheinungen, durch die Mikrospalten bedingt, werden erklärt u. durch 5 Aufnahmen illustriert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1034—38. Sept. 1948. Charkow, Staatl. Univ., Chem.-Technolog. Inst.)

v. WILPERT. 197

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

K. Butkow, *Über das komplexe Gleichgewicht der Moleküle  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BrCl}$  und der Atome Br und Cl im Temperaturintervall von  $298,1^\circ$  bis  $3000^\circ$  K.* Unter Benutzung der neuesten Daten für Atomgewichte, thermodynam. Konstanten u. isotope Verteilung werden auf statist. Wege folgende Gleichgewichte berechnet:  $\text{BrCl} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ ;  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$ ;  $\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br} + \text{Cl}$ ;  $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}$ . Für  $K = \sqrt{p_{\text{Br}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}} / p_{\text{BrCl}}$  werden bei  $298,1$ ;  $500$ ;  $1000$ ;  $2000$  u.  $3000^\circ$  die Werte  $0,13$ ;  $0,22$ ;  $0,33$ ;  $0,40$  u.  $0,42$  gefunden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 551—62. Sept./Okt. 1948.)

SCHÜTZ. 221

Ja. Je. Wilnjanski und O. I. Pudowkina, *Das binäre System  $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-CaCrO}_4$* . Vff. beschreiben zunächst Herst. u. Eig. des  $\text{CaCrO}_4$  u. geben dann ein F.-Diagramm des Syst.  $\text{CaCrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ . Das Eutektikum schmilzt bei  $740^\circ$  u. hat einen Geh. von  $43,4\%$   $\text{CaCrO}_4$ . Für geringere Konz. hat die Kurve die Form wie bei Dämpfen von Salzen (Carbonaten oder Sulfaten), nämlich ein Maximum ( $812^\circ$ ,  $15\%$   $\text{CaCrO}_4$ ) auf der Liquiduskurve. Das  $\text{CaCrO}_4$  erhält eine größere Wärmebeständigkeit, wenn es in  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  gelöst wird. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1033—36. Juni 1948. Uraler Wiss. Forschungsinstit. für Chemie.) KIRSCHSTEIN. 221

A. P. Belopolski und W. W. Urusow, *Das System  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$* . 2. Mitt. *Löslichkeiten und Dichten der Lösungen bei  $-20^\circ$  bis  $+25^\circ$* . Nachdem das Syst. in der vorhergehenden Arbeit (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 14. [1941.] 716) zwischen  $50^\circ$  u.  $90^\circ$  untersucht war, wird die Unters. nun auf den Bereich zwischen  $-20^\circ$  u.  $+5^\circ$  sowie auf die Einzeltemp.  $+25^\circ$  erweitert. In 14 Figg. u.

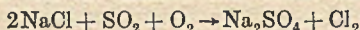
6 Tabellen werden die Ergebnisse anschaulich dargestellt. Die Säurekonz. in der fl. Phase variierte zwischen 1,85% u. 23,84%; als Bodenkörper wurde neben Eis nur  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  festgestellt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 781—93. Aug. 1948. Wiss. Forschungsinst. für Düngemittel u. Insektungicide, Labor. für phys.-chem. Analyse.) KIRSCHSTEIN. 221

A. P. Belopolski, W. N. Kolytschewa und Ss. Ja. Schpunt, *Das System  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . 3. Mitt. Die Löslichkeit von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in wässrigen Lösungen von Schwefelsäure bei  $+10^\circ$  bis  $+50^\circ$ . (2. vgl. vorst. Ref.) Das Syst. wurde in dem von Vff. noch unerforschten Bereich zwischen  $+10^\circ$  u.  $+50^\circ$  bei denselben Säurekonz. untersucht. Die Stabilität der festen Phase wurde vor allem bei  $50^\circ$  geprüft, u. zwar geht das Heptahydrat zunächst ins Tetra- u. dann ins Monohydrat über. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 794—801. Aug. 1948. Wiss. Forschungsinst. für Düngemittel u. Insektungicide, Labor. für phys.-chem. Analyse.) KIRSCHSTEIN. 221

G. M. Pantschenkow, *Die Kinetik chemischer Gasreaktionen im Strömungszustand*. Es wird eine allg. anwendbare Meth. angegeben zur Gewinnung von Differentialgleichungen für die Kinetik von sowohl homogenen als auch inhomogenen Rkk., die im Strömungszustand verlaufen. Durch Integration einiger Beispiele in allg. Art wird das Auffinden der Geschwindigkeitskonstanten erläutert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 209—16. Febr. 1948. Moskau, Gubkin-Petroleum-Inst.) HELMS. 225

A. M. Markewitsch, *Die Rolle der Oberfläche in der thermischen Reaktion des Chlors mit Wasserstoff*. VI. untersucht therm. nach der Meth. von KOWALSKI (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 1325) die Rk. eines stöchiometr. Gemisches von  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{H}_2$  bei Drucken von 8—100 mm Hg im Temp.-Bereich  $270$ — $370^\circ$  u. stellt fest, daß es sich hierbei um eine Rk.-Kette handelt, deren Zunahme ausschließlich an der Wand des Rk.-Gefäßes erfolgt. Beimischung von  $\text{O}_2$  (0—70%) führt zu einer Verkürzung der Rk.-Kette u. zu ihrer Lokalisierung in der an die Oberfläche der Gefäßwand angrenzenden Gasschicht. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 941—52. Aug. 1948. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 225

Robert Jagitsch, *Über die Umsetzung von Steinsalz mit Röstgas*. VI. gibt einleitend einen kurzen Abriß von der historischen Entw. des Verf.



u. untersucht anschließend seine reaktionskinet. Grundlagen. Die bei verschiedenen langen Versuchsdauern festgestellten Gewichtszunahmen m des umgesetzten NaCl sind direkt ein Maß für die Rk.-Geschwindigkeit. Sie ist unabhängig von der Dicke der umgesetzten NaCl-Schicht, da diese mit der Versuchsdauer  $t$  durch eine lineare Funktion verknüpft ist, während die Sulfatausbeute abnimmt. Bei einem Radius der NaCl-Körner von 0,025 mm u. einer Gaszus. von 8%  $\text{SO}_2$  u. 92%  $\text{O}_2$  beträgt die Ausbeute an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nach 220 Min. 77,2%, übereinstimmend mit dem analyt. festgestellten  $\text{SO}_4$ -Gehalt. Die Rk.-Geschwindigkeit beträgt unter den angegebenen Bedingungen  $7,28 \cdot 10^{-8}$  cm/sec. Anschließend wird die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von Temp. u. Gaszus. an Hand von Diagrammen untersucht. Die Temp.-Abhängigkeit läßt sich durch eine Exponentialfunktion wiedergeben. Bei gleichbleibender Temp. u. variiertes Gaszus. steigt die Rk.-Geschwindigkeit zunächst mit steigender  $\text{SO}_2$ -Konz. an, um dann wieder mit sinkender  $\text{O}_2$ -Konz. abzunehmen. Sie ist bei sehr kleinen  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Konz. linear abhängig von diesen. In größeren Konzentrationsbereichen benutzt man besser eine Gleichung, welche die Asymmetrie der Funktion berücksichtigt (s. HINSHELWOOD u. C. R. PRICHARD, J. chem. Soc. [London] 127. [1925.] 80). Neben der Best. der Gewichtsänderung wird auch (mit gut übereinstimmenden Ergebnissen) eine Analyse des Rk.-Gases durchgeführt u. sein  $\text{Cl}_2$ -Geh. nach Entfernen des  $\text{SO}_2$  als  $\text{SO}_3$  bestimmt. Abschließend gibt Vff. eine Ausbeuteberechnung für ruhende techn. Zylinderöfen, die zeigt, daß nur das erste Drittel des Ofens tatsächlich 100%ig. umgesetzt ist, während am Ofenende infolge der veränderten Gaszus. der Umsatz nur 70% beträgt. Für Rotieröfen treffen diese Berechnungen wahrscheinlich nicht zu. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 303—18. 18/1.) LINK. 225

Philip F. Grieger, *Die Geschwindigkeit der Chlorat-Bromid-Reaktion in saurer Lösung in Gegenwart von arseniger Säure. Arsensäure als Katalysator*. Zur Prüfung der von SKRABAL u. SCHREINER (C. 1935. II. 7) für die Rk.  $3\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{ClO}_3^- = 3\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{Cl}^-$  in Ggw. von Halogenid-(Bromid-)Ionen angegebenen Gleichung wird die Geschwindigkeit der genannten Rk. bei  $25^\circ$  u. hohen Ionenstärken titrimetr. gemessen. In Abwesen-



heit von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ist die Anfangsgeschwindigkeit gegeben durch  $k_1(\text{ClO}_3^-)(\text{Br}^-)(\text{H}^+)^2$  mit  $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-4}$  (Zeit in Min.). Die Rk. wird durch  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , nicht aber durch  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ - u.  $\text{AsO}_3^{3-}$ -Ionen katalysiert. Bei niedrigen  $\text{H}^+$ -Ionen- u.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Konz. kann die katalyt. Wrkg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  recht gut durch den Ausdruck  $k_2(\text{ClO}_3^-)(\text{Br}^-)(\text{H}^+)(\text{H}_3\text{AsO}_4)$  mit  $k_2 = 4,0 \cdot 10^{-3}$  dargestellt werden. Bei etwas höheren  $\text{H}^+$ - u.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Konz. ist die Geschwindigkeit bedeutend höher als sich aus der Summe der beiden  $k_1$ - u.  $k_2$ -Terme 4. Ordnung berechnen läßt. Die Abweichungen können durch Hinzufügen zweier weiterer Terme 5. Ordnung beschrieben werden, nämlich  $k_3(\text{ClO}_3^-)(\text{Br}^-)(\text{H}^+)^2(\text{H}_3\text{AsO}_4)$  u.  $k_4(\text{ClO}_3^-)(\text{Br}^-)(\text{H}^+)(\text{H}_3\text{AsO}_4)^2$  mit  $k_3 = 4,0 \cdot 10^{-3}$  u.  $k_4 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ . (J. Amer. chem. Soc. 70, 3045—49. Sept. 1948. Providence, R. I., Brown Univ., Metcalf Res. Labor.) REITZ 225

L. Farkas und F. S. Klein, *Über die Photochemie einiger Ionen in Lösung*. Die photochem. Zers. von Chlorat, Bromat, Jodat u. Hypobromit wurde bei Temp. zwischen 15 u. 38° im Licht eines Hg-Bogens vorgenommen u. durch Messung der Absorptionsspektren sowie nach maßanalyt. Verf. untersucht. Bromat-Zers.: Unter dem Einfl. der Bestrahlung verringert sich die  $\text{BrO}_3^-$ -Konz. von 0,2 auf 0,002 mol, während die Konz. des entstehenden  $\text{BrO}^-$  ein flaches Max. durchläuft u. die  $\text{Br}^-$ -Konz. stetig zunimmt. Demnach ist  $\text{BrO}^-$  ein Zwischen- u.  $\text{Br}^-$  ein Endprodukt. Das bei der Zers. entwickelte Gas besteht bis zu 99,5% aus  $\text{O}_2$  u. aus Spuren von  $\text{H}_2$ . —  $\text{BrO}_3^- + h\nu \rightarrow \text{BrO}^- + \text{O}_2$  (1) u.  $\text{BrO}^- + h\nu \rightarrow \text{Br}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2$  (2). Die Quantenausbeute (Qu) für (1) beträgt 0,19 bei 30°. Da die Qu. u. die Zers.-Geschwindigkeit (Z. G.) zwischen 13,5 u. 36° konstant bleiben, finden sekundäre Dunkelprozesse nicht statt. Verss. mit verschied. Filterlsgg. ergaben, daß die  $\text{BrO}_3^-$ -Zers. zu 65% durch Licht der Wellenlängen 2300—2600 Å verursacht wird. Es wurde der Einfl. von  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4^+$  u.  $\text{Ag}^+$  auf die  $\text{BrO}_3^-$ -Zers. untersucht. — Die Photozers. von alkal. Hypobromit-Lsg. erzeugt  $\text{O}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$  u.  $\text{Br}_2$ , wobei die  $\text{BrO}_3^-$ -Konz. ein flaches Max. durchläuft u. die Hypobromitkurve steil nach Null abfällt. — Die Primärprodd. der Chlorat- u. Jodatzers. entsprechen denen des Bromats. — Theorie: Die Bromatzers. führt zunächst zu Hypobromit u.  $\text{O}_2$ , worauf Hypobromit zu Bromat u. Bromid im Verhältnis 1:4 u. zu  $\text{O}_2$  zerfällt. Analoges gilt für Jodat u. Chlorat. — Vff. nehmen prim. einen Elektronenübergang an:  $\text{XO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$ . Der zugehörige Energieumsatz ist gegeben durch die Bandengrenze. Die Energie, die bei der Aufnahme des Elektrons durch die gerichtete Hydrathülle gewonnen wird, beträgt im Mittel 22,5 kcal/Mol. — Es wird versucht, auf ähnliche Weise die Bildungswärmen der hypothet. Zwischenprodd.  $\text{BrO}_3$  u.  $\text{JO}_3$  zu ermitteln. (J. chem. Physics 16, 886—93. Sept. 1948. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Physical Chemistry.) KNAUEL 226

Ss. Ss. Nowikow, A. M. Rubinstein und N. I. Schuilkin, *Über die Stabilität der katalytischen Eigenschaften und der Struktur platinierter Kohle bei thermischer Behandlung*. Vff. behandeln einen Katalysator aus 20% Pt auf akt. Kohle 639 Stdn. lang mit  $\text{H}_2$  bei 300° u. stellen dabei fest, daß die katalyt. Aktivität, gemessen an der Dehydrierung von Cyclohexan zu Bzl., u. die Struktur des Pt-Überzuges unverändert bleiben. Durch Auswertung von Röntgenogrammen, die von zu verschied. Zeiten entnommenen Proben des Katalysators erhalten wurden, wird gezeigt, daß die Größe der Elementarkristalle des Pt nur zu Beginn des Vers. etwas ansteigt u. dann weiterhin konstant bleibt. Die Tatsache, daß feindisperses Pt ohne Träger schon bei tiefer Temp. leicht rekristallisiert, im vorliegendem Fall dagegen das Pt keine Rekristallisation aufweist, führt die Vff. zur Schlußfolgerung, daß hier das Pt nicht auf der ganzen Kohloberfläche verteilt ist, sondern in den Poren in Form von Elementarkristallen so lokalisiert ist, daß die einzelnen Kristalle voneinander durch die Kohle vollständig isoliert sind, für die reagierenden Stoffe dagegen erreichbar bleiben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62, 345—48. 21/9. 1948. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER 227

A. L. Rotinjan, B. W. Drosdow und T. M. Kogan, *Die Kinetik der Austauschreaktion am Raney-Nickelkatalysatorpulver und die Art der Aktivität des Skelettkatalysators*. Vff. untersuchen die Kinetik der Cu-Zementation am RANEY-Nickelpulver aus Lsgg. mit ca. 1 g Cu/l bei 70° neben 200 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 20 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 5 g  $\text{NaCl}$  u. 40 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pro l Lösung. Am Nickelpulver, das durch schnelles Auslaugen der  $\text{NiAl}_3$ -Schmelze erhalten wurde, unterliegt die Kinetik der Zementation entweder vollständig dem Gesetz der monomolekularen Rk. oder zeigt zum Schluß des Rk.-Verlaufes den Einfl. der Verzögerung. An Ni-Pulvern, die vom anhaftenden  $\text{H}_2$  befreit sind, verläuft die Rk. entsprechend einer Gleichung, die in gleicher Weise die Geschwindigkeit der chem. Umsetzung u. die der Diffusion der Cu-Ionen durch die abgeschiedene Cu-Schicht berücksichtigt. Die Verlangsamung der Rk. durch die Diffusion ist um so größer, je

stärker sich das Ni-Pulver bei der Verbrennung von  $H_2$  erwärmt hat. Die Entfernung des  $H_2$  aus den Ni-Katalysator führt zur schnellen Bldg. eines zementierten Cu-Films mit großem Widerstand, was mit der Verringerung der akt. Oberfläche durch Vergrößerung des Reliefs u. der Bldg. von Oxydfilmen im Zusammenhang steht. Die Aktivität des Skelettkatalysators hängt mit der Anwesenheit der großen Menge von  $H_2$  zusammen, die die Oxydation von feinen Oberflächenreliefs verhindert. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 810—15. Aug. 1948. Staatl. Inst. der Nickel-, Kobalt- u. Zinnind.) v. FÜNER. 227

SS. S. Roginski, *Die Vergiftung der Katalysatoren durch Blockierung bei nicht korrelativer Aufnahme des Giftes*. Untersucht werden die Besonderheiten der Vergiftung von Katalysatoren durch Blockierung der Oberfläche, wenn zwischen der Aktivität des Katalysators u. den Orten der Aufnahme des Kontaktgiftes kein Zusammenhang besteht. Die Gewichtsisothermen für inhomogene Oberflächen sind nicht zu unterscheiden von den Isothermen für homogene Oberflächen. Für inhomogene Oberflächen werden aber charakterist. Konzentrationsisothermen der Vergiftung erhalten, die, je nach den verschied. Funktionen der Verteilung von Oberflächengebieten in Bezug auf die Adsorptionswärme des Giftes, verschied. verlaufen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 493—502. Sept./Okt. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER. 227

L. Apelbaum und M. Temkin, *Oxydation des Ammoniaks an Netzen aus Platin und Platin-Rhodium-Legierungen*. 1. Mitt. Die Oxydation des  $NH_3$  an Pt- u. Pt-Rh-Netzen wurde unter den Bedingungen der industriellen Produktion bei gewöhnlichem Druck untersucht. Die Geschwindigkeit der Luft- $NH_3$ -Mischung wurde von 10—4000 Liter/cm<sup>2</sup> Netz in der Stde. variiert, die Anzahl der Netze von 1—8. In Gegensatz zu der Vorstellung einer optimalen Kontaktzeit wurde gefunden, daß durch die Vergrößerung der Kontaktzeit über die erforderliche hinaus keine Verringerung der NO-Ausbeute eintritt. Bei derjenigen Netzzahl, die die nötige Kontaktzeit sicherstellt, verringert sich mit Vergrößerung der Lineargeschwindigkeit des Luft- $NH_3$ -Gemisches für Pt-Netze die NO-Ausbeute. Für Pt-Rh-Netze erhält man bei größeren Geschwindigkeiten des Gasgemisches größere NO-Ausbeuten als bei Pt-Netzen. An einem Netz beobachtet man bei großen Geschwindigkeiten in den abziehenden Gasen nicht reagiertes  $NH_3$  in großen Mengen. Vff. geben die experimentell gefundenen Zusammenhänge der Netzzahl, des  $NH_3$ -Geh. im Gas, der NO-Ausbeute bei verschied. Temp. u. Strömungsgeschwindigkeiten u. der Zus. des Endgases in mehreren Tabellen wieder. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 179—94. Febr. 1948. Moskau, Physikochem. Karpow-Inst., Labor. für chem. Kinetik.) HELMS. 227

L. Apelbaum und M. Temkin, *Oxydation des Ammoniaks an Netzen aus Platin und Platin-Rhodium-Legierungen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die Kinetik der Oxydation des  $NH_3$  an Pt- u. Pt-Rh-Kontakten unter ähnlichen Bedingungen wie die der industriellen Produktion durch die Diffusionsgeschwindigkeit des  $NH_3$  an das Netz bestimmt wird. Dies folgt aus der nahen Übereinstimmung der berechneten Diffusionsgeschwindigkeit u. der beobachteten Rk.-Geschwindigkeit, der Art der Wärmeverhältnisse im Netz, der prakt. Unabhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Temp. u. ihrer Abhängigkeit von der Lineargeschwindigkeit des Gasgemisches. Es wird eine Formel abgeleitet, die den Anteil des reagierenden  $NH_3$  in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit, den geometr. Ausmaßen der Netze u. ihrer Anzahl wiedergibt. Aus ihr errechnet man die nötige Kontaktzeit; diese hängt nicht vom  $NH_3$ -Geh. des Ausgangsgases ab. Die Änderung der Netztemp. u. des  $O_2$ -Geh. in der Gasmischung wirkt sich nur wenig auf die Menge des umgesetzten  $NH_3$  aus, wohl aber beeinflusst die Netztemp. u. das Verhältnis der  $O_2$ : $NH_3$ -Konz. wesentlich das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten der Hauptrk. der NO-Bldg. u. der Nebenrk., das heißt der Entstehung von  $N_2$ . Zwischen der Temp. des Pt-Netzes u. dem  $NH_3$ -Geh. der Mischung besteht zwischen 10—13%  $NH_3$  lineare Abhängigkeit bei einer Gasgeschwindigkeit von 2000 Liter/Stde. u. cm<sup>2</sup>. Zwischen dem 1. u. 8. Netz sind +30° Unterschied, wobei die Temp.-Kurve des 8. Netzes mit der theoret. errechenbaren übereinstimmt. Für dieselben  $NH_3$ -Geh. u. 560 Liter/Stde. u. cm<sup>2</sup> ist die Netztemp. für Pt höher als für Pt-Rh u. die letztere liegt höher als bei einem an  $O_2$  angereicherten Gemisch, das maximal 96% NO-Ausbeute des  $NH_3$  ergab. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 195—207. Febr. 1948. Moskau, Physikochem. Karpow-Inst., Labor. für chem. Kinetik.) HELMS. 227

## B. Anorganische Chemie.

**S. D. Radosavljević**, *Die Lösung von Cadmium in Salpetersäure*. Bei Einw. von verd. (2, 5, 10%ig.)  $\text{HNO}_3$  auf Cd in Ggw. von Pt u. von m-Phenylendiamin (zur Bindung von  $\text{HNO}_2$ ) unterhalb  $0^\circ$  wird keine Entw. von NO u. nur geringe Bldg. von  $\text{N}_2\text{O}$  (vermutlich aus  $\text{HNO}_2$  u.  $\text{NH}_2\text{OH}$ ) beobachtet. Die relativ großen Mengen an  $\text{NH}_2\text{OH}$  bei geringer Zunahme des  $\text{NH}_3$  stützen die Annahme, daß die Bldg. von  $\text{NH}_3$  nicht durch Red. von  $\text{NH}_2\text{OH}$ , sondern direkt erfolgt. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 83–89. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER. 243

**A. M. Lecco und S. D. Radosavljević**, *Über die Lösung von Zink in Salpetersäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen Zn u.  $\text{HNO}_3$  (2%ig. bei  $-1^\circ$ ; 5%ig. bei  $-4^\circ$ ; 10%ig. bei  $-8^\circ$ ) erfolgt bei Ggw. von m-Phenylendiamin ohne Bldg. von NO oder  $\text{N}_2\text{O}$ ; dagegen tritt  $\text{NH}_2\text{OH}$  in größerer Menge auf. Vff. nehmen an, daß die Bldg. von NO aus  $\text{HNO}_2$  durch deren Bindung mit m-Phenylendiamin unterbleibt, ebenso die zu  $\text{N}_2\text{O}$  führende Rk. zwischen  $\text{HNO}_2$  u.  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Die Verss. sind bzgl. der Bldg. von  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NH}_2\text{OH}$  nicht reproduzierbar; offenbar nimmt  $\text{H}_2$  auf Kosten der Bldg. von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NH}_2\text{OH}$  ab. Als Primärkk. wird die Rk.  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 = \text{ZnO} + \text{HNO}_2$  angenommen. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 90–95. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Chem.-techn. Inst.)

R. K. MÜLLER. 243

**Margot Goehring und H. Stamm**, *Einige neuere Ergebnisse der Schwefel-Chemie*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten der Vff. — mit Berücksichtigung der Literatur (93 Zitate) — über die Rk. der O-ärmsten Schwefelsauerstoffsäuren, die „vielleicht den Schlüssel zum Verständnis der gesamten Schwefel-Chemie“ bilden. So konnten Vff. die nicht isolierbaren Verb. *thioschweflige Säure* u. *Sulfoxylsäure* studieren, indem sie ihre organ. Derivv. verseiften u. die fortlaufend freizuerhaltenden Säuren mit zugesetzten Rk.-Partnern umsetzten. So entsteht aus *Dimethylthiosulfid* eine HJ oxydierende Lsg. von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ . In saurer Lsg. bildet sich  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$  u. als Folge-Rk.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , *Polythionsäuren* u. elementarer S. Umgekehrt zeigt unter Umständen  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$  die gleiche Reaktion. Ähnlich wie bei  $\text{S}_2(\text{OR})_2$  ist das Verh. von  $\text{S}_2(\text{NR}_2)_2$  u.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  gegen  $\text{SO}_2$ - u.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg., indem sich intermediär  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  bildet. Die Sulfoxylsäure  $\text{H}_2\text{SO}_2$  tritt in 2 Formen auf. Beim Verseifen von *Thioaminen* entsteht eine HJ oxydierende Lsg.; bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  entsteht hauptsächlich *Trithionat*, bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  *Pentathionsäure*. Die Konst. der Säure ist hier vermutlich  $\text{S}(\text{OH})_2$ . Bei der Freimachung der Säure aus Rongalit, der kräftig reduzierend wirkt, entsteht wahrscheinlich die Sulfin säure-Form, also  $\text{HO}-\text{S}=\text{O}$ . Das Kobaltsulfoxylat u.

H

das Na-Dithionit sind wahrscheinlich Sulfin säurederivv.; beim Rongalit führt das Röntgenemissionsspektr. zur entsprechenden Konst. eines Oxymethansulfin säurederivats. — Die Schwefelhalogenide reagieren zum Teil als Abkömmlinge der  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ; Nebenrkk. entstehen durch Abspaltung von Halogen. — Die Erkenntnisse über die Rk. der niederen Schwefelsauerstoffsäuren machen die Aufhellung komplizierterer Rk. möglich, so die der WACKENRODERSCHEN Umsetzung, den Übergang von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  in Polythionsäuren u. deren Zerfall. — Der Zusammenhang von Koordinationszahl u. Rk.-Vermögen wird erörtert. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 147–55. Juni 1948. Heidelberg u. Essen.)

V. DEGEN. 253

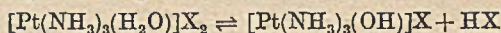
**Roland Kiessling**, *Ein Verfahren zur Herstellung von reinem Bor*. Zur Herst. von B, das im Gegensatz zum handelsüblichen Prod. mit 5–15% Verunreinigungen nur etwa 1% hiervon enthält, wird  $\text{BBr}_3$  mit  $\text{H}_2$  bei  $750\text{--}800^\circ$  im Quarzrohr reduziert. Es wird in einer App. mit 2 Rk.-Rohren aus durchscheinendem Vitreosil-Quarzglas mit je einem Kondensationsgefäß aus Pyrex gearbeitet; Pyrex-Verbindungsstücke, Dichtung durch Hg, keine Schliffe ( $\text{BBr}_3$  greift Hahnenfett an). Im 1. Rk.-Rohr, das durch einen über Cu bei  $500^\circ$  gereinigten u. durch Kieselgel u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten  $\text{H}_2$ -Strom sorgfältig getrocknet wird, stellt man durch Einw. von trockenem  $\text{Br}_2$  auf zu Pastillen gepreßtes, handelsübliches B bei  $700^\circ$  das  $\text{BBr}_3$  her u. kondensiert es im 1. Kondensationsgefäß mit NaCl-Eiskühlung; farblose bromfreie Fl., Kp. etwa  $90^\circ$ . Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist die Umsetzung beendet, die  $\text{Br}_2$ -Zuleitung wird unterbrochen u. restliches Br durch einen  $\text{H}_2$ -Strom ausgespült, der danach, mit den Dämpfen des nun nicht mehr gekühlten  $\text{BBr}_3$  beladen, durch das 2. Rk.-Rohr geschickt wird, wo er diese bei  $800^\circ$  reduziert. Unumgesetztes, im 2. Kondensationsgefäß gesammeltes  $\text{BBr}_3$  wird in den Prozeß zurückgeschickt. Das Verf. wird wiederholt; man arbeitet zweckmäßig mit Bromidportionen von  $5\text{--}10\text{ cm}^3$  ( $15\text{ g B}$  geben  $75\text{ cm}^3\text{ BBr}_3$ ); Aus-

beute 1—2 g B (80%, berechnet auf angewandtes  $\text{BBr}_3$ ) für einen 14std. Versuch. Das elementare B scheidet sich an der Wand des Rk.-Rohrs ab u. scheint die Red. zu katalysieren; die Ausbeutezahlen für verschied. Ausgangsmengen  $\text{BBr}_3$  u. für verschied. Rk.-Temp. sind in Tabellen gegeben. Bei 800° ist die Ausbeute am höchsten. Das mit heißem W. von Spuren  $\text{BBr}_3$  befreite u. getrocknete B ist ein gelb-braunes Pulver, das heftig unter Flammerscheinung mit konz.  $\text{HNO}_3$  reagiert; durchschnittlicher B-Geh. (Best. durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  1:1 u. Titrieren in Ggw. von Mannit) ist 98,9%. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Al u. Si (Mg wurde mit 8-Oxychinolin-Bromat nicht gefunden,  $\text{O}_2$  als Oxyd u.  $\text{H}_2$  je unter 0,1%); sie reichern sich bei der Herst. jeweils im 1. Anteil des  $\text{BBr}_3$  an u. können, wenn man diesen verwirft, auf 0,4% Al u. 0,1% Si gesenkt werden. (Acta chem. scand. 2. 707—12. 1948. Upsala, Univ., Chem. Inst.)

v. DECHEND. 258

Charles C. Templeton und John A. Peterson, *Fraktionieren von Lanthan- und Neodym-Nitrat durch Extraktion mit Lösungsmitteln*. Es wurden diskontinuierliche Extraktionen wss., zu 90% gesätt. Lsgg. von La- u. Nd-Nitratgemischen mit *n*-Hexylalkohol bei Zimmertemp. durchgeführt. Die Best. des Nd erfolgte spektrophotometrisch, die der Gesamt oxyde durch Glühen. Zwei einzelne Extraktionen ergaben einen Trennungsfaktor für  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  von 1,48 bzw. 1,55. Eine Extraktion in 3 Stufen, bei der das Alkohol-Vol. das 10fache der wss. Phase war u. zwischen den Extraktionen die wss. Phase bis nahe zur Sättigung eingedampft wurde, ergab einen Trennungsfaktor von 2,14 für 3 Stufen (ausgehend von 50,7%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  gelangte man zu 69%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). Zur Erzielung einer wirksamen Extraktion sind sehr konz. wss. Phasen erforderlich. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3967—68. Nov. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Dep. of Chem., u. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) v. DECHEND. 306

Herbert J. S. King, *Untersuchungen über Ammine*. 10. Mitt. *Triammine des zweiwertigen Platins*. (9. vgl. C. 1938. II. 3666.) Es gibt zwei Typen von Platino-Triamminen; das Gleichgewicht  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]\text{Y} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{XY}$  ist in wss. Lsg. bei dem einen Typ fast vollkommen nach links, bei dem anderen nach rechts verschoben, je nach der Natur von X. Erstere, darunter Chloro-, Bromo- u. Nitrotri-amminoplatinosalze lösen sich als solche in W., geben neutrale Lsgg. u. verhalten sich, wie aus Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht, als Salze einwertiger Kationen. Ihre Lsgg. geben — charakterist. für Acidotriamminlsgg. — rosa Chloroplatinite u. reagieren mit 1 Mol. Ammoniumpikrat zu Acidotriamminoplatinopikraten. Dagegen gehen die zum 2. Typ gehörigen Nitrat-, Sulfato- u. Pikratotriammine beim Lösen in W. in die Aquotriammine über, u. die Leitfähigkeitsmessungen lassen auf Anwesenheit von Salzen zweiwertiger Kationen schließen. Die Aquotriamminosalze existieren nur in Lsg., deren saure Rk. durch das Hydroxo-aquo-Gleichgewicht



verursacht ist (die aus der Lsg. abgeschiedenen festen Verb. sind die ursprünglichen Acidotriammine); sie geben eine grüne Chloroplatinatfällung u. reagieren mit 2 Moll. Pikrat zu Pikratotriamminoplatinopikrat. Beim Carbonato- bzw. Oxalatotriammin ist die Umwandlung in das Aquo-Salz nicht vollständig. Es werden Chlorotriamminoplatinchlorid u. -nitrat, Bromotriamminoplatinobromid, Nitrotri-amminoplatinonitrat u. die mit diesen gefällten Pikrate sowie Nitratotriamminoplatinonitrat, Pikratotriamminoplatinopikrat u. Sulfato-, Carbonato- bzw. Oxalatotriamminoplatin hergestellt u. beschrieben. — In dem aus Chlorotriamminoplatinchlorid u. Äthylendiamin hergestellten Äthylendiaminotriamminoplatinchlorid ist das Äthylendiamin nur an einer Stelle an das Pt-Atom gebunden, u. das Pt behält die Koordinationszahl 4. Wird 1 Mol.  $\text{NH}_3$  abgespalten, so besetzt das Äthylendiamin 2 Stellen im Komplex. Zweiwertiges Pt scheint also keine Tendenz zur Koordinationszahl 5 zu haben. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1912—16. Nov. London, N. J., Northern Polytechnic.)

v. DECHEND. 368

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. F. Barabanow, *Diopsid aus den Enskischen Eisenerzlagerstätten*. Mit den dortigen Mineralien ist eine eigenartige Form des Diopsid vergesellschaftet. Nach Form u. Habitus lassen sich drei Typen unterscheiden die hinsichtlich ihrer Flächen (Positionswinkel u. Häufigkeiten) beschrieben werden. Die erhaltenen Achsverhältnisse  $a:b:c = 1,0940:1:0,5894$ ,  $\beta = 74^\circ 18'$  liegen nahe bei den Werten aus GOLDSCHMIDT'S

Atlas der Kristallformen [1923] 17. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 665—68. 21/12. 1948.) SCHUBERT. 372

P. N. Tschirwinski, *Ein Fund von Quarz ohne Prismenflächen im Donez-Bassin*. (Kurzmitteilung.) Bericht über einen 1925 im Donezgebiet gemachten Fund von Quarzkristallen, die keine Prismenflächen aufweisen. Während derartige Kristalle bei gewöhnlichen Quarzen u. Quarzporphyren häufig sind, finden sie sich jedoch bei trigonalem, hydrothermalem Quarz nur selten. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 237. 1948.) LEUTWEIN. 372

James B. Thompson jr., *Die Bedeutung von Aluminium in den gesteinsbildenden Silicaten*. Al tritt in gesteinsbildenden Silicaten in oktaedr. u. tetraedr. Koordinaton auf. Mineralien mit tetraedr. angeordnetem Al, das strukturell dem Si ähnlich ist, sind typ. für magmat., therm. metamorphosierte u. hochgradig regionalmetamorphe Gesteine u. Prodd. von künstlichen Schmelzen. Mineralien mit oktaedr. angeordnetem Al, strukturell dem Mg ähnlich, sind typ. für Prodd. aus wss. Lsgg., Sedimentgesteinen, hydrothermale Lagerstätten u. schwach bis mittelstark regionalmetamorphosierte Gesteine (Stress-Mineralien). Bei den Kalialuminumsilicaten gibt es zuletzt stets ein tetraedr. angeordnetes Al-Ion für jedes vorhandene K-Ion. Das Gleiche gilt für die Na-Al-Silicate mit Ausnahme von Jadeit u. Glaukophan. (Amor. Mineralogist 33. 209. März/April 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) RÖSING. 378

N. Ju. Ikonnikowa, *Zur Morphologie des Brookits*. Das Ziel der Arbeit war eine Klärung des Einfl., den genet. Faktoren auf die morpholog. Eigg. des Brookits (I) ausüben. Am Beispiel des I läßt sich nachweisen, daß die physikal. Verschiedenheit der Wachstumspyramiden sich durch ungleichmäßige Absorption verschied. Beimengungen durch das Mineral erklären läßt. — Vf. bespricht die äußere Form des I-Kristalls, seine Begrenzungsflächen u. Gestalt u. vergleicht diese mit der theoret. Gestalt, das heißt mit der, die der Kristall annehmen müßte, wenn nur strukturelle Faktoren wirksam wären. Die beobachteten Unterschiede wurden durch genet. Faktoren bestimmt. Eine bes. Betrachtung widmet Vf. der Form der Wachstumspyramiden u. deren Änderung, die mit einer Änderung der Übersättigung der Lsg. u. der Absorption von Beimengungen durch den Kristall zusammenhängen. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 258—66. 1948.) LEUTWEIN. 378

C. J. Sullivan, *Erz und Granitisierung*. Die „Granitisierung“ kann nach Ansicht des Vf. betrachtet werden als eine annähernde Wiederherstellung des geochem. Gleichgewichts der ersten Abkühlungsperiode der Erdoberfläche, das gestört wurde durch das Empordringen großer Mengen vorherrschend bas. Magmen in die Sialschicht der Erde. Mit einer Granitisierungs-Hypothese wird versucht, die Änderung in der Zus. granit. Gesteine u. mit ihnen verbundener Erzlagerstätten im Verlauf geolog. Zeiten zu erklären, indem sie in Beziehung gesetzt wird zu voraufgegangener „vulkan.“ Tiefentätigkeit. Dies führt den Vf. zu einer möglichen Erklärung des Ursprungs einiger metallhaltiger Provinzen. Vf. weist auf die Bedeutung der Beziehung zwischen gewissen Typen von Batholithen, Kontaktmetasomatose u. Erzablagerung hin, stellt der magmat. Differentiation die „Granitisierung“ gegenüber u. unterscheidet so zwischen „volcanic“ u. „granitic“ rocks u. entsprechend unterschiedlich ausgebildeten Erzlagerstätten. (Econ. Geol. 43. 471—98. Sept./Okt. 1948.) NEELS. 378

D. Kreiter, *Gediegenes Silber in der Oxydationszone einer kiesigen Lagerstätte des Südurals*. Kennzeichnend für die kiesigen Lagerstätten des Urals ist eine zonale Struktur der Oxydationszone, die in ihrem oberen Teil aus verschied. Brauneisenerzen besteht, während ihr unterer Teil, „die untere Auslaugungszone“, häufig Au- u. Ag-haltig ist. Vf. beschreibt eine solche interessante Auslaugungszone u. das darin vorkommende Ag. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 237—39. 1948.) LEUTWEIN. 383

F. M. Chace, *Zinn-Silber-Gänge von Oruro, Bolivien*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949, I. 1342). Vf. beschreibt eingehend die Gangminerale: 1. Quarz-Pyrit-Kassiterit-Phase. 2. Silber-sulfosalz-Phase. 3. Oxydierte Erz-Phase; insgesamt werden etwa 50 Mineralien behandelt. Die einzelnen Phasen der Gesteinsumwandlung werden besprochen für Quarzlatit-Porphyr, „San José“ Breccie, „Oruro“-Formation. Vf. diskutiert ausführlich das Alter der Gesteine, die Herkunft der Erzlösungen u. die Tiefe der Erzbildung (600—900 m) sowie ihre Temp. (300—500°) u. Druckverhältnisse. (Econ. Geol. 43. 435—70. Sept./Okt. 1948.) NEELS. 384

M. M. Odinzow, *Zur Geologie der Kupfer- und Bleierzte im unteren Paläozoikum des Irkutsker Amphitheaters*. Die Ablagerungen des unteren Paläozoikums (Kambrium u.

Orvicium) des Irkutsker Amphitheaters enthalten interessante *Cu-Pb-Erze*, deren Geologie u. Genesis wenig erforscht sind. Nach einer in großen Zügen gegebenen Übersicht über die Stratigraphie dieser Sedimente beschreibt Vf. die darin vorkommenden Pb- u. Cu-Erze, bei denen es sich um Einsprenglinge von Bleiglanz u. Kupferkies handelt. Nach Ansicht des Vf. ist die Hauptmasse der Einsprenglinge von Sulfidmineralien des Pb u. Cu syngenet. mit dem umgebenden Gestein u. durch Sedimentation entstanden. Auffallend ist es, daß die Ablagerung der Erze sprunghaft erfolgt sein muß. Als auslösende Ursache kann eine starke Erhöhung der Erzkonz. im Bassin angenommen werden, die durch verringerten W.-Zufluß u. das Einbringen bedeutender Cu-Mengen verursacht ist. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 307—13. 1948.) LEUTWEIN. 384

E. Wm. Heinrich und W. R. Griffiths, *Die Korund-Lagerstätten bei Turret, Chaffee County, Colorado*. Die Korund-Lagerstätten bei Turret, Chaffee County, Colorado, sind seit etwa 1890 bekannt. Die am besten bekannten Vorkk. liegen bei der aufgelassenen Calumet-Eisen-Mine in einem geringmächtigen Horizont von Sillimanit- u. Graphit-führenden Schiefen aus dem Pennsylvanian, der an dem Kontakt zwischen Granat-führendem Marmor (metamorphosierter Leadville-Kalkstein) u. einem maf. Erstarrungsgestein liegt. Die Korund-Kristalle, einige erreichen einen Durchmesser von  $\frac{1}{4}$  in. weisen eine tiefblau Farbe auf. Einige enthalten bruchfreie Partien. In einer weniger gut bekannten Lagerstätte gleich südlich von Turret ist Korund eingesprengt in den zentralen Teil (eine Zone von 50 Fuß) eines Chloritgesteins, das in präkambr. Muskowit-Granat- u. Quarz-Biotitschiefern liegt. Eine große Menge dieses groben Chlorits kommt in Gängen vor u. scheint hydrothormaler Entstehung zu sein. Am südöstlichen Ende der Lagerstätte ist eine markante zonale Struktur entwickelt durch die Wechsellagerung von groben Chloritlagen mit solchen von Granat- u. Aktinolith-Gestein. Andere Mineralien sind Quarz, Plagioklas, Biotit, Anthophyllit, Högbonit, Spinell u. Magnetit. Es ist beachtenswert, daß an der ersten Lagerstätte Korund in dünnen Basalttafeln vorkommt, während an der zweiten die grünlich-blauen Kristalle in tonnenförmigen, spitzzulaufenden Prismen entwickelt sind. (Amer. Mineralogist 33. 199. März/April 1948. Univ. of Michigan und Univ. of Colorado.) RÖSING. 384

D. P. Sserdjutschenko, *Aluminat aus dem Domaniksediment des südlichen Timan*. (Kurzmitteilung.) Nach kurzer Charakteristik des an der Mündung des Flusses Domanik zu Tage tretenden *Domaniksedimentes* mit den fluvial-glazialen Sanden, Lehmen u. tonigen, bitumenhaltigen Kalksteinen gibt Vf. eine kurze Beschreibung der in der Kontaktzone der Gesteine vorkommenden *Aluminat*, deren Entstehung er einer Oxydation von Pyrit u. der Einw. der dabei gebildeten Schwefelsäure auf die Aluminiumsilikate der Tone zuschreibt. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 239—40. 1948.) LEUTWEIN. 385

K. de P. Watson und W. H. Mathews, *Teilweise verglaste Xenolithe im Pillow-Basalt*. Der Pillow-Basalt in der Tuya Range (nördl. Canada) enthält zahlreiche Xenolithe von Granit u. Quarzit. Feldspat u. Quarz der Graniteinschlüsse sind sehr stark zerbrochen u. in vollständig farbloses Glas mit dem Brechungsindex 1,495 übergegangen. Einige nur teilweise verglaste Feldspatkörner werden von Glasgängen durchsetzt, die ein extrem feines Netzwerk bilden. Die Ferrormagnesium-Mineralien sind meist vollständig in ein dunkelbraunes Glas umgewandelt mit Kristallneubildungen (Klinopyroxen u. schwarze opake Mineralien). Ein geringer Teil des Quarzes enthält Tridymit. Die Quarziteinschlüsse zeigen Teilverglasung (Bldg. von bas., schwach braunem Glas, Sanidin, Cordierit, Hypersthen u. Klinopyroxen). Ein Bruchstück in basalt. Agglomerat ist teilweise verglast u. enthält als neue Mineralien Klinopyroxen u. Anorthoklas. Die von dem basalt. Magma erreichte Temp. lag zwischen 900° u. 1075°. (Amer. Mineralogist 33. 210. März/April 1948. Vancouver, Canada, Univ., u. Victoria, Canada, British Columbia Dep. of Mines.) RÖSING. 385

D. A. Wital, *Rezente Kalk-Magnesitkonkretionen und Oolithe in den Seen der Kurlunda-Steppe*. Beschrieben werden Konkretionen aus dem Malinowo-See, der in der Trockensteppe des Altaivorlandes liegt. Die Zus. der Konkretionen u. Oolithe ist sehr verschiedenartig. Beteiligt sind: Karbonate, Baryt, Bauxit, Fe-Verbb., Mn-Oxyde, Silicate, Phosphate. Das Vork. der Konkretionen ist auf solche ufernahen Zonen des Seegrundes beschränkt, wo sodahaltiges Grundwasser austritt. Beim Zusammentreffen mit dem stark Ca- u. Mg-haltigen Flachwasser des Sees finden Rkk. statt, die am Seegrund zur Bldg. der Konkretionen führen. Die Oolithe bilden sich in unbewegtem oder schwach bewegtem Medium. Ganz allg. werden die Konkretionen als polymikte Sandsteine mit Calcit-Magnesit-Zement bezeichnet. Dolomit ist wenn überhaupt, dann nur in ganz geringer Menge anwesend. Im Vgl. zu den lockeren rezenten Sedimenten des Sees ist in den Konkretionen wesentlich mehr  $\text{CaCO}_3$  u. weniger  $\text{MgCO}_3$  enthalten.

Magnesit ist in Konkretionen u. Oolithen ungleichmäßig verteilt. (Бюллетень Московского Общества Испытателей Природы. Отдел Геологический [Bull. Soc. Naturalistes Moscou, Sect. géol.] 23. [N. S.] 53.) Nr. 2. 83—100, 1948.) PINKOW. 393

Donald E. White, *Gesteinsumwandlung, verbunden mit thermalen Quellen*. Hinweis auf die Bedeutung thermaler Quellen für die Gesteinsumwandlung. Es wird bes. hervorgehoben, welche Schlüsse aus diesen Beobachtungen für die Gesteinsumwandlung u. seine Beziehung zu erzführenden Lsgg. zu ziehen sind. In diesem Zusammenhang erwähnt Vf. die Unterss. über die Steamboat Springs, Nevada. (Amer. Mineralogist 33. 210—11. März/April 1948. Carson City, Nev.) RÖSING. 394

Hermann Jung, *Quellen und Quellsedimente der Saalfelder Feengrotten*. Nach kurzer Besprechung der petrograph. Verhältnisse im Saalfelder Feengrottengebiet, wobei bes. auf die Anreicherung der Spurenelemente in den dort anstehenden Alaunschiefern hingewiesen wird, beschäftigt sich der Vf. mit der Wasserzirkulation des Gebietes, der Entstehung der dort auftretenden Heilquellen u. der Bldg. der Ockerabsätze aus den Quellen. Der Einfl. der Potentialdifferenzen beim Kontakt der verschied. Schwermetallsulfide auf die Lösungserscheinungen u. des Ionenpotentials auf die Ausfällung wird bes. hervorgehoben. Zum Schluß bringt die Arbeit Angaben über die Gewinnung u. Aufbereitung des als Heilerde verwendeten Ockers u. über die biolog. Bedeutung der in den Heilquellen u. im Ocker auftretenden Elemente. (Pharmazie 3. 546—49. Dez. 1948.) HALER. 394

Claude Francis-Boeuf, *Verhalten der Schlickablagerungen von Flußmündungsgebieten gegenüber dem im umgebendem Milieu gelöstem Sauerstoff*. Schlickablagerungen in Mündungsgebieten von Flüssen sind dem Gezeitenwechsel unterworfen u. daher anderen physikal.-chem. Einfl. ausgesetzt als Sedimente im Meer. Sie setzen sich aus 3 Bestandteilen zusammen, einem organ.-anorgan., einem aus Mikroorganismen bestehendem u. dem in beiden als Zwischenmedium verteiltem Wasser. An der breton. Küste wurden Proben solcher Ablagerungen an 3 verschied. Punkten u. in 3 Tiefenlagen (0—20 cm) genommen u. für die Unterss. verwendet. Die Oberflächenschicht (0—2 cm) enthält in situ W., in dem 4 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/Liter gelöst sind. Im Labor. konnte nachgewiesen werden, daß diese Schicht sowohl O<sub>2</sub> erzeugt (photosynthet.) wie verbraucht (respirator.). In tieferen Schichten ist O<sub>2</sub> nicht mehr nachweisbar. Unter n. Verhältnissen reicht das O<sub>2</sub>-Absorptionspotential dieser Schicht aber nicht aus, den im W. gelösten O<sub>2</sub> zu verbrauchen. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 119—133. Mai 1948. Labor. de Géologie Sous-Marine.) FREE. 395

Kaare Münster Strøm, *Konzentration von Uran in schwarzen Schlämmen*. In den schwarzen kambr. Schiefen des Oslo-Distrikts ist Uran in erheblicher Menge angereichert (25—180 mg/ton.). Vf. untersucht, inwieweit in dem rezenten schwarzen Schlamm der Fjorde eine Urankonz. möglich ist. Der U-Geh. einiger Schlammproben wurde festgestellt, u. zwar mit Hilfe der Äther-Extraktionsmethode. Fundorte u. Tiefe sind dieselben, wie sie Vf. bereits angegeben hat (STRØM, Skr. Norske Vidensk.-Akad. Oslo I. 1936. 7). Zwischen der Entwässerung von Granitgebieten u. den schwarzen Schlämmen scheint eine bestimmte Beziehung zu existieren. Der Nd. beginnt wahrscheinlich mit der Bldg. von Sulfid an der Grenze zwischen dem oberen ventilierten brackischen W. u. dem Salzwasser der Tiefe mit einem H<sub>2</sub>S-Gehalt. Einige Einzelheiten sind in einer Tabelle zusammengefaßt. (Nature [London] 162. 922. 11/12. 1948. Oslo, Univ., Dep. of Limnology.) RÖSING. 395

—, *Die Messung des Gesamt ozonegehalts in der Stratosphäre*. Verss. sollten zeigen, ob der O<sub>3</sub>-Geh. in der Stratosphäre außer von der geograph. Breite, der Jahreszeit u. von bestimmten, bereits bekannten Luftverhältnissen auch vom jeweiligen Wetter abhängt. Sollte es der Fall sein, so könnte umgekehrt aus dem O<sub>3</sub>-Geh. auf bestimmte Wetterverhältnisse geschlossen werden. Die Best. des Gesamt-O<sub>3</sub>-Gehaltes in der Stratosphäre wurde in New Mexiko mit Hilfe von V.2-Raketen durchgeführt, in denen Photozellen, sensibilisiert für Wellenlängen unter 3400 Å, u. Lichtfilter, deren Durchlässigkeit zwischen 2900 u. 3100 Å begann u. mit wachsender Wellenlänge zunahm, eingebaut waren. O<sub>3</sub> absorbiert in diesem Bereich sehr stark u. bestimmt maßgebend die spektrale Energieverteilung der die Erde erreichenden Sonnenstrahlung. Die gemessenen O<sub>3</sub>-Mengen wurden als Schichtdicke einer O<sub>3</sub>-Wolke von t = 0° u. Normaldruck berechnet. Aus 8 Messungen ergaben sich die Extremwerte 0,19 u. 0,24 cm. Der Schwerpunkt liegt zwischen 0,20 u. 0,22 cm u. wird bevorzugt bei trop. Kontinentalluft erreicht, höhere Werte ergeben sich bei Vorhandensein polarer Luftmassen, die niedrigsten Werte bei trop. Meeresklima. Die bisher auch zu verschied. Jahreszeiten durchgeführten Verss. zeigten noch keine eindeutige Beziehung zwischen Wetter u. O<sub>3</sub>-Gehalt. (J. Franklin Inst. 245. 253—54. März 1948.) ROEDER. 396

## D. Organische Chemie.

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

A. A. Dobrinskaja, M. B. Neiman, L. N. Polkanowa und R. W. Protzenko, *Das Absorptionsspektrum von Furfurol in alkalischen und sauren Lösungen*. Da man an Lsgg. ungesätt. Aldehyde zwei verschied. polarograph. Wellen beobachten kann, je nachdem, ob die Lsg. sauer oder alkal. ist (vgl. z. B. KORSCHUNOW u. JERMOLAJEWA, C. 1948. II. 818), liegen diese Aldehyde offenbar in 2 Formen vor. Aus eingehend beschriebenen spektrograph. Unters. ergab sich, daß Furfurol bei  $p_H$  2–5 nur eine verwachsene Absorptionsbande im Gebiet 2600–2900 Å hat, bei  $p_H$  12,8 aber noch eine zweite bei 3300–3500 Å. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 549–52. 11/12. 1948. Gorki, Univ., Inst. für Chem.) KIRSCHSTEIN. D 118

K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, *Nitrosamin, Nitramin, Nitrourethan*. Es werden die teilweise unvollständigen Raman-Spektren von *Dimethyl-, Diäthyl- u. Di-n-propyl-nitrosamin*, von *Nitramid, Methylnitramin u. seinem Ammonium- u. Kaliumsalz, Dimethylnitramin, n-Propylnitramin, Nitrourethan u. Ammoniumsalz, nitrocarbaminsäurem Kalium u. aci-Phenylnitromethan-Na* mitgeteilt. In der Diskussion der Spektren wird bei den Nitrosaminen auf den teilweisen Bindungsausgleich infolge Mesomerie der beiden möglichen Grenzstrukturen geschlossen u. zu der Arbeit von BARREDO u. GOUBEAU (vgl. C. 1943. I. 2389) krit. Stellung genommen. Für die übrigen Körperklassen wird zur Behebung der Schwierigkeiten der Ausdeutung eine Modellrechnung durchgeführt. Es lassen sich, teilweise jedoch mit sehr starken Vorbehalten, einige Aussagen über Mesomerie u. Tautomerie machen, so daß beim Nitramid auch die  $NH_2$ -Gruppe an der Mesomerie stärker beteiligt ist. (Acta physica austriaca 1. 292–302. 1948. Graz, TH, Phys. Inst.) GOUBEAU. D 120

K. W. F. Kohlrausch und H. Schreiner, *Ramanspektroskopische Untersuchungen an Deuterium-, Chlor- und Bromverbindungen des Thiophens*. Durch Umsetzung von Thiophen mit Deuterioschwefelsäure wird Tetradeuterothiophen neben teilweise deuterierten Prodd. dargestellt. Von Thiophen wird das Raman-Spekt. mit großer Dispersión aufgenommen. Außerdem werden die Spektren mitgeteilt von *Tetradeuterothiophen*, den erhaltenen teilweise deuterierten Prodd. (Gemische von  $SC_4H_2D_2$ ,  $SC_4H_3D_3$  u.  $SC_4H_4D_4$ ), *Tetrachlor- u. Tetrabromthiophen* (unvollständig). Die Auswertung der Spektren erfolgt durch die Deutung des Spektrums von Thiophen selbst mit Hilfe von Schwingungsmodellen unter Diskussion der Mängel, durch Aussagen bei den Vierfach-Substitutionen mit spektralem Übergang u. durch die versuchsweise Analyse der Spektren der partiell deuterierten Thiophene. Die Isotopenaufspaltung infolge der Anwesenheit von 4%  $^{34}S$  im Thiophen, die Analyse der Spektren von  $SC_4X_4$  u. die teilweise mögliche Analyse der teilweise deuterierten Thiophene zeigt erstmalig

übereinstimmend, daß im Gegensatz zu den Erwartungen für die Dienstruktur (I) statt nur zwei Kettenfrequenzen im Bereich des Doppelbindungsgebietes deren drei auftreten. Dies wird erklärt durch die Beteiligung eines Elektronenpaares des S-Atoms an den Ringbindungen, was durch die Formeln II u. III sich ausdrücken läßt. (Acta physica austriaca 1. 373–83. April 1948. Graz, TH, Phys. Inst.)

GOUBEAU. D 120

Murray Halwer, *Die Lichtstreuung von Saccharoselösungen bei hohen Konzentrationen*. Es wurden die absol. Trübungen von reinen Saccharose-Lsgg. bis zu einer Konz. von 600 g/Liter bestimmt. Zunächst nimmt die Trübung mit steigender Konz. zu, erreicht bei 400 g/Liter ihr Maximum u. fällt dann. Die nach DEBYE (C. 1948. I. 658) aus dem osmot. Druck theoret. berechneten Werte zeigen dasselbe Verhalten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3985–86. Dez. 1948. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) W. BROSER. D 122

A. P. Wischnewski, *Über die Phosphoreszenz von Dicarbonsäuren bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs*. Die untersuchten Säuren [ $(COOH)_2$ ,  $COOH \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$  mit  $n = 1, 2, 4, 7, 8$ ] wurden mit einer Hg-Lampe bestrahlt, u. das Phosphoreszenzlicht wurde mit einem Photoelement gemessen. Dabei ergab sich eine streng exponentielle Abnahme der Intensität:  $I = I_0 \cdot e^{-\alpha t}$ . Der Dämpfungskoeff.  $\alpha$  nimmt für Säuren, deren C-Anzahl eine gerade Zahl ist, mit der Kettenlänge ab, für Säuren mit ungerader C-Anzahl zu. In Vorvers. zeigte sich, daß  $\alpha$  mit steigender Temp. zunimmt. Bern-

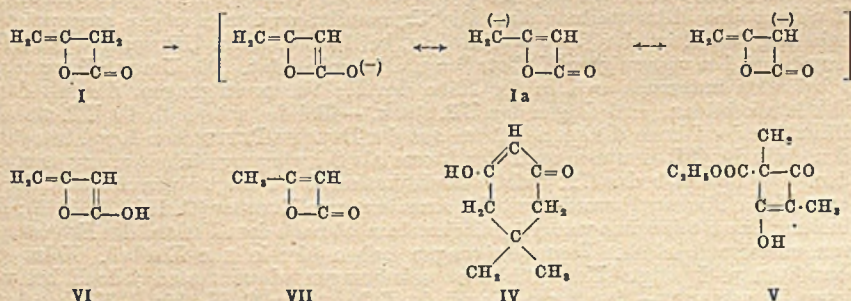


steinsäure zeichnete sich durch einen bes. großen Wert der Lichtsumme  $L_0 = I_0/\alpha$  aus (9352); Sebacinsäure hatte den zweitgrößten  $L_0$ -Wert (380), Oxalsäure den niedrigsten (12,5). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 503—06. 11/12. 1948. Gorki, Tschkalow-Inst. für Bauingenieure.)

KIRSCHSTEIN. D 125

Hilton A. Smith und W. Holmes King, *Die Konfiguration der isomeren 1.2- und 1.3-Dichlorpropene*. Die Dipolmomente von 1.2-Dichlorpropen, Kp. 76° (I) ( $\mu = 0,84$ ), 1.2-Dichlorpropen, Kp. 93° (II) ( $\mu = 2,20$ ),  $\alpha$ -1.3-Dichlorpropen, Kp. 104° (III) ( $\mu = 1,92$ ),  $\beta$ -1.3-Dichlorpropen, Kp. 112° (IV) ( $\mu = 1,73$ ) wurden in den Vff. gemessen. Nach den Ergebnissen besitzt I die trans- u. II die cis-Konfiguration. Bei III u. IV stimmen die Dipolmomente mit den Messungen der SHELL CHEMICAL CORPORATION vom 8. April 1947 überein, sie stehen im Gegensatz zu den Messungen von ORIANI u. SMYTH (C. 1949. I. 672). Vff. halten III für das cis-Isomere u. IV für das trans-Isomere. — Das kleine Dipolmoment von I kommt nach Ansicht der Vff. durch Einfl. von Resonanzstrukturen zustande, an denen die Methylgruppe beteiligt ist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3528. Okt. 1948. Knoxville, Tenn., Univ. of Tennessee.) KRESSE. D 132

Albert Wassermann, *Die Struktur von Diketen: Potentiometrische und Leitfähigkeitsmessungen*. Vf. hat potentiometr. mit der Glaselektrode die elektrolyt. Dissoziationskonstante K von Diketen (I) in wss. Aceton (77 Mol-% W.) bei 18° u. 0° sowie zum Vgl. die Dissoziationskonstanten von Acetessigsäure (II), Crotonsäuremethylester (III) u. der Enole IV u. V gemessen. Allein bei I sank das  $p_H$  der Lsg. während der Messungen, zeigte aber keine asymptot. Näherung an den  $p_H$ -Wert von II. Ebenso sinkt der Widerstand einer Lsg. von I in trockenem Aceton langsam; die spez. Leitfähigkeit von I, aus den Anfangswerten des Widerstandes bestimmt, liegt niedriger als bei IV. — Frisch dest. II läßt sich mit Alkali titrieren, es gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung. — Nach den Ergebnissen wandelt sich I bei Ggw. von W. nicht nur langsam in II, sondern



auch in polymere, unpolare Prodd. um, in wasserfreien Lösungsmm. scheinen sich andere Vorgänge abzuspielen. — Die Acidität von I rührt nicht von der sofortigen Bldg. von II her, was auch durch die verschied. Temp.-Abhängigkeit der K-Werte (Anstieg bei I u. IV, Abfall bei II) bewiesen wird. Falls die Dissoziation von I in der Abspaltung eines Protons von einer Methylgruppe bestehen würde, müßte der K-Wert von I vergleichbar mit dem von III sein, der beobachtete, 10<sup>5</sup>mal größere Wert ist aber auch durch die sonst bewiesene Erhöhung durch Ring-O-Atome im Mol. zu erklären. Vf. hält daher für I die angegebene Struktur am wahrscheinlichsten; das Ion zeigt dann Resonanz zwischen den Formen Ia, es kann in wasserhaltigen Lösungsmitteln zu VI u. VII umgewandelt oder polymerisiert werden. — I, aus Keten, das bei -80° kondensiert war, durch langsames Erwärmen auf +20° u. fraktionierte Dest. u. Kristallisation, F. -8 bis -7°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1323—28. Sept. London, Univ. Coll.) KRESSE. D 139

Richard H. Wilhelm und Donald W. Collier, *Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte im System Butadien-Styrol*. Vff. untersuchten das Syst. Butadien (I)-Styrol (II) bei I- bzw. II-reichen Lösungen. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den Forderungen der HILDEBRAND-SCATCHARD-Gleichung, die zur Berechnung der Gleichgewichte bei Temp. von -15 bis +180° C für den gesamten Mischungsbereich verwandt wurde. Theorie u. App. werden besprochen. Aus den Messungen werden Partialdrucke, Mischungswärmen, Aktivitätskoeffizienten, Kompressibilitätsfaktoren, Mol.-Voll. u. die Molenbruchverhältnisse des I in fl. u. Gasphase berechnet. (Ind. Engng. Chem. 40. 2350—53. Dez. 1948. Princeton, N. J., Univ.) GERHARD GÜNTHER. D 150

Mary Constance Loeffler und Walter J. Moore, *Dissoziationsdrucke von einigen organischen Hydraten*. Vff. haben nach der Meth. von SMITH u. MENZIES (J. Amer. chem. Soc. 32. [1910.] 1412) die Dissoziationsdrucke von *Kreatinhydrat* (I), *d-Galaktosemonohydrat* (II) u. *Dilutursäuretrihydrat* (III a) u. *monohydrat* (III b) gemessen. Die Ergebnisse sind in der Form  $^{10}\log P$  (mm Hg) =  $A - (B/T)$  dargestellt; die Konstanten sind bei I: A = 8,31, B = 2200 (30°–60°), II: A = 7,04, B = 1780 (40°–60°), III a: A = 10,40, B = 2880 (30°–50°), III b: A = 5,74, B = 1750 (40°–70°). Aus den Werten werden die Dissoziationswärmen  $\Delta H_{298}^0$ , die freien Energien  $\Delta F_{298}^0$  u. die Dissoziationsentropien  $\Delta S_{298}^0$  berechnet. Die  $\Delta H^0$ -Werte liegen niedriger als bei anorgan. Hydraten (<12 kcal). Vff. führen das auf das Vorliegen von H-Bindungen im Kristall des Hydrats zurück, die die Kristallenergie vergrößern. Der niedrige  $\Delta S^0$ -Wert von III b kann durch die Annahme einer ungeordneten Verteilung des W. im Kristall, wie in den Zeolithen, gedeutet werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3650–51. Nov. 1948. Washington, D. C., Catholic Univ. of America.) KRESSE, D 150

W. M. Mazee, *Einige Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen, die mehr als 20 C-Atome enthalten*. Vff. hat bei sorgfältig gereinigten aliph. n. u. verzweigten KW-stoffen (I) verschied. physikal. Eig. bestimmt. Es wurden gemessen: FF., Umwandlungspunkte (UP.), Schmelz- u. Umwandlungswärmen, spez. Wärmen, die D.<sup>70</sup> u. D.<sup>90</sup>, n<sub>D</sub><sup>70</sup> u. n<sub>D</sub><sup>90</sup>, aus denen die Mol.-Refr. berechnet wurden, die Dampfdrucke bei verschied. Drucken, die graph. aufgetragen u. zur Best. der Verdampfungswärmen benutzt wurden, u. die Viscositäten bei verschied. Temperaturen. Die Unters.-Methoden sind ausführlich beschrieben, die untersuchten I waren: *n-Heneikosan* (II), *n-Trikosan* (III), *n-Tetrakosan* (IV), *n-Oktakosan* (V), *n-Triakontan* (VI), *n-Hentriakontan* (VII), *n-Tetratriakontan* (VIII), *n-Pentatriakontan* (IX), *n-Hexatriakontan* (X), *n-Tetrakontan* (XI), *n-Tritetrakontan* (XII), *2-Methyltrikosan* (XIII), *2,2-Dimethyl-n-dokosan* (XIV), *13-Methylpentakosan* (XV), *10-Nonylnonadecan* (XVI), *22-Methyltritetrakontan* (XVII), *1-Cyclohexyloctadecan* (XVIII). Als allg. Regeln ergaben sich folgende: Die Schmelzwärmen sind bei den untersuchten n. I ungefähr gleich hoch, bei verzweigten I liegen sie niedriger, XVII nimmt eine Mittelstellung ein. Die Umwandlungswärmen zeigen ausgeprägtere Eigenheiten, bei II ist der Wert bes. niedrig, bei IV bes. hoch. UP. wurden bei XI u. XII sowie bei den verzweigten KW-stoffen nicht beobachtet. Die Umwandlungstemp. liegt bei allen untersuchten I in der Nähe des F.; Verunreinigungen, die mit den I Mischkristalle bilden, erniedrigen den UP. stark. — Bei der unterhalb des UP. stabilen Modifikation der I kann die spez. Wärme aus der DULONG-PEITZSCHS Regel berechnet werden, falls die CH<sub>2</sub>-Gruppen statt der Atome als Schwingungseinheiten angenommen werden. Die oberhalb des UP. stabile Modifikation der I zeigt einen Anstieg der c<sub>p</sub> bis zum F., in Übereinstimmung mit der Annahme von EUCKEN (C. 1939. I. 4883); Beeinflussung durch teilweises vorzeitiges Schmelzen ist nach dem Verlauf der Erhitzungskurven unwahrscheinlich. Verunreinigungen haben hier keinen Einfluß. Keine der untersuchten n. I zeigte Unterkühlungserscheinungen, diese traten jedoch bei verzweigten I stark auf. — Der Temp.-Koeff. der DD. ist von C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> bis C<sub>31</sub>H<sub>64</sub> konstant, bei XIV u. XVI liegt der Wert niedriger, die übrigen verzweigten I zeigten die gleichen Werte wie die n. I. Der Temp.-Koeff. der Brechungsindices fällt bei den untersuchten I mit wachsendem Mol.-Gew. (M) langsam ab, für die Mol.-Refr. kann die Formel  $MR = 0,33063 \cdot M + 1,6165$  aufgestellt werden, als Inkrement der CH<sub>2</sub>-Gruppe für die D-Linie ergibt sich daraus  $\Delta CH_2 = 4,629$ . — Der Temp.-Koeff. der Viscosität der n. I steigt mit wachsender Zahl der C-Atome stark. — Durch Röntgenanalyse wurden bei II u. IV die Längen der Kristallachsen a u. b bestimmt. Bei II zeigen die Werte außer dem scharfen Sprung am UP. einen Anstieg von a u. Abfall von b oberhalb dieser Temp., der Wert für  $^{100}/a \cdot b$  ist ein Maß für die D., das Verhältnis a/b hängt von der Kristallstruktur ab: II geht oberhalb des UP. langsam in eine hexagonale Struktur über, die aber wegen behinderter Rotation bis zum F. nicht verwirklicht werden kann. Bei V wurden 4 Modifikationen gefunden u. ihre Achsenlängen bestimmt: IV erstarrt in hexagonaler Form, geht dann bei Abkühlung in die monokline Form u. weiter in eine metastabile monokline oder in die triklone Form über. — II, C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>, F. 40,3–40,4°, UP. 32,8°, Kp.<sub>3</sub> 179,8°. — III, C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>, F. 47,3–47,4°, UP. 40,6°, Kp.<sub>3</sub> 199,5°. — IV, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, durch Zutropfen von Dodecylbromid auf eine Suspension von Na in sd. Toluol, F. 50,7–50,8°, UP. 47,0°, Kp.<sub>3</sub> 208,6°. — V, C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, analog wie IV aus Tetradecylbromid, F. 61,25–61,3°, UP. 54,2°, Kp.<sub>3</sub> 242,0°. — VI, C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, durch Elektrolyse von K-Palmitat, F. 65,8–65,95°, UP. 59,2°, Kp.<sub>3</sub> 258,5°. — VII, C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>, durch Erhitzen von Ca-Palmitat u. Red. des entstandenen Palmitons nach CLEMENSEN, F. 67,2–67,3°, UP. 61,8°, Kp.<sub>3</sub> 266,2°. — VIII, C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>, durch Elektrolyse von K-Stearat, F. 72,6–72,7°, Kp.<sub>3</sub> 285,4°. — IX, C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>, F. 74,4–74,5°, UP. 71,6°, Kp.<sub>3</sub> 292,3°. — X, C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>, F. 75,8 bis 75,85°, UP. 73,5°, Kp.<sub>3</sub> 298,4°. — XI, C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>, F. 81,35–81,45°. — XII, C<sub>43</sub>H<sub>88</sub>,

F. 85,25—85,35°, Kp.<sub>3</sub> 332,0°. — XIII, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, F. 37,6—37,65°, Kp.<sub>3</sub> 205,0°. — XIV, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, F. 34,8—34,95°, Kp.<sub>3</sub> 201,5°. — XV, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>, F. 28,85—28,95°, Kp.<sub>3</sub> 219,9°. — XVI, C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, F. —5 bis —6°, Kp.<sub>3</sub> 228,3°. — XVII, C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>, F. 66,6—66,7°. — XVIII, C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>, F. 41,5—41,6°, Kp.<sub>3</sub> 215,3°. (Recueil Trav. chim. Pays-Pas 67. 197—213. April 1948. Amsterdam, De Bataafsche Petroleum Maatschappij.) KRESSE. D 152

D. Ss. Konowalow, *Die Entzündungstemperatur der organischen Verbindungen bei atmosphärischem Druck*. Die Entzündungstemp. hängt von der chem. Zus. u. Struktur, sowie von der Differenz (D) zwischen der Entzündungs- u. Siedetemp. ab, die ihrerseits vom Mol.-Gew. abhängt. Stellt man die brennbaren Verbb. nach ihrer Entflammbarkeit zusammen, so erhält man folgende Reihe: Alkohole, ungesätt. aliph. oder gesätt. cycl. KW-stoffe, gesätt. aliph. KW-stoffe, Säuren, Ketone, arom. KW-stoffe, Phenole, Ester (am leichtesten entflammbar). (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1293—99. Dez. 1948.) A. GORDJENKO. D 157

Harry Svensson, *Präparative Elektrophorese und Ionophorese*. Zusammenfassender Überblick über die Methoden. (Advances Protein Chem. 4. 251—95. 1948. Upsala, Inst. für physikal. Chem. u. Biochem.) HELLMANN. D 168

A. A. Balandin und G. W. Issaguljanz, *Bestimmung der Adsorptionskoeffizienten nach der reaktionskinetischen Methode bei der Dehydrierung von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen*. Vff. bestimmen die relativen Adsorptionskoeff. (z) für die Rk.-Teilnehmer bei der Dehydrierung von hydroaromat. KW-stoffen im Gemisch mit den entsprechenden bei der Dehydrierung entstehenden arom. KW-stoffen u. H<sub>2</sub> in Ggw. von auf Asbest aufgetragenem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei verschied. Temp. nach der reaktionskinet. Methode. Untersucht wurde die Dehydrierung von Cyclohexan, Methyl- u. 1,3-Dimethyl-cyclohexan, Tetrahydronaphthalin u. 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, welche aus den entsprechenden arom. KW-stoffen durch Hydrierung mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni dargestellt wurden, im Gemisch mit den entsprechenden Rk.-Prodd. u. H<sub>2</sub>. Der relative Adsorptionskoeff. z wird nach der Formel  $z = a_r/a_1 = [(m_0/m) - 1] : [100/p] - 1$  berechnet; es bedeuten a<sub>r</sub> der absol. Adsorptionskoeff., wobei r die Nummer des Stoffes angibt: 1 der zu dehydrierende, 2 der nach der Dehydrierung resultierende KW-stoff, 3 der Wasserstoff; m bzw. m<sub>0</sub> die Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Entw. beim Vers. mit gegebenem Gemisch bzw. für den reinen KW-stoff u. p der %-Geh. des zu dehydrierenden KW-stoffs im Ausgangsgemisch. Es wurde gefunden, daß z prakt. von der Temp. unabhängig ist u. z. B. für das Gemisch Cyclohexan/Bzl. in einem Temp.-Intervall von 47° fast konstant bleibt. — Eine Tabelle enthält die Werte für  $z_2 = a_2/a_1$ ,  $z_3 = a_3/a_1$ ,  $\Delta F_{723}$  aus  $z_2 =$  freie Energie der Verdrängung des arom. KW-stoffs durch den entsprechenden hydroaromat. KW-stoff u.  $\Delta F_{723}$  aus  $z_3 =$  freie Energie der Verdrängung von Wasserstoff durch den hydroaromat. KW-stoff, sowie die Verhältniswerte für  $a_1/a_3$  u.  $a_2/a_3$ . Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, daß zwischen dem Wert der Adsorptionskoeff. u. der Struktur der Moll. eine gesetzmäßige Beziehung besteht. Aus den Werten für  $\Delta F$  ist zu entnehmen, daß in allen untersuchten Fällen die Ausgangs-KW-stoffe eine größere Verwandtschaft zu den katalyt. akt. Zentren zeigen als die Rk.-Prodd., wobei die F-Werte für die Einringssysteme sich von den Werten für die Zweiringsysteme stark unterscheiden; (Доклады Академии Наук. СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 139—42. 11/11. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER. D 176

M. J. Murray und W. S. Galloway, *Sterische Hinderung der Resonanz in 1-Methyl-2-isopropenylbenzol*. Im UV-Spektr. von 1-Methyl-4-isopropenylbenzol (I, Kp.<sub>18,5</sub> 83°) tritt ebenso wie bei Styrol eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu längeren Wellen u. eine starke Erhöhung des Extinktionskoeff. gegenüber den entsprechenden Werten beim Bzl. auf. Im Spektr. von 1-Methyl-2-isopropenylbenzol (II, Kp.<sub>760</sub> 172 bis 173°) sind diese Besonderheiten nicht vorhanden. Vff. deuten das durch die Annahme, daß in II die Doppelbindung der Isopropenylgruppe wegen ihrer o-Stellung zum Methyl nicht in einer Ebene mit dem Bzl.-Kern liegen u. daher nicht mit in Resonanz treten kann wie bei I. Unterstützt wird diese Annahme durch Vgl. der Infrarotspektren von I u. II. Sowohl Deformations- wie auch Streckschwingungsfrequenzen der olefin. Doppelbindung in II sind gegenüber den Werten bei I erhöht, nach früheren Unters. der Vff. (SAUNDERS, MURRAY u. CLEVELAND, C. 1942. I. 1994) ein Zeichen für ster. Hinderung der Resonanz. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3867—68. Nov. 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Comp.) KRESSE. D 182

William H. Beamer, *Untersuchung der Molekularstruktur der beiden Dimethylhydrazine durch Elektronenbeugung*. Durch Elektronenbeugungs-Verss. wurden die

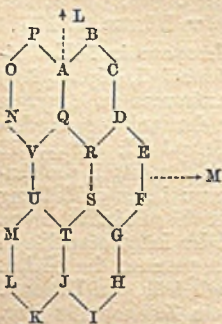
Strukturen von *symm. Dimethylhydrazin* (I) (Fl., Kp. 81–83°,  $n_D^{20}$  1,4277) u. *asymm. Dimethylhydrazin* (Fl., Kp. 62–64°,  $n_D^{20}$  1,4081, *Chlorhydrat* F. 82,0°) untersucht. Es wurden folgende Atomabstände u. Valenzwinkel gefunden: C–N = 1,74 ± 0,03 Å, N–N = 1,45 ± 0,03 Å, C–H = 1,09 Å (Annahme), N–H = 1,04 Å (Annahme), Winkel C–N–N = 110 ± 4°, Winkel C–N–C = 110 ± 4°. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein. Für I ist cis-Struktur unwahrscheinlich, doch können keine sicheren Angaben über die tatsächlichen ster. Verhältnisse gemacht werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2979–82. Sept. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.) K. FABER. D 182

Christian Wiegand und Erich Merkel, *Flüssige Kristalle und ebener Molekülbau*. Auf Grund einer Reihe aus der Literatur bekannter Beobachtungen kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß zusätzlich zu der von VORLÄNDER erhobenen Forderung, daß nur Moll. mit geradlinig-gestrecktem Bau zur Bldg. von fl. Kristallen befähigt sind, der ebene Bau von Moll. eine wesentliche Rolle spielt u. daß ferner die Flügelgruppen der Moll. einen bestimmenden Einfl. auf das Auftreten kristallin-fl. Phasen ausüben. Nicht vereinbar mit der Ansicht VORLÄNDERS ist z. B. das Auftreten kristallin-fl. Formen beim *Dianisalcyclopentanon*, bei dem die Achsen der beiden Anisalreste einen stumpfen Winkel bilden. Auch das *Acetylcholesterin*, von dem kristallin-fl. Formen bekannt sind, kann nicht als geradliniges Mol. aufgefaßt werden. (Z. Naturforsch. 3 b. 313–14. Sept./Okt. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Farbenfabriken Bayer.) GOTTFRIED. D 186

T. S. Patterson und Charles Buchanan, *Historische und andere Betrachtungen über die Kristallform von Natriumammonium-d- und -l-tartrat, Kalium-d- und -l-tartrat, Kaliumammonium-d- und -l-tartrat und Kaliumracemat. — Isomorphismus von Kalium- und Kaliumammoniumtartrat*. Es ist bekannt, daß Kalium-d-tartrat u. Kaliumammonium-d-tartrat, obwohl als isomorph angesehen, deutlich verschiedene Wachstumsformen zeigen. Es wurde nun untersucht, wie sich das Kaliumammoniumsalz verhält, wenn man es um einen Kern von Kalium-d-tartrat wachsen läßt u. umgekehrt. Im ersteren Falle entstehen Kristalle, die einen etwas anderen Habitus zeigen als die beiden Ausgangskristalle. Im zweiten Fall jedoch zwingt der Kern des Kaliumammonium-d-tartrates dem auskristallisierenden Kalium-d-tartrat seine Kristallform auf. (Annals Sci. 6. 76–77. 15/10. 1948. Glasgow, Univ.) GOTTFRIED. D 190

J. Garrido, *Anmerkung über die Kristallographie des Cantharidins, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>*. Gute Kristalle von Cantharidin wurden durch langsame Verdunstung einer acet. Lsg. erhalten. Die goniometr. Vermessung ergab rhomb. Symmetrie mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 0,88<sub>3</sub> : 1 : 0,53<sub>9</sub>. LAUE-, Dreh-, Kristall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben die Zelldimensionen a = 11,05 Å, b = 12,54 Å, c = 6,74 Å. In dieser Zelle sind bei einer D. von 1,41 vier Moll. enthalten; die Raumgruppe wurde bestimmt zu D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-P<sub>na</sub> (Acta crystallogr. [London] 1. 159. Juli 1948. Madrid, Inst. Nacional de Física y Química.) GOTTFRIED. D 195

J. G. White, *Die Kristallstruktur von 1.12-Benzperylen: Eine quantitative Röntgenuntersuchung*. 1.12-Benzperylen krist. in Form von monoklinen Prismen u. zeigt hauptsächlich die Flächen (001) u. (110). Die Elementarkörperdimensionen wurden bestimmt zu a = 11,72 ± 0,05 Å, b = 11,88 ± 0,05 Å, c = 9,89 ± 0,03 Å, β = 98,5° ± 0,2°. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist C<sub>2h</sub><sup>2</sup> – P<sub>21/a</sub>. Die Struktur wurde durch FOURIER-Synth. aufgeklärt. Bezeichnet man mit α, β u. γ die Winkel, die die Mol.-Achsen L, M u. die dazu senkrechte N mit den kristallograph. Achsen a, b u. c' (c' ⊥ zu a u. b) bilden, so erhält man die folgende Orientierung des Mol. im Kristall: α<sub>L</sub> = 79,7°, β<sub>L</sub> = 91,2°, γ<sub>L</sub> = 10,3°, α<sub>M</sub> = 58,6°, β<sub>M</sub> = 31,8°, γ<sub>M</sub> = 94,4°, α<sub>N</sub> = 147,4°, β<sub>N</sub> = 58,2°, γ<sub>N</sub> = 80,7°. Die Neigung des ebenen Mol. zur (010)-Ebene beträgt 58,2°. Für die einzelnen Atome des Mol. (Bezeichnung s. die nebenstehende Figur) ergaben sich die folgenden Koordinaten: Atom A:



x (in Å) = 1,832, y = –2,085, z = 3,300, B: 2,682, –1,051, 3,880, C: 3,071, –0,017, 3,105, D: 2,617, 0,034, 1,684, E: 2,999, 1,072, 0,883, F: 2,540, 1,102, –0,519, G: 1,695, 0,096, –1,136, H: 1,219, 0,107, –2,553, I: 0,380, –0,897, –3,134, J: –0,028, –1,961, –2,376, K: –0,870, –2,979, –2,963, L: –1,272, –4,036, –2,186, M: –0,812, –4,067, –0,786, N: 0,178, –4,129, 2,086, O: 0,586, –4,160, 3,486, P: 1,435, –3,133, 4,075, Q: 1,371, –2,060, 1,899, R: 1,756, –1,000, 1,073, S: 1,294, –0,970, –0,335, T: 0,430, –1,996, –0,974, U: 0,520, –3,075, 1,292, V: 0,520, –3,075, 1,292, Mol.-Zentrum: 0,907, –2,015, 0,462. Die gemessenen C–C-Abstände

liegen zwischen 1,38 u. 1,43 Å. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1398—1408. Sept. Glasgow, Univ.) GOTTFRIED. D 195

K. Wiechert, *Umlagerungen in flüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff*. Aromat. Ester zeigen, in wasserfreier  $H_2F_2$  gelöst, anomales Verhalten. Es erfolgt FRIESSCHE Umlagerung zu vorwiegend p-Oxyarylketonen. Eine Reihe derartiger Rkk. wird beschrieben u. ihr Mechanismus diskutiert. (Forsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderheft 6—7. Nov. 1948. Greifswald.) WERNER ALBRECHT. D 221

N. N. Lebedew, *Über den Mechanismus der katalytischen Wirkung von Aluminiumchlorid (Friedel-Craftssche Reaktion)*. 1. Mitt. Vf. führt calorimetr. Unterss. über die Lsg. von  $AlBr_3$  (I) in Alkylhalogeniden durch, um den Wärmeeffekt der Bldg. von Komplexverb. zu bestimmen. Für die Rk. von I mit Dichloräthan u. Chlf. wird die Rk.-Wärme zu +11,85 kcal/Mol u. +10,5 kcal/Mol I bestimmt, wobei als Bodenkörper das in Alkylchloriden unlösl.  $AlCl_3$  ausfällt. Ohne Bldg. von Bodenkörper verläuft die Auflösung von I in Dibromäthan, Bromoform, Methyljodid, Äthylbromid u. Äthyljodid, wobei die Lösungswärmen zu -2,7, -2,15, +0,3, +0,95 u. +1,85 kcal/Mol bestimmt wurden. Die Solvatationswärmen werden als Summen der Lösungs- u. Schmelzwärmen zu 0, +0,55, +3,0, +3,65 u. +4,55 berechnet u. diesen Werten die entsprechenden Dipolmomente der Alkylhalogenide von 0,99, 1,15, 1,6, 2,0 u. 1,9 gegenüberstellt. Die Parallelität der Werte für die Solvatationswärmen u. die Dipolmomente besteht für alle Fälle außer Äthyljodid. Diese Abweichung wird durch den Induktionseffekt erklärt. Auf Grund der erhaltenen thermochem. Messungen wird der Solvatationscharakter der  $AlCl_3$ -Komplexe angenommen u. für die Struktur des Komplexes die Formel  $[AlCl_2 \cdot nRX]^+ [AlCl_4]^-$  vorgeschlagen, die auch den Austausch der Halogene zwischen Al- u. Alkylhalogenid zu erklären erlaubt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1505—10. Dez. 1948. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) V. FÜNER. D 223

Georg Wittig, *Über die Autoxydation der Aldehyde und ihre Inhibierung*. Nach einem kurzen Überblick über das Gesamtgebiet der Autoxydation von Aldehyden wird die *Autoxydation des Benzaldehyds* u. ihre Inhibierung durch zugesetzte Fremdstoffe wie ungesätt. KW-stoffe usw. eingehend behandelt. Es handelt sich bei der Autoxydation des Benzaldehyds um eine Ketten-Rk., deren Glieder freie Radikale sind. Die Inhibierung durch Fremdstoffe ist darauf zurückzuführen, daß sich diese Stoffe in die Ketten-Rk. einschalten u. ihrerseits freie Radikale bilden, die nun konkurrierend mit den übrigen die Geschwindigkeit der  $O_2$ -Aufnahme des Gesamtsyst. bestimmen. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 169—73. Juli/August 1948. Tübingen, Univ., Chem. Inst.) K. FABER. D 225

L. L. Bircumshaw und Ivan Harris, *Die thermische Zersetzung von Bleioxalat*. Die nach der Gleichung  $3Pb(COO)_2 \rightarrow 2PbO + Pb + 2CO + 4CO_2$  verlaufende Zers. von feingepulvertem *Bleioxalat* (I) wurde bei 309°, 325°, 335° u. 350° kinet. verfolgt. Die Rk., die wahrscheinlich durch die festen Rk.-Prodd. katalysiert wird, gehorcht der Gleichung  $\ln x/(1 \times x) = kt + C$ , worin  $x$  die nach der Zeit  $t$  umgesetzte Menge I bedeutet. Die Aktivierungsenergie der Rk. beträgt etwa 36 kcal. Feines Pulvern des zu zersetzenden Materials verhindert eine Induktionsperiode u. hält die anfängliche Beschleunigungsperiode bis zur konst. Geschwindigkeitseinstellung klein. Die Verss. wurden in einem Pyrex-Glasrohr, das mit einem elektr. Ofen geheizt wurde, im Hochvakuum ausgeführt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1898—1902. Nov. Birmingham 15, Edgbaston, Univ., u. Exeter, Univ. Coll., Washington Singer Labor.) K. FABER. D 225

A. Ch. Bork und O. A. Markowa, *Abhängigkeit der relativen Adsorptionskoeffizienten von der Temperatur, der Größe und Art der Oberfläche des Katalysators*. Durch experimentelle Unterss. wird von Vf. gezeigt, daß der relative Adsorptions-Koeff. des W. bei der Dehydratisierung von A.-W.-Gemischen an  $Al_2O_3$  in dem Temp.-Intervall zwischen 329,3° u. 398,0° C von der Temp. unabhängig ist u. den Wert 0,65 hat; auch die Größe der katalyt. akt. Oberfläche des Katalysators beeinflusst nicht den relativen Adsorptionskoeffizienten. Bei der Dehydratisierung von A.-W.-Gemischen an  $ThO_2$  wird ein ebenso großer Wert von 0,66 für den Adsorptionskoeff. erhalten. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1381—84. Nov. 1948. Moskau, Bauinst., Lehrst. für Chem.) V. FÜNER. D 227

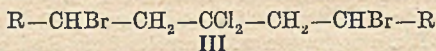
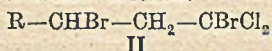
A. Ch. Bork, *Eigenschaften von katalytisch aktiven Oberflächen auf Grund der Kinetik von monomolekularen Reaktionen*. Vf. bespricht die Frage der Adsorptionseigg. von katalyt. akt. Oberflächen u. der kinet. Gleichartigkeit von Oberflächen bei der Unterss. der Kinetik von heterogenen Rkk. (vgl. vorst. Ref. u. frühere Arbeiten) u. zeigt, daß die monomol. Rkk. der Dehydrierung von A. an Cu-Katalysator u. Dimethylcyclohexan an Ni-Katalysator, sowie der Dehydratisierung von A. u. Isopropylalkohol an  $Al_2O_3$ ,

an kinet. gleichartigen Oberflächen verlaufen; als katalyt. akt. erscheint nur eine geringe Zahl von aktivsten Zentren gleicher Art, die gleiche Eigg. u. die gleiche unterste Grenze der Aktivierungsenergie aufweisen. Diese Zentren besitzen so stark dominierende katalyt. Wrkg. im Vgl. zu den anderen schlecht katalysierenden Zentren, daß die Wrkg. die gleiche ist, wie bei einer vollkommen gleichartigen Rk.-Oberfläche. Die Abhängigkeit oder Unabhängigkeit der relativen Adsorptions-Koeff. von der Katalysatorart ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ThO}_2$ ) wird durch gleichen oder verschied. Rk.-Mechanismus an den verschied. Kontakten erklärt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1385 bis 1389. Nov. 1948. Moskau, Bauinst., Lehrst. für Chem.) v. FÜNER. D 227

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

**L. Vargha**, *Mennige als selektives Oxydationsmittel*. Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) kann in wss. Essigsäure oder in organ. Lösungsm. in Ggw. von Eisessig als selektives Oxydationsmittel an Stelle von Bleitetraacetat verwendet werden. *1.2-Propylen, Mandelsäure, 1,3-; 2,4-Diäthylendensorbit, Glycerin, Sorbit, Mannit, Weinsäure, Lactose u. Saccharose* können so oxydiert werden, ohne daß sich  $\text{PbO}_2$  bildet. *Äthylenglykol,  $\alpha$ -Methylglucosid, Diaminoäthan u. Alanin* wurden nicht angegriffen, in wss. Lsg. trat Abscheidung von  $\text{PbO}_2$  u. Bldg. von  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  auf. (Nature [London] 162. 927—28. 11/12. 1948. Cluj-Kolozsvár, „Bolyai“, Ungar. Univ., Inst. für organ. Chem.) K. FABER. 450

**M. S. Kharasch, B. M. Kuderna und W. Urry**, *Reaktionen von Atomen und freien Radikalen in Lösung*. 15. Mitt. *Die Addition von Bromdichlormethan und Dibromdichlormethan an Olefine. Die Darstellung von 2-Alkenalen*. (14. vgl. C. 1949. II. 1080.) Die durch zerfallendes Acetylperoxyd angeregte Rk. von Bromdichlormethan mit  $\Delta^1$ -Olefinen führt nach folgendem Formelschema zu *1.1-Dichlor-3-bromalkanen* (I):  $\text{CHCl}_2\text{Br} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} + \text{CHCl}_2$ ;  $\text{CHCl}_2 + \text{R}-\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{RCH}-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ ;  $\text{CHCl}_2\text{Br} + \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$  (I). Dibromdichlormethan gibt analog mit  $\Delta^1$ -Olefinen *1.1-Dichlor-1.3-dibromalkane* (II), die ihrerseits mit weiterem Olefin zu Verb. der (nicht ganz gesicherten) Struktur III weiterreagieren können. Die Konst.-Aufklärung der erhaltenen Verb. durch Umsetzen mit Na-Alkoholat, wobei 2-Alkenale entstehen, bietet vor allem im Falle der Dibromdichloradditionsprodd. Schwierigkeiten durch Nebenreaktionen.



**Versuche** (Ausbeuten in Klammern): *Bromdichlormethan* (IV), aus Chlf. u. Bromoform in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  in einer Kreislaufapp., Fl., Kp.  $88^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4962 (87%). — *Dibromchlormethan*, neben vorst., Fl., Kp.<sub>120</sub>  $62^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5469 (11%). — *1.1-Dichlor-3-bromnonan*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{Br}$ , aus Octen-(1) u. IV bei  $90^\circ$  mit Acetylperoxyd (V), Fl., Kp.<sub>0,03</sub>  $65^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4842. — *Nonen-(2)-al*, aus vorst. durch Eintropfen in alkoh.  $\text{NaO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Lsg. u. 10std. Kochen, nach Verseifen mit 3%ig. wss. HCl Fl., Kp.<sub>0,2</sub>  $54-56^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4501. — *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. u. Misch-F. 124—125°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, F. u. Misch-F. 107—108°. — *1-Brom-3.3-dichlorpropylacetat*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ , aus IV u. Vinylacetat bei  $65^\circ$  mit V, Fl., Kp.<sub>0,2</sub>  $58-59^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4785. —  $\beta$ -*Chloracrylaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ , aus vorst. u. 2.4-Dinitrophenylhydrazin (VI) in alkoh. HCl, orange Nadeln aus A., F.  $162^\circ$ . —  $\beta$ -*Chloracrylsäure*, aus vorvorst. mit  $\text{AgO}$  in W. durch 6std. Schütteln u. anschließendes Stehenlassen in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , aus dem Ac.-Extrakt durch Sublimieren Nadeln, F.  $78-79^\circ$ . — *1.1-Dichlor-3-methyl-3-brombutan*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{Br}$ , aus Isobutylen u. IV in Ggw. von V im Autoklaven bei  $65^\circ$ , Öl, Kp.<sub>12</sub>  $71-73^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4950. —  $\beta$ -*Dimethylacrolein-2.4-dinitrophenylhydrazon*, aus vorst. durch Umsetzen mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , nachfolgende saure Verseifung u. Umsetzen mit VI, dunkelrote Kristalle, F. u. Misch-F. 178,5—179°. — *1.1-Dichlor-3-brombutan*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{Br}$ , aus Propylen u. IV in Ggw. von V im Autoklaven bei  $60^\circ$ , Öl, Kp.<sub>30</sub>  $75-76^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4912. — *Crtonaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, aus vorst. mit Na-Glykolat u. nachfolgende saure Verseifung u. Umsetzen mit VI, Kristalle aus Bzl.-Bzn., F. u. Misch-F.  $189^\circ$  (28%). — *1.1-Dichlor-1.3-dibrombutan*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , aus Dibromdichlormethan (VII), Kp.<sub>38</sub>  $63^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5509 u. Propylen in Ggw. von V im Autoklaven bei  $80^\circ$ , Öl, Kp.<sub>0,06</sub>  $36^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5369; wurde auch aus den Komponenten durch Belichten mit einer Hg-Dampflampe bei  $50^\circ$  erhalten. — *2.6-Dibrom-4.4-dichlorheptan*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , aus vorst. mit Propylen in Ggw. von V bei  $80^\circ$  unter Druck, Öl, Kp.<sub>0,15</sub>  $75-78^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5282. — *2.6-Dibrom-4.4-dichlordodecan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , aus vorvorst. u. Octen-(1) in Ggw. von V bei  $70-100^\circ$ , Öl durch Mol.-Dest. bei  $10^{-5}$  mm,  $n_D^{20}$  1,5120 (62%). — *1.1-Dichlor-1.3-dibrom-3-methylbutan*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , aus VII u. Isobutylen mit V bei  $50-90^\circ$  im Autoklaven, Öl, Kp.<sub>0,13</sub>  $53^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5385. — *2.6-Dibrom-4.4-dichlor-2.6-dimethylheptan*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , aus vorst. u. Isobutylen mit V bei  $65^\circ$  unter Druck, nach Mol.-Dest. Öl,

$n_D^{20}$  1,5342. — Verb.  $C_9H_{14}Cl_2$  oder  $C_9H_{14}ClBr$ , aus vorst. mit alkoh. KOH, Fl., Kp.<sub>23</sub> 87 bis 96°,  $n_D^{20}$  1,4821. — (J. org. Chemistry 13. 895—902. Nov. 1948. Chicago, Ill.)

K. FABER. 510

A. Byers und W. J. Hickinbottom, *Reaktionen ungesättigter Verbindungen*. 6. Mitt. Die Reaktion von  $\alpha$ -Diisobutylen mit organischen Persäuren. (5. vgl. C. 1949. II. 196.) 2.4.4-Trimethylpenten-(1) (I) liefert mit Perbenzoesäure in Chlf. in n. Rk. 1.2-Epoxy-2.4.4-trimethylpentan-(II). Bei der Oxydation mit Perameisensäure u. Peressigsäure entsteht außer II 2.4.4-Trimethylpentandiol-(1.2) (III), 2.5-Dimethyl-2.5-dineopentyl-1.4-dioxan (IV) u. in geringer Menge 2.2-Dimethylpentanon-(4) (V) u. 2.4.4-Trimethylpentanal (VI), neben einem hochsd. Anteil polymerisierter ungesätt. Alkohole. Peressigsäure liefert außerdem ein Prod., das aus 2.4.4-Trimethylpenten-(2)-ol-(1) (VII) u. 4.4-Dimethyl-2-oxymethylpenten-(1) (VIII) besteht u. zu 2.4.4-Trimethylpentanol-(1) (IX) hydriert werden kann. VIII konnte auch aus I mit  $SeO_2$  erhalten werden; VII entsteht aus 2.4.4-Trimethylpenten-(2) (X).

Versuche: I ( $\alpha$ -Diisobutylen),  $C_8H_{16}$ , Kp. 101,5°,  $n_D^{20}$  1,4089. — 2.4.4-Trimethylpentandiol-(1.2) (III),  $C_8H_{18}O_2$ , durch Oxydation von I mit tert.-Butylhydroperoxyd u.  $OsO_4$ , neben Formaldehyd, aus PAc. Prismen, F. 62—63°. — 2.2-Dimethylpentanon-(4) (V),  $C_7H_{14}O$ , durch Bleitetraacetatspaltung von III neben Formaldehyd, Kp. 124,1—124,5°,  $n_D^{20}$  1,4030; Semicarbazon,  $C_8H_{17}ON_3$ , F. 176°. — 2.4.4-Trimethylpentanal (VI) -dinitrophenylhydrazon,  $C_{14}H_{20}O_4N_4$ , aus III durch Erwärmen mit 50%ig. wss.-alkoh.  $H_2SO_4$  in Ggw. von 2.4-Dinitrophenylhydrazin, aus Essigsäure oder Essigester gelbe Nadeln, F. 143—144°. — 1.2-Epoxy-2.4.4-trimethylpentan (II),  $C_8H_{16}O$ , aus I mit Perbenzoesäure in Chlf. bei Zimmertemp. (mehrere Tage), nach dem Auswaschen der Benzoesäure als Öl mit schwach campherähnlichem Geruch, Kp.<sub>752</sub> 140—141°,  $n_D^{20}$  1,4157; liefert mit W. III vom F. 62—63° u. mit wss.-alkoh.  $H_2SO_4$  u. 2.4-Dinitrophenylhydrazin VI-Dinitrophenylhydrazon vom F. 143—144°. — II ebenfalls aus I mit Ameisensäure u.  $H_2O_2$  neben einem Rückstand, der nach der Hydrolyse mit sd. wss. A. in V,  $C_7H_{14}O$ , Kp. 120—125°,  $n_D^{20}$  1,4040, VI,  $C_8H_{16}O$ , Kp. 145—150° (Semicarbazon,  $C_8H_{19}ON_3$ , F. 119—120°), 2.2-Dimethylpentanol-(4),  $C_7H_{16}O$ , Kp. 130—140° (3.5-Dinitrobenzoat,  $C_{14}H_{18}O_6N_2$ , F. 96°) u. III getrennt werden kann. — 2.5-Dimethyl-2.5-dineopentyl-1.4-dioxan (IV),  $C_{16}H_{32}O_2$ , aus der Mutterlauge des III-Anteils, Kp.<sub>19</sub> 128°,  $n_D^{20}$  1,4412; liefert mit 50%ig. wss.-alkoh.  $H_2SO_4$  VI. Mit steigender Temp. wächst die Ausbeute an IV, V u. VI bei abnehmender Ausbeute an III. — Die Umsetzung von I mit Peressigsäure (hergestellt aus 30%ig.  $H_2O_2$ , Essigsäureanhydrid u.  $H_2SO_4$  u. anschließendes Neutralisieren mit Na-Acetat) bei 25° liefert 3 Fraktionen: III, aus der Fraktion vom Kp.<sub>25</sub> 110—127°. II, Kp. 139,5—141,5°,  $n_D^{20}$  1,4152. — 4.4-Dimethyl-2-oxymethylpenten-(1) (VIII),  $C_8H_{16}O$ , aus einer Fraktion vom Kp. 175—200°, durch Hydrolyse mit wss.-alkoh. Alkali, Kp. 170—185°,  $n_D^{20}$  1,4333—1,4347; 3.5-Dinitrobenzoat,  $C_{15}H_{18}O_6N_2$ , aus PAc., F. 74—75°. — 2.4.4-Trimethylpenten-(2)-ol-(1) (VII),  $C_8H_{16}O$ , als Nebenprod.; 3.5-Dinitrobenzoat,  $C_{15}H_{18}O_6N_2$ , F. 51°. IV aus der Fraktion Kp.<sub>25</sub> <127°, Kp.<sub>33</sub> 138—140°,  $n_D^{19}$  1,4417.  $C_{16}H_{32}O_2$ , als höher sd. Anteil, Kp.<sub>27</sub> 170—175°,  $n_D^{20}$  1,4480. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1328—31. Sept. Birmingham, Univ., Dep. of Chemical Engng.)

GOLD. 520

W. J. Hickinbottom, *Reaktionen ungesättigter Verbindungen*. 7. Mitt. Der Mechanismus der Bildung ungesättigter Alkohole aus Olefinen durch die Einwirkung organischer Persäuren. (6. vgl. vorst. Ref.) 2.4.4-Trimethylpenten-(2) ( $\beta$ -Diisobutylen) (I) liefert mit Peressigsäure in Essigsäureanhydrid 2.4.4-Trimethylpentandiol-(2.3) (II) neben beträchtlichen Mengen 2.4.4-Trimethylpenten-(1)-ol-(3) (III). Mit Perameisensäure entsteht im wesentlichen II neben 2.2.5.5-Tetramethyl-3.6-di-tert.-butyl-1.4-dioxan (IV). Für den Bldg.-Mechanismus der genannten Verbb. kann angenommen werden, daß prim. 2.3-Epoxy-2.4.4-trimethylpentan (V) gebildet wird. V zeigt nämlich beim Behandeln mit Eisessig (+ konz.  $H_2SO_4$ ) oder mit überschüssiger verd.  $H_2SO_4$  ein anomales Verh.; es liefert II neben III, IV u. geringen Mengen 2.2.3.3-Tetramethylbutanal (VI). 1.2-Epoxy-2.4.4-trimethylpentan (VII) liefert unter diesen Bedingungen dieselben Prodd., wie sie aus 2.4.4-Trimethylpenten-(1) (VIII) mit Perameisensäure oder Peressigsäure erhalten werden. In beiden Fällen werden durch eine Erhöhung der Temp. die Ausbeuten der Dioxanderivv. u. der Aldehyde gesteigert (vgl. auch vorst. Ref.). Die Bldg. von III-Acetat konnte auch bei der therm. Zers. des Diacetats von II beobachtet werden. — Die Einw. von  $SeO_2$  auf VIII liefert 4.4-Dimethyl-2-oxymethylpenten-(1) (IX), der mit dem aus VIII mit Peressigsäure erhaltenen Olefinalkohol ident. ist; aus I entsteht dagegen 2.4.4-Trimethylpenten-(2)-ol-(1) (X).

Versuche: Die Einw. einer Spur konz.  $H_2SO_4$  auf eine Lsg. von V ( $n_D^{20}$  1,4093) in Eisessig liefert in exothermer Rk. (60°) ein Rk.-Prod., das in 3 Fraktionen getrennt werden kann: Aus der Fraktion vom Kp.<sub>26</sub> <100° III,  $C_8H_{16}O$ , Kp. 153—154°,  $n_D^{20}$

1,4376, *p*-Nitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, F. 77–78° u. VI, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, F. 212°. Aus den Fraktionen vom Kp.<sub>22</sub> 112–117° u. Kp.<sub>22</sub> 128–130° durch Hydrolyse mit verd. Alkalien II, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 65–66° u. IV, C<sub>10</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>; IV liefert mit wss.-alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (aus CCl<sub>4</sub>, A. oder Essigsäure gelbe Nadeln) vom F. 142–143°. VI, Semicarbazon, F. 212°. III, Kp. 152–153°, n<sub>D</sub><sup>17,5</sup> 1,4392; 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 120–121° u. II, F. 65–66°, gleichfalls aus V mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 2,4,4-Trimethylpentanal, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4186, (Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>), analog aus VIII mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, neben 2,5-Dimethyl-3,6-dineopentyl-1,4-dioxan, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>31</sub> 137°, n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,4424 (vgl. auch vorst. Ref.). — IX-Acetal, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus VIII mit SeO<sub>2</sub> in warmem Essigsäureanhydrid, Kp. 189–192°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4327. IX, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, Kp. 170–174°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4292; *p*-Nitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, F. 44–45°. X-Acetal, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, analog aus I, Kp. 190,5–191°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4344. X, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, durch Verseifen des Vorst. neben einer niedriger sd. Fraktion vom Kp. 172–177,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4448–1,4458, Kp. 177,5–178,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4459; *p*-Nitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, F. 55–56°; 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 80°. — 2,4,4-Trimethylpentandiol-(1,2)-diacetal, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, durch Acetylieren des entsprechenden Glykols, neben wenig eines ungesätt. Acetats vom Kp. 180–195°, Kp.<sub>30</sub> 130–134°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4330. Liefert bei wiederholter Dest. unter Atmosphärendruck Essigsäure u. eine Mischung isomerer 2,4,4-Trimethylpentenole vom Kp. 173–178°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4370–1,4380; IX in geringer Menge bei der Hydrolyse; 2,4,4-Trimethylpentanol-(1) C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, durch Hydrieren des Rückstandes in A. mit PtO<sub>2</sub>, Kp. 170–171°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4260; 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 72–73°. — II-Diacetal, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, analog, Kp.<sub>30</sub> 126–128°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4318, neben III-Acetal, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 174–176°, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,4220. III, Kp. 153°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4390; 3,5-Dinitrobenzoat, F. 121°. (J. chem. Soc. London 1948. 1331–33. Sept.)

GOLD. 520

A. Byers und W. J. Hickinbottom, *Reaktionen ungesättigter Verbindungen*. 8. Mitt. *Der Verlauf der Oxydation von Diisobutylen mit Chromsäure*. (7. vgl. vorst. Ref.) 2,4,4-Trimethylpenten-(1) ( $\alpha$ -Diisobutylen) (I) liefert bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Essigsäureanhydrid 1,2-Epoxy-2,4,4-trimethylpentan (II), neben geringeren Mengen 2,2-Dimethylpentanon-(4) (III), 2,4,4-Trimethylpentanal (IV) u. 2,4,4-Trimethylpentandiol-(1,2) (V) (vgl. auch WHITMORE u. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1397). Ähnliche Ergebnisse werden mit techn. Diisobutylen erhalten. Auch bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann die prim. Bldg. von Epoxyden angenommen werden; ihr Verh. gegen wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist im vorst. Ref. näher untersucht worden. Die Bldg. der dabei aus I entstehenden  $\alpha,\gamma,\gamma$ -Trimethyl-*n*-valeriansäure (VI) kann somit durch die Oxydation des intermediär auftretenden IV erklärt werden. Das dem 2,4,4-Trimethylpenten-(2) ( $\beta$ -Diisobutylen) (VII) entstammende 2,3-Epoxy-2,4,4-trimethylpentan (VIII) liefert analog  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetramethylbuttersäure (IX) über 2,2,3,3-Tetramethylbutanal (X) u. Trimethylacetaldehyd (XI) durch oxydative Spaltung von 2,4,4-Trimethylpentandiol-(2,3) (XII).

Versuche: Die Oxydation von I mit CrO<sub>3</sub> in Essigsäureanhydrid unter-Kühlen mit Eiskochsalz, Zers. mit W. u. Waschen des Rk. Prod. mit wss. Soda liefert nach dem Entfernen von unverändertem I 2 Fraktionen: II, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, Kp. 137–142°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> 1,4145 bis 1,4156; liefert mit sd. wss. A. V, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>25</sub> 108–120°, aus PAe. F. 62–63°, neben wenig III, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, Kp. 120–135°, Semicarbazon, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, F. 174–176° u. IV, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, Kp. 145–160°, Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 116–117°. V, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus dem höher sd. Anteil des Oxydationsprod., nach der Hydrolyse mit wss.-alkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kp.<sub>25</sub> 110–115°, F. 62–63°. — Die analoge Oxydation eines im wesentlichen aus I u. einer geringen Menge VII bestehenden techn. Diisobutylens vom Kp. 100–102°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4081–1,4092, ergab ebenfalls 2 Fraktionen: XI, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O, Semicarbazon, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, F. 185–186°. Aus der 2. Fraktion konnten nach dem Behandeln mit sd. wss. A. folgende Verbb. durch Dest. isoliert werden: III, Semicarbazon, F. 175–176°, ein nicht näher untersuchter Aldehyd, 2,4,4-Trimethylpenten-(1)-ol-(3), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 118°, V, F. 62–63° u. XII, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus PAe. F. 65°. — VI, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch Oxydation eines Gemisches von 20% VII u. 80% I vom Kp. 101–102° mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25–40° (mehrere Tage) u. anschließender W.-Dampfdest., F. 200 bis 215°, neben III u. Aceton; Äthylester, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>745</sub> 178,4–178,5°. *tert*-Butyl-essigsäure (?), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, als Nebenprod., Kp. 175–185°; *p*-Toluidid, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON, F. 133 bis 134°. IX, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, ebenfalls als Nebenprod., aus Essigester F. 194–195°; sublimiert bei 100°. III, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, durch Oxydation von V mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, F. 123–126°; Semicarbazon, F. 176°. (J. chem. Soc. London 1948. 1334–37. Sept.) GOLD. 520

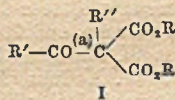
K. B. Kellog und George H. Cady, *Trifluormethylhypofluorit*. Durch Einw. von Fluor auf Methylalkohol oder CO in Ggw. von Ag<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bei 160–180° kann Trifluormethylhypofluorit CF<sub>3</sub>OF in 50 bzw. 70%ig. Ausbeute dargestellt werden, Kp. –95°, als Fl. strohfarben, starkes Oxydationsmittel, bei 450° stabil, Verdampfungswärme



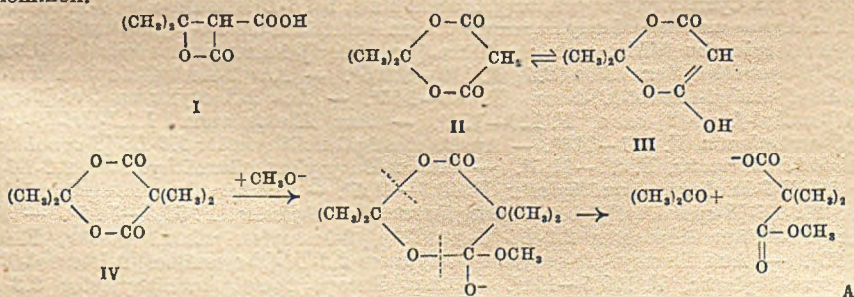
3710 cal/Mol. Als Nebenprodd. entstehen F<sub>2</sub>O u. CF<sub>4</sub> sowie COF<sub>2</sub>. Die Trennung von letzterem erfolgt durch Stehenlassen über W., Verflüssigung u. Destillation. CF<sub>3</sub>OF macht Br u. J aus Lsgg. ihrer Salze frei, bei 150° auch Cl aus festem NaCl. Die Einw. auf NaOH erfolgt nach der Gleichung: 2 CF<sub>3</sub>OF + 12 OH<sup>-</sup> → O<sub>2</sub> + 2 CO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 8 F<sup>-</sup> + 6 H<sub>2</sub>O. (Über Einzelheiten der App. vgl. Original.) (Amer. chem. Soc. 70. 3986 bis 90. Dez. 1948. Washington, Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engng.) HENKEL, 590

H. R. Ing, Herstellung von 2,3-Dimercaptopropanol aus 2,3-Dichlorpropanol. 2,3-Dimercaptopropanol (British Antilewisite „BAL“) (I) kann aus 2,3-Dichlorpropanol (II) in 50–60%ig. Ausbeute gewonnen werden. — II entsteht bei der Anlagerung von Cl<sub>2</sub> an Allylalkohol. Am besten eignet sich dafür konz. HCl als Lösungsm.; hierbei werden Ausbeuten bis zu 71% erhalten. — Aus Benzoesäureallylester u. Cl<sub>2</sub> Benzoesäuredichlorpropylester in 84%ig. Ausbeute. Die Verseifung des Esters verläuft ebenso wie die direkte Umwandlung in I, bei der als Nebenprod. Trimercaptopropan entsteht, unbefriedigend. — Essigsäuredichlorpropylester läßt sich zwar leicht verseifen, entsteht aber seinerseits aus Essigsäureallylester u. Cl<sub>2</sub> nur in mäßiger Ausbeute. — Eine bei 0° mit H<sub>2</sub>S gesätt. Lsg. von 34 g Na in 400 cm<sup>3</sup> Methanol wird mit 34g II in Druckflaschen 6 Stdn. auf 70–80° erwärmt, die Mischung mit HCl angesäuert, eingengt, das sich ausscheidende Öl in Chlf. aufgenommen u. fraktioniert. 16,2 g I (93%ig). — Aus symm. Dichlorisopropanol in analoger Weise Dimercaptoisopropanol. — Aus dem gemischten Dichlorhydrin, das aus HOCl u. Allylchlorid gewonnen wird (Kp. 175–183°), ein gemischtes Dimercaptopropanol. — Mit NH<sub>4</sub>SH geringere Ausbeuten. — Tabellen mit weiteren Vers.-Ergebnissen. (J. chem. Soc. London 1948. 1393–95. Sept. Oxford, Dep. of Pharmacology.) DONLE, 600

R. E. Bowman, Eine neue Ketonsynthese. Substituierte Malonsäureester vom Typ I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) können (außer im Falle R'' = H) nicht in Ketone vom Typ R'·CO·CH<sub>2</sub>·R' übergeführt werden, da unter den Bedingungen der Ketonspaltung auch die Bindung (a) in Mitleidenschaft gezogen wird. Dagegen gelingt die Darst. derartiger Ketone in 70–90%ig. Ausbeute, wenn man entsprechende Malonsäurebenzylester (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>) in Ggw. von Pd-Tierkohle bei Zimmertemp. hydriert u. die dabei gebildeten Ketosäuren (I, R = H) durch Erwärmen auf 50–70° der CO<sub>2</sub>-Abspaltung unterwirft. Durch Variieren des Substituenten R'' kann man zu Diketonen, Ketosäuren u. anderen Ketoverbb. gelangen. (Experimentelle Einzelheiten fehlen.) (Nature [London] 162. 111. 17/7. 1948. London, Birkbeck Coll.) HENKEL, 710



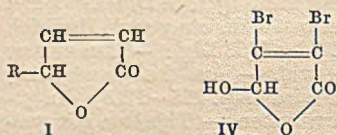
David Davidson und Sidney A. Bernhard, Die Struktur der von Meldrum angenommenen β-Lactonsäure. Es konnte gezeigt werden, daß es sich bei dem von Meldrum (J. chem. Soc. [London] 93. [1908.] 598) aus Malonsäure u. Aceton erhaltenen Prod. nicht um eine Lactonsäure der Konst. I handelt, sondern um den Isopropylidenmalonester, 2,2-Dimethyl-4,6-diketodioxan-(1,3) (II). Die Konst. ergab sich aus den Eigg. des Kondensationsprod. bei der Hydrolyse, Alkoholyse, Anilinolyse u. Pyrolyse. Der schwachsaure Charakter (pK<sub>a</sub> 5,1) kann auf ein Gleichgewicht mit der Enolform III zurückgeführt werden; das strukturell ähnliche Menthon hat einen pK<sub>a</sub>-Wert von 5,2 (vgl. SCHWARZENBACH u. FELDER, Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1701). Wie dieses liefert II eine Nitroverb., reagiert mit Brom u. liefert Ndd. mit Aldehyden. Der Isopropylidenmalonester IV kann mit Alkalien titriert werden. Während 2 Moll. wss. KOH verbraucht werden, wird in Methanol nur 1 Basenäquivalent nach Mechanismus A aufgenommen.



Versuche: Malonsäureisopropylidenester (II), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus der mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einer Suspension von Malonsäure in Essigsäureanhydrid erhaltenen Lsg. mit Aceton bei 20–25° als Nd., oder aus Malonsäure u. Isopropenylacetat mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 23°

in schwach exothermer Rk. (bis 31°), aus Aceton mit W. F. 94—95° (Zers.); (Ausbeute) ca. 50%. *Monomethylderiv.* C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus I u. CH<sub>3</sub>J mit Ag<sub>2</sub>O in Acetonitril bei 10°, nach dem Eindampfen des Filtrats Kp.<sub>33</sub> 127—128°, aus Bzl. mit PAc. F. 62°; 73%. *Dimethylderiv.*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, liefert mit 2n HCl auf dem W.-Bad *Dimethylmalonsäure*, F. 192—193° (Zers.) u. 91% Aceton, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 135°. — *Dimethylmalonsäureisopropylidenester* (IV), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus Dimethylmalonsäure u. Isopropenylacetat, Eindampfen des Filtrats im Vakuum u. Neutralisieren des Rückstandes mit NaHCO<sub>3</sub>, Kp.<sub>18</sub> 111°, aus Bzl. + PAc. Kristalle, F. 62°; 8,7%; IV zeigt mit dem II-*Dimethylderiv.* keine F.-Depression. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3426—28. Okt. 1948. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll. Chem. Dep.) GOLD. 820

Hans Wjahn und Karl-Heinz Boltze, *Synthese ungesättigter Lactone (γ-Alkylcrotonlactone)*. Vorläufige Mitt. *Ungesätt. Lactone* vom Typ I (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) lassen sich in guter Ausbeute durch katalyt. Hydrierung der entsprechenden α,β-Dibromlactone darstellen. Letztere erhält man durch Umsetzung von *Dibrommaleinaldehydsäure* (II) [„*Mucobromsäure*“], OHC—CBr = CBr—COOH, mit GRIGNARD-Verbb. RMgX, wobei durch Verwendung von Anisol u. Steigerung der Rk.-Temp. auf 70° eine 52%ig. Ausbeute erreicht wird. — Bei der Einw. von Isobutyl-Mg-bromid (III) auf II erhält man nicht das erwartete Dibromlacton, sondern eine *tautomere Form* von II, der Vff. die Struktur IV zuschreiben. — Die erwähnte Hydrierung der



α,β-Dibromlactone verläuft in drei deutlich zu unterscheidenden Stufen; während zunächst das α-Bromatom entfernt wird, erfolgt dann sehr langsam die Eliminierung des β-ständigen Br u. schließlich in dritter Phase die Hydrierung der Doppelbindung in I.

Versuche: α,β-Dibrom-3-methylcrotonlacton (V), durch Zutropfen von in Anisol gelöstem II zu einer Lsg. von CH<sub>3</sub>MgJ in Ae., nach Abdest. des Ae. 20 Min. Erwärmen auf 70°, dann Wiedergabe des Ae. u. Zers. mit Eis + verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus W. Nadeln, F. 69,5°. — α,β-Dibrom-γ-äthylcrotonlacton (VI). Darst. analog V, aus W. Nadeln, F. 51°. — *Tautomere Form* (IV) der *Mucobromsäure*. Nach Zutropfen von in Anisol gelöstem II zu einer Lsg. von III in Ae. sowie 1std. Kochen wird der Ae. abdest. u. der Rest 1½ Stdn. auf 80—85° erhitzt. Zers. u. Entfernen des Anisols durch Dampfdest. ergibt ein teilweise erstarrendes Öl, aus Ligroin Nadeln, F. 93—94°. — γ-Äthylcrotonlacton (I, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), durch Hydrierung von VI in A. in Ggw. von Pd/BaSO<sub>4</sub> sowie Ba(OH)<sub>2</sub>, Aufarbeitung nach Aufnahme von 2 Moll. H<sub>2</sub>, in W. leicht lösl. Öl, Kp.<sub>16</sub> 107—108°. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 321—26. Nov. 1948. Jena, Univ., Inst. für Pharmazie u. Lebensmittelchem.) HENKEL. 850

Glenn R. Zellars und Robert Levine, *Die Cyanäthylierung gewisser Ketone, β-Diketone*

und β-Ketonsäureester. Verbb. der allg. Formel R—CO— $\overset{\text{X}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ —H, in der X OC—R oder

OC—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder H bedeutet, werden mit Acrylsäurenitril bei n. Temp. in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd (Triton B) oder Benzyltrimethylammoniumbutoxyd (BTAB) als Kondensationsmitteln cyanäthyliert. — Die Rk., deren Mechanismus formelmäßig erläutert ist, führt bei Methylketonen zu Prodd., in denen alle 3 akt. H-Atome gegen Cyanäthylgruppen ausgetauscht sind; bei β-Diketonen oder β-Ketoestern, die 2 H-Atome an einer Methylengruppe tragen, entstehen die Di-[cyanäthyl]-derivate. Aus *Acetonylaceton* bildet sich ein Tetra-[cyanäthyl]-deriv., wahrscheinlich 3,3,4,4-Tetra-[β-cyanäthyl]-hexandion-(2,5), F. 179—179,5°. — Aus 2-Acetylthiophen *Tri*-[β-cyanäthyl]-methyl-thienyl-(2)-keton, F. 145—146°. — Aus 2-Acetylfuran *Tri*-[β-cyanäthyl]-methyl-furyl-(2)-keton, F. 120—121°. — Aus Acetophenon, 1,1,1-*Tri*-[β-cyanäthyl]-acetophenon, F. 127—128°. — Aus Acetessigsäureäthylester 2,2-Di-[β-cyanäthyl]-3-ketobuttersäureester, F. 81—81,5°. — Aus n-Butyrylessigsäureäthylester 2,2-Di-[β-cyanäthyl]-3-ketohexansäureäthylester, F. 40,3—41,5°. — Aus Isovaleroylessigsäureäthylester 2,2-Di-[β-cyanäthyl]-3-keto-5-methylhexansäureäthylester, F. 53,5—54,5°. — Aus Benzoylessigsäureäthylester 2,2-Di-[β-cyanäthyl]-2-benzoylessigsäureäthylester, F. 61,5 bis 62°. — Aus *Thenoyl*-(2)-essigsäureäthylester 2,2-Di-[β-cyanäthyl]-2-[thenoyl-(2')]-essigsäureäthylester, F. 100,5—101°. — Aus *Furoyl*-(2)-essigsäureäthylester 2,2-Di-[β-cyanäthyl]-2-[furoyl-(2')]-essigsäureäthylester, F. 91—91,5°. — Aus *Acetylaceton* 3,3-Di-[β-cyanäthyl]-pentandion-(2,4), F. 180—180,4°. — Aus *Acetylbenzoylmethan* 1-Benzoyl-1,1-di-[β-cyanäthyl]-propanon, F. 107—107,2°. — Aus *Acetylthenoyl*-(2)-

methan 1-[*Thenoyl*-(2')]-1,1-di-[ $\beta$ -cyanäthyl]-propanon, F. 127—127,5°. (J. org. Chemistry 13. 911—15. Nov. 1948. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.)

DONLE. 870

A. Neuberger, *Stereochemie der Aminosäuren*. Zusammenfassende Übersicht mit eingehender Besprechung der Konfiguration der Aminosäuren, der Rkk. der Substituenten am  $\alpha$ -C-Atom der Aminosäuren, der katalyt. Racemisierung u. des Vorkommens von *D*-Aminosäuren u. ihren Derivv. in der Natur. Etwa 400 Literaturangaben. (Advances Protein Chem. 4. 297—383. 1948. Hampstead, London, Nat. Inst. for Med. Res.)

HELLMANN. 950

Irena Z. Eiger und Jesse P. Greenstein, *Additionsprodukte von Dehydropeptiden*. In Anbetracht einer möglichen Bedeutung der chem. Reaktivität der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in Dehydropeptiden wurde die Einw. von Brom, Mercaptan u. Aminen auf *Acetyldehydroalanin* (I), *Chloracetyldehydroalanin* (II), *Acetyldehydrovalin* (III) u. *Acetyldehydrophenylalanin* (IV) untersucht. Brom addiert sich stöchiometr. an I u. II, weniger glatt an III u. gar nicht an IV. Arylmercaptane addieren sich leicht an I u. IV, aber nicht an II u. III. Amine addieren sich nur an I u. II, aber offenbar nicht an III u. IV. Die Additionsrkk. wurden durch spektrophotometr. Titration, im Falle der Bromaddition zusätzlich durch Titration mit Thiosulfat, verfolgt.

Versuche: 1. Bromaddition: Lsgg. der Dehydropeptide in absol. A. wurden mit Br<sub>2</sub> in A. behandelt, wobei die UV-Absorption von I u. II nach Zugabe von 1 Mol prakt. verschwunden war, hingegen bei IV unverändert blieb (III konnte nicht gemessen werden infolge Fehlens eines Maximums); zur Titration mit Thiosulfat wurden  $8,5 \cdot 10^{-3}$  mol. wss. Lsgg. der Dehydropeptide mit überschüssigem Brom/Eisessig 30 Min. im Dunkeln stehen gelassen, mit 15%ig. KJ-Lsg. behandelt u. mit 0,1n Thiosulfat titriert, woraus sich ergab, daß I 0,81, II 0,80, III 0,68 u. IV 0,0 Mol Br<sub>2</sub> addiert hatten. Verss. zur Isolierung des I-Brom-Additionsprod. mißlangen, da es in Ggw. von W. unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung zerfiel. 2. Addition von Mercaptanen: 3 g I bzw. IV wurden mit 50 g Benzyl- oder Phenylmercaptan in Ggw. von 0,2 cm<sup>3</sup> Piperidin (u. A. bis zur Auflösung) 8—10 Stdn. gekocht, im Vakuum eingedampft, das resultierende Öl in Bzl. aufgenommen u. mit Bzn. behandelt bis zur Kristallisation. — *dl-N-Acetyl-S-benzylcystein*, Prismen aus A., F. 155—157°; (Ausbeute) 41%. — *dl-N-Acetyl-S-benzyl- $\beta$ -phenylcystein*, Prismen aus Essigester/Ä., F. 154—156°; 20%. — *dl-N-Acetyl-S-phenylcystein*, Nadeln aus verd. A., F. 142—143°; 33%. — *dl-Acetyl-S-phenyl- $\beta$ -phenylcystein*, Nadeln aus Essigester, F. 125—127°; 40%; Verss. mit Methyl- u. Äthylmercaptan mißlangen. Bei Einw. von Rattenleberextrakt auf die mercaptansubstituierten Peptide erfolgte keine NH<sub>3</sub>-Entwicklung. — 3. Addition von Aminen: Benzylamin wurde im Verhältnis 10:1 zur heißen alkoh. Lsg. des Dehydropeptids gegeben u. 4—6 Stdn. gekocht, im Falle der aliphat. Amine wurden 3—5 g Dehydropeptid in 50 cm<sup>3</sup> einer 30%ig. Lsg. der Amine 72 Stdn. bei 40° stehen gelassen. —  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -benzylaminopropionsäure, F. 171—172° (A.); 21%. —  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -dimethylamino-propionsäure, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH/Ä., F. 178—179°; 26%. —  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -methylaminopropionsäure, Prismen aus CH<sub>3</sub>OH/Ä., F. 164°; 24%. Bei Einw. von Methylamin, Dimethylamin bzw. Benzylamin auf III u. IV wurden die Aminalsalze der unveränderten Dehydropeptide erhalten: *Benzylaminsalz* von IV, F. 196° (Essigester). *Dimethylaminsalz* von IV, F. 153° (CH<sub>3</sub>OH/Ä.). *Methylaminsalz* von IV, F. 183° (CH<sub>3</sub>OH/Ä.). *Benzylaminsalz* von III, F. 173° (CH<sub>3</sub>OH/Ä.). *Dimethylaminsalz* von III, F. 85° (CH<sub>3</sub>OH/Ä.). (Arch. Biochemistry 19. 467—73. Dez. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Nat. Cancer Inst.)

HELLMANN. 950

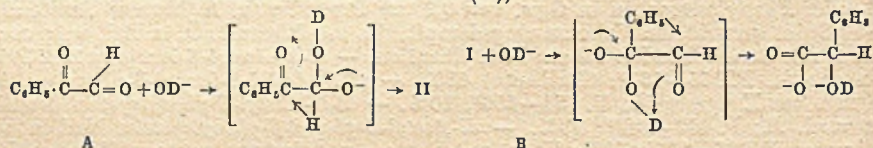
Patrick A. McCusker und Charles E. Greene, *Einige Diäthylisopropoxyhalogensilane und ihre Hydrolysenprodukte*. Diäthylidiisopropoxysilan (I), Diäthylisopropoxychlorosilan (II) u. Diäthylisopropoxyfluorsilan (III) werden dargestellt u. charakterisiert. Als Ausgangsprod. diente Diäthyl-dichlorsilan (IV); es liefert mit überschüssigem Isopropanol aus ster. Gründen I nur in geringen Ausbeuten. Die Hydrolyse von III in wss. Methanol (0,04 mol.) führt zu einem Gleichgewicht mit einer H-Ionenkonz. von weniger als  $10^{-4}$ , der eine Hydrolyse von weniger als 0,3% entspricht; die Hydrolyse von II mit der äquivalenten Menge einer Base liefert selbst in Ggw. von Isopropanol unter Abspaltung der Isopropoxygruppe cycl. Trimer u. Tetramere in hoher Ausbeute. Von diesen wird das Trimer mit Na bei Temp. zwischen 150 u. 245° polymerisiert, während das Tetramere durch Na selbst bei 295° nicht verändert wird.

Versuche: II, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>OCiSi, aus IV in sd. Bzl. mit 1 Mol. Isopropanol, Kp.<sub>750</sub> 155,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4123, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9227, Mol.-Refr. [MR]<sub>D</sub> 48,7 (ber. 49,2), neben 5 Mol-% Propylen, Ausbeute 72%. — I, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si, aus dem Rückstand des vorst. in einer Ausbeute von 10 Mol-% oder in 20%ig. Ausbeute aus II mit überschüssigem Isopropanol, Kp.<sub>750</sub>

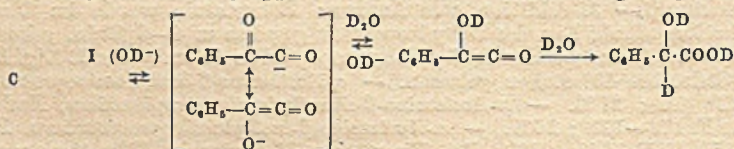
174°,  $n_D^{20}$  1,4032,  $D_4^{20}$  0,8423,  $[MR]_D$  59,2 (ber. 59,6); Fl. von schwach süßlichem Geruch, die in wss. Säure schnell u. wss. Alkalien langsam hydrolysiert. III,  $C_8H_{11}OFSi$ , aus II in Bzl. mit bei 200° getrocknetem  $ZnF_2$ ,  $Kp_{.750}$  127°,  $n_D^{20}$  1,3803,  $D_4^{20}$  0,8745,  $[MR]_D$  43,5 (ber. 43,5), Ausbeute 22%, neben Diäthylfluorsilan u. unverändertem II. *Hexaäthylcyclotrisiloxan*,  $C_{12}H_{30}O_4Si_3$ , aus II mit isopropanol. KOH bei 20° oder 20% ig. NaOH bei 20° u. Extrahieren mit Ä.,  $Kp_{.750}$  246°,  $Kp_{.}$  97°,  $n_D^{20}$  1,4305,  $D_4^{20}$  0,9560,  $[MR]_D$  82,9 (ber. 83,7), Ausbeute 25% bzw. 27%, neben 59% bzw. 12% *Oktaäthylcyclotetrasiloxan*,  $C_{18}H_{40}O_4Si_4$ ,  $Kp_{.750}$  295°,  $Kp_{.}$  134°,  $n_D^{20}$  1,4340,  $D_4^{20}$  0,9625,  $[MR]_D$  110,6 (ber. 111,6). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2807—08. Aug. 1948. Notre Dame, Ind., Univ. Dep. of Chem.) GOLD. 980

Donald P. Harnish und D. S. Tarbell, *Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung. Die Wirkung saurer Katalysatoren, insbesondere Aluminiumbromid, auf Benzylphenylsulfid. Die Spaltung von Benzylphenylsulfid (I) in Thiophenol u. Benzylbromid wird quantitativ untersucht. Während wss. Halogenwasserstoffsäuren unwirksam sind, bewirkt HBr in Eisessig die Spaltung von I zu etwa 30%. Am besten u. nahezu vollständig spaltet  $AlBr_3$  in Bzl. oder Chlorbenzol. Sauerstoffhaltige Lösungsm. u. W. verhindern die Rk., während  $O_2$  nicht stört. Mindestens ein Mol  $AlBr_3$  pro Mol I ist erforderlich. Bei weniger  $AlBr_3$  bildet sich *Dibenzylphenylsulfoniumbromid*,  $C_{20}H_{19}SBr$ , F. 82 bis 84° (Zers.). — Die Spaltung von I verläuft monomolekular; die Aktivierungsenergie beträgt 25,8 kcal/Mol. Bezüglich des Rk.-Mechanismus wird schnelle Komplexbildung von I mit  $AlBr_3$  mit nachfolgendem langsamen Zerfall des Komplexes angenommen.* (J. Amer. chem. Soc. 70. 4123—27. Dez. 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) HENKEL. 1090

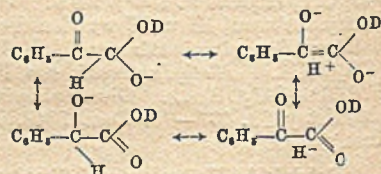
W. v. Doering, T. I. Taylor und E. F. Schoenewaldt, *Mechanismus der Umwandlung von Phenylglyoxal in Mandelsäure. Für Umwandlung von Phenylglyoxal (I) in Mandelsäure (II) unter der Wrkg. von Basen sind 3 verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden: eine intramol. CANNIZZARO-Rk. (A),*



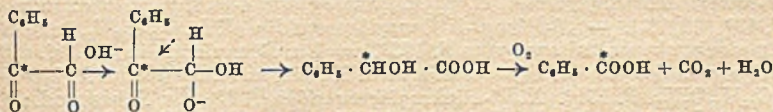
eine Wanderung der Phenylgruppe wie bei der Benzilsäureumlagerung (B),



u. die Annahme eines Oxyketens als Zwischenprod. (C). Vff. haben die Möglichkeit der Mechanismen B u. C auf folgende Weise geprüft: *Benzoessäure* mit 2,32%  $^{13}C$  wurde durch Rk. des Chlorids mit  $CH_3N_2$ , dann mit  $Br_2$  in  $\omega$ -*Dibromacetophenon* übergeführt, das über I mit  $^{13}C$  am Ketocarbonyl durch KOH zu II hydrolysiert wurde. Oxydation der so erhaltenen II mit  $KMnO_4$  gab n.  $CO_2$  u. *Benzoessäure* mit 2,24%  $^{13}C$ ; es ist also während der Umwandlung keine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts, wie sie Mechanismus B fordert, erfolgt. Die Möglichkeit des Mechanismus C wurde durch Verfolgung der Umwandlung  $I \rightarrow II$  in  $D_2O$  geprüft (vgl. FREDENHAGEN u. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. A 181. [1938.] 379). Wie in der Rk.-Gleichung angegeben, müßte die entstehende II Deuterium auch am  $\alpha$ -C-Atom enthalten. Dieses wird nach Vers. der Vff. mit deuterierter II in  $Ba(OH)_2$  nicht gegen H ausgetauscht. Bei der Umwandlung  $I \rightarrow II$  in  $D_2O$  bei Ggw. von  $Ba(OH)_2$  entstand aber nur n. II, so daß auch Mechanismus C die Umlagerung nicht richtig beschreibt. Nur Mechanismus A ist mit allen aufgefundenen Eigenarten der Umwandlung vereinbar, er wird auch durch die kinet. Ergebnisse (ALEXANDER, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 289) gestützt. Bei der Wanderung des Hydridions kann ein reaktiver Übergangszustand angenommen werden, der 4 Resonanzstrukturen besitzt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 455—57. Febr. 1948. New York, Columbia Univ.)

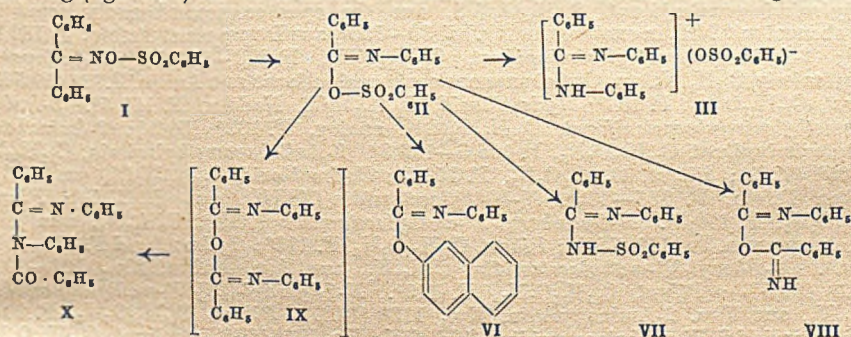


O. Kenton Neville, *Untersuchungen über die Umlagerungen von unsymmetrischen α-Diketonen mit Hilfe von <sup>14</sup>C als Indicator: Umlagerung von Phenylglyoxal in Mandelsäure.* Analog wie v. DOERING u. Mitarbeiter (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. die Umlagerung von Phenylglyoxal (I) zu Mandelsäure (II) mit I durchgeführt, das am Keto-C-Atom <sup>14</sup>C enthielt u. die Aktivität der Oxydationsprodd. der gebildeten II festgestellt. Die Ergebnisse bestätigen den schon von früheren Bearbeitern angegebenen Mechanismus der Umwandlung: Wanderung des aldehyd. H-Atoms zur Ketogruppe u. Anlagerung eines Hydroxylions an das Aldehyd-C-Atom:



Auch die Hydrolyse von ω,ω-Dibromacetophenon (III) mit <sup>14</sup>C am Keto-C-Atom führt zu dem gleichen Ergebnis. — Die Meth. der Mikroverbrennung der Substanzen u. anschließenden Best. der Aktivität in der Ionisationskammer wird genau beschrieben. — Der Ausgangsstoff Acetophenon wurde aus Essigsäure mit <sup>14</sup>C am Carboxyl u. Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3499–3502. Okt. 1948. Univ. of Tennessee.) KRESSE. 1180

P. Oxley und W. F. Short, *Amidine.* 9. Mitt. Die Darstellung substituierter Amidine aus Ketoximsulfonaten und Ammoniak oder Aminen. (8. vgl. C. 1949. II. 405.) Benzophenonoximbenzolsulfonat (I), das aus den Komponenten in alkal. Lsg. leicht erhalten werden kann, liefert bei der BECKMANNschen Umlagerung das Iminosulfonat II als Öl (vgl. KUHARA, MATSUMIYA u. MATSUNAMI, Mem. Coll. Sci., Kyoto 3. [1917.] 1), das in Ggw. von Anilin in N,N'-Diphenylbenzamidiniumbenzolsulfonat (III) übergeht. Als Nebenprod. entstehen Selbstkondensationsprodd. von II. Die gleiche Rk. kann auch mit einer Reihe anderer Ketoximbenzolsulfonate ausgeführt werden; ihre Stabilität nimmt in der Reihenfolge: Aceton >> p-Bromacetophenon > Benzophenon > Cyclopentanon > Methyläthylketon > Acetophenon > Diäthylketon u. Cyclohexanon ab. Während der Oximester des Letztgenannten bei Zimmertemp. innerhalb weniger Stdn. unter Bldg. von ε-Caprolactam (IV) sich zersetzt, bleibt Acetonoximbenzolsulfonat (V) unter diesen Bedingungen unverändert. In der gleichen Weise, wie Anilin unter den beschriebenen Bedingungen durch II alkyliert wird, entsteht bei der BECKMANNschen Umlagerung von I in Ggw. von β-Naphthol N-Phenylbenzimidino-β-naphthyläther (VI), in Ggw. von A. der entsprechende Äthyläther u. in Ggw. von Benzolsulfonamid N-Benzolsulfonyl-N'-phenylbenzamidin (VII). Benzamid liefert als Folge einer prim. O-Alkylierung (vgl. VIII) im wesentlichen Benzonitril u. Benzanilid. Wird die gleiche Rk.



ohne Zusatz einer zu alkylierenden Verb. ausgeführt, so tritt unter Bldg. von Benzolsulfonsäureanhydrid eine Alkylierung zu der hypothet. Zwischenverb. IX ein, die sich zu N-Benzoyl-N,N'-diphenylbenzamidin (X) isomerisiert. Das beständigere V liefert unter energ. Bedingungen ein komplex zusammengesetztes saures Rk.-Prod., das u. a. eine Base C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> [4-Methylimino-1,2,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidin] enthält, dessen Bldg. auf die Kondensation des erwarteten N-Acetyl-N,N'-dimethylacetamidins mit V oder N-Methylacetimidobenzolsulfonat zurückgeführt werden kann (vgl. hierzu auch HEYMONS (Ber. dtsh. chem. Ges. 65. [1932.] 327). Die therm. Zers. von Acetophenonoximbenzolsulfonat (XI) in sd. Bzl. liefert in ähnlicher Weise N,N'-Diphenylacetamidin (XII) u. die von p-Bromacetophenonoximbenzolsulfonat (XIII) N,N'-Bis-[p-bromphenyl]-acetamidin (XIV).

Versuche: *Benzophenonoxim*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 142,5–143,5° (Ausbeute 93%). *Benzophenonoximbenzolsulfonat* (I), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS, aus vorst. mit Benzolsulfochlorid in Aceton u. wss. KOH bei 10°, F. 78–80° (Zers.) (96%); zers. sich beim Stehen über Nacht. *Benzophenoxim-p-toluolsulfonat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS, analog, F. 88° (91%). — *Acetonoximbenzolsulfonat* (V), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 53°; (98%). — *2-Ketohexamethylenimin* (IV), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, aus Cyclohexanonoxim mit Benzolsulfochlorid oder p-Toluolsulfochlorid in wss. NaOH bei 22–23° u. Extrahieren mit Chlf., Kp.<sub>16</sub> 148–149°, aus Bzn. F. 68,5° (80–81,4%) (vgl. auch E. P. 577696); mit Methansulfochlorid entstanden 45% IV. *2-Keto-5-methylhexamethylenimin*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON, analog aus 4-Methylcyclohexanon, Kp.<sub>15</sub> 116°, F. 43° (82,7%). — *N-Phenyl-N'-benzylbenzamidin* (XV), C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, neben 47% Benzylammoniumbenzolsulfonat vom F. 193°, aus I u. Benzylamin in sd. Bzl. (30 Min.) u. Hydrolyseren des benzol. Filtrats mit verd. NaOH, aus Isopropanol F. 100° (42%); *Pikrat*, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 151°. *N.N'-Diphenylbenzamidin* (XVI), als Nebenprod.; *Pikrat*, F. 220–221°. Die Ausbeute an XV steigt auf 93%, wenn 2 Moll. Benzylamin verwendet werden. *N'-Phenylbenzamidin*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, analog aus I mit NH<sub>3</sub>, F. 116° (18%); *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 148,5°. *N'-Phenyl-N.N'-diäthylbenzamidin*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Diäthylamin, Kp.<sub>2</sub> 148° (90%); *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 110,5°; *Benzolsulfonat*, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 160°. *N'-Phenyl-N.N'-pentamethylenbenzamidin*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Piperidin, Kp.<sub>1</sub> 164° (89%); *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 180,5–181°; *Benzolsulfonat*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 160°. — *XVI*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Anilin, F. 133–135° (92,5%); *Pikrat*, F. 221°. *N-Phenyl-N'-p-tolylbenzamidin*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. p-Toluidin, aus Isopropanol Nadeln, F. 133°; *Pikrat*, F. 195°; *Benzolsulfonat*, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 143°. *N-Phenyl-N'-o-chlorphenylbenzamidin*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus I u. o-Chloranilin, F. 113° (94%); *Pikrat*, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 176,5°; *Benzolsulfonat*, C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 146°. *N-Phenyl-N'-p-chlorphenylbenzamidin*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, analog, F. 122° (96%); *Pikrat*, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 174°; *Benzolsulfonat*, C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 180°. *N.N'-Diphenyl-N-methylbenzamidin*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Monomethylanilin, Kp.<sub>1</sub> 177–179°, F. 61° (90%); *Pikrat*, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 191° (Zers.). *N.N.N'-Triphenylbenzamidin*, F. 170° (83%); *Pikrat*, C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 116–122°. *N-Phenyl-N'-pyridyl-(2)-benzamidin*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. 2-Aminopyridin in sd. Bzl., aus Isopropanol, F. 138°; *Pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, aus Methanol orange Tafeln, F. 208°. *2-Aminopyridinbenzolsulfonat*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus Aceton, F. 101° u. XVI als Nebenprodukt. — *N.N'-Diphenylacetamidin* (XVII), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, aus Acetophenonoximmethansulfonat (hergestellt bei –5°) u. Anilin, F. 231° (24%); *Pikrat*, F. 171°; *Hydrochlorid* aus Isopropanol Prismen, F. 224° (Zers.). *Phenylammoniummethansulfonat*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, aus Methanol F. 220° (23%) u. 9,3% *Methansulfonanilid* vom F. 100–101° (aus wss. A.) als Nebenprodukt. XVII ferner aus Acetophenonoxim-p-toluolsulfonat, F. 132,5° (95%). — *N.N'-Bis-[p-bromphenyl]-acetamidin* (XIV), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus XIII, F. 129,5° (96%); *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 209,5°; *Benzolsulfonat*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S, F. 167,5°. — *2-Iminopentamethyleniminbenzolsulfonat*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus Cyclopentanoximbenzolsulfonat u. Nitrobenzol mit NH<sub>3</sub> in exothermer Rk. bei 80–150°, aus Isopropanol Tafeln, F. 130 bis 131°; *2-Iminopentamethyleniminpikrat*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 210–210,5°. *2-Anilopentamethylenimin*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus Cyclohexanonoximbenzolsulfonat mit Anilin, F. 93° (57,5%); *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 168°; *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, Nadeln, F. 169,5°. *2-Iminoheexamethyleniminbenzolsulfonat*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, analog, F. 133° (50%); *2-Iminoheexamethyleniminpikrat*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 195,5–196,5°. *2-Aniloheexamethylenimin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 105° (72%); *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 152,5°; *Hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 95%ig. Aceton Tafeln, F. 185–186°. *N-Methylacetamidin* (XVIII), aus V (21%); *Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 170,5°. *N-Cyclohexyl-N'-methylacetamidin* (XIX), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus V u. Cyclohexylamin, F. 111° (75%); *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 119°; *Hydrochlorid* F. 263–264° (Zers.). *N-Phenyl-N'-methylacetamidin*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus V u. Anilin, Kp.<sub>1</sub> 101–102°, F. 72° (84,5%); *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 119°. *N-[Pyridyl-(2)]-N'-methylacetamidin*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, aus V u. 2-Aminopyridin, Kp.<sub>1</sub> 112° (84%); *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 201°. *N-[Furfuryl-(2)]-N'-methylacetamidin*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 94° (69%); *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, F. 92,5–93°. *N.N.3-Ozapentamethylen-N'-methylacetamidin*, [N-(1-Methyliminoäthyl)morpholin], C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>12</sub> 104–106° (40%); *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, F. 124°. *N.N-Diphenyl-N'-methylacetamidin*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 150–152°, F. 103° (82%); *Pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 163,5–164°. *N-Cyclohexyl-N'-äthylacetamidin*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus Methyläthylketoximbenzolsulfonat, Kp.<sub>1,5</sub> 82–85°, F. 71° (74%); *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 103 bis 104°; *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus Isopropanol + Ae., F. 130–131°; das Vorliegen von *N-Cyclohexyl-N'-methylpropionamidin* ist wahrscheinlich. *N.N.N'-Triäthylpropionamidin*, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, aus Diäthylketoximbenzolsulfonat, Kp.<sub>17</sub> 77–78° (80%); *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 77°. *N-Cyclohexyl-N'-äthylpropionamidin*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>1,5</sub> 84 bis 85° (78%); *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 113°. — *N-Methylacetiminophenyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON, aus V u. Phenol in sd. Toluol u. Schütteln der Rk.-Lsg. mit verd. NaOH,

Kp.<sub>1,2</sub> 65° (89%); *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus Ac. Nadeln, F. 147—149°. *N-Methylacetimino-p-tolyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON, analog aus V u. p-Kresol, Kp.<sub>0,5</sub> 70—71° (90%); *Pikrat, unstabil*, F. 103—104,5°; *Hydrochlorid* C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCl, F. 177° (Zers.). XIX-*Hydrochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus vorst. mit Cyclohexylamin in A. bei Zimmertemp. u. Füllen mit Ac., aus Isopropanol, F. 263—264° (Zers.) (97,5%). *N-Benzolsulfonyl-N'-methylacetamidin*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus V, Benzolsulfonamid u. Pyridin in warmem Toluol in exothermer Rk. u. Behandeln der Rk.-Mischung mit wss. NaOH, aus W. Nadeln, F. 128° (35%). *N-Benzolsulfonyl-N,N'-dimethylacetamidin*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus V u. Benzolsulfonmethylamid, gelb, Kp.<sub>1</sub> 139—141° (4,3%); *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>S, F. 122°. *N-Phenylbenziminophenyläther*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ON, aus I u. Phenol in Bzl. u. Zers. des in 97%ig. Ausbeute entstehenden Benzolsulfonats (?) vom F. 169—170° (Zers.) mit 2nNaOH in Ggw. von Chlf., aus Isopropanol oder Ligroin Prismen, F. 104,5—105°. *N-Phenylbenziminophenyläther* (VI), C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ON, analog aus dem aus I u. β-Naphthol in 73%ig. Ausbeute erhaltenen Benzolsulfonats vom F. 140—142° mit 2nNaOH, aus Isopropanol oder Bzl., F. 127° (70%). *N-Phenylbenziminophenyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, analog, Kp.<sub>1</sub> 120—121° (95%). *N-Benzolsulfonyl-N'-phenylbenzamidin* (VII), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus I u. Benzolsulfonamid in sd. Bzl., aus 80%ig. Methanol Tafeln, F. 140° (25%). *N-Benzoyl-N'-phenylbenzamidin*, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus I u. Benzamidin in sd. Bzl. in Ggw. oder Abwesenheit von Pyridin, aus wss. Methanol, F. 143° (3,8 bzw. 4,5%); *Benzanilid*, F. 163° u. *Benzonitril*, Kp.<sub>1,5</sub> 44 bis 45°, als Nebenprodukte. — *N-Benzoylbenzolsulfonamid*, aus *Benzolsulfonamid* (XX) u. Benzoylchlorid in Pyridin, Nadeln oder Prismen, F. 114° (77,5%). — Die therm. Zers. von I in sd. Bzl. u. nachträgliche Zugabe von Anilin liefert gleiche Mol.-Teile von XX, *Phenylammoniumbenzolsulfonat* (XXI) u. *N-Benzoyl-N,N'-diphenylbenzamidin* (X), C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, gelbe Prismen, F. 174,5—175°; X-*Benzolsulfonat*, F. 217—218°. Durch Kochen von Benzophenonoxim-p-toluolsulfonat in Bzl. u. Zugabe von Anilin nach 30 Min. wurden neben X, 47,4% *p-Toluolsulfonamid*, F. 103°, u. 47,6% *Phenylammonium-p-toluolsulfonat*, F. 241°, erhalten; die therm. Zers. in sd. Bzl. lieferte 85,5% X u. 60% *p-Toluolsulfonsäureanhydrid*, F. 122—124°. Beim Kochen von Acetophenonoximbenzolsulfonat in Bzl. (30 Min.) entsteht ein Öl, das beim Zusatz von Anilin in Lsg. geht; es wurden 21,1% XXI, F. 238—240°, 17,6% XX, F. 109°, u. XII, F. 132,5°, isoliert; bei der therm. Zers. in sd. Bzl. entstanden 16% XII, *Hydrochlorid*, F. 224°, neben Acetophenon u. Acetanilid. XIII liefert analog nach dem Zusatz von p-Bromanilin 27% *p-Bromphenylammoniumbenzolsulfonat*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBrS, aus Methanol F. 238°, 55,4% XIV-*Benzolsulfonat*, F. 162—165° u. 16% *Benzolsulfon-p-bromanilid*, F. 133 bis 134°. — Die therm. Zers. von V in sd. Toluol (3 Stdn.) u. Eindampfen der Toluollsg. liefert 8,7% *Benzolsulfonsäureanhydrid*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, aus Bzl. + Pac. Nadeln, F. 91—92°; durch Zugabe von Anilin während der Zers. entstand XXI u. XX neben *Benzolsulfonsäuremethyl ester*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>1,5</sub> 109°, Kp.<sub>760</sub> 275°. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, aus dem in Toluol unlösl. Zers.-Anteil von V, oder in besserer Ausbeute durch therm. Zers. von V in Xylol; *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, F. 166°; *p-Toluolsulfonat*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 166—166,5°; *Hydrochlorid*, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus Isopropanol, F. 222—223° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1514—27. Okt. Nottingham, Boots Pure Drug u. Co. Ltd., Res. Labors.)

GOLD. 1210

P. Oxley, D. A. Peak und W. F. Short, *Amidine*. 10. Mitt. *Darstellung von Amidinen aus substituierten Amidinen, einem Sulfonylchlorid und einem Amin*. (9. vgl. vorst. Ref.) N-Substituierte Iminobenzolsulfonate (I), die aus N-substituierten Säureamiden u. Benzolsulfochlorid in Pyridin erhalten werden können (vgl. GRUNFELD, Bull. Soc. Chim. 3. [1936.] 668) liefern bei der Einw. von Aminen die Amidinsulfonate II: R·CO·NH·R' → R·C(=NR')·O·SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I) → [R·C(=NR')·NH<sub>2</sub>R']<sup>+</sup>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> (II). Benzamid, Benzolsulfochlorid u. Anilin ergaben Benzonitril u. Phenylammoniumbenzolsulfonat, weil das Iminosulfonat I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H) selbst bei -10° unbeständig ist. — *N,N'-Diphenylformamidin*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, aus Formanilid u. Benzolsulfochlorid in Pyridin bei -10° u. Zugabe von Anilin bei -10°, Erwärmen auf dem W.-Bad u. Zerlegen des nach dem Verdünnen mit Bzl. erhaltenen Chlorids mit NH<sub>3</sub>, F. 135° (Ausbeute 86,5%); *Hydrochlorid*, aus W. Prismen, F. 252—254°. — *N,N'-Diphenylacetamidin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>, analog aus Acetanilid in Chlf. als Lösungsm. bei Zimmertemp. u. Behandeln der Chlf.-Lsg. mit verd. Soda, aus wss. A., F. 130—131° (60,5%); *Pikrat*, F. 168—169°. *N,N'-Diphenylbenzamidin*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, aus Benzanilid bei 50—100°, F. 146,5° (54%); *Hydrochlorid*, F. 300°; 39% *Benzolsulfonamid* vom F. 107—108° als Nebenprodukt. — *N-Phenyl-N'-methylbenzamidin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>, aus Benzmethylamid unter Verwendung von p-Toluolsulfochlorid auf dem W.-Bad, aus wss. A., F. 134,4—134,8° (60%). *N-Methyl-N'-n-amylobenzamidin*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>, analog mit n-Amylamin u. Zerlegen der Rk.-Mischung mit verd. NaOH bei 0°, Kp.<sub>1,5</sub> 125—128° (verunreinigt mit Benzmethylamid), F. 40° (9,7%); *Pikrat*, F. 108—109°. — *2-Anilohexamethylenimin*,

$C_{12}H_{16}N_2$ , aus 2-Ketohexamethylenimin u. Benzolsulfochlorid in Pyridin (28°) u. Zugabe von Anilin (53°), aus Bzl., F. 105° (42%). — *N.N.N'-Trimethylacetamidinbenzolsulfonat*,  $C_{11}H_{18}O_3N_2S$ , analog aus Acetmethylamid in Chlf. bei 4° u. Kochen der Lsg. mit Dimethylamin am Rückfluß, aus Aceton hygroskop. Tafeln, F. 117—118° (8,5%). *N.N.N'-Trimethylacetamidinpicrat*,  $C_{11}H_{15}O_7N_5$ , aus A. gelbe Prismen, F. 96°. *Benzolsulfondimethylamid*,  $C_8H_{11}O_2NS$ , als Nebenprod., F. 47—48° (7%). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1618—19. Okt.) GOLD. 1210

Norman Rabjohn, *Die Chlorierung von Isophthaloyl- und Terephthaloylchlorid*. 5-Chlorisophthaloylchlorid (I),  $C_8H_5O_2Cl_3$ , durch Chlorieren von Isophthaloylchlorid in Ggw. von Fe-Foile bei 95—100° bis zur Gewichtskonstanz, nach dem Aufnehmen in  $CCl_4$  Kp. 126—128°. 5-Chlorisophthalsäure (II),  $C_8H_5O_4Cl$ , durch Verseifen von I mit 10%ig. NaOH auf dem W.-Bad u. Fälln mit Säuro, aus W. F. 278—280° (vgl. auch BRADSHIR u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 586); *Dimethylester*,  $C_{10}H_9O_4Cl$ , aus I mit Methanol, aus wss. Mothanol F. 80—81°; *Diamid*,  $C_8H_7O_3N_2Cl$ , aus I u.  $NH_3$ , aus A. Kristalle, F. 254—255°. — 2.3.5.6-Tetrachlorterephthaloylchlorid (III),  $C_8O_2Cl_6$ , durch Chlorieren von Terephthaloylchlorid in Ggw. von Fe-Foile bei 175° bis zur Gewichtskonstanz, aus  $CCl_4$  kristalline M., F. 144—145°. — 2.3.5.6-Tetrachlorterephthalsäure,  $C_8H_2O_4Cl_4$ , aus III, wie für II beschrieben, aus W. F. 343—345° (Zers.); *Dimethylester*,  $C_{10}H_6O_4Cl_4$ , aus Methanol Nadeln, F. 154—155°; *Diamid*,  $C_8H_3O_2N_2Cl_4$ , aus Essigsäure F. 400°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3518. Okt. 1948. Akron, O., Goodyear, Tire & Rubber Co., Res. Labor.) GOLD. 1220

A. McGookin, *Orientierungsprobleme*. 4. Mitt. *Die Nitrierung der Trichloracetoluidide*. (3. vgl. C. 1942. I. 605.) Die Nitrierung der drei isomeren (*o*-, *m*- u. *p*-) *Trichloracetoluidide*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ , zeigt, daß entgegen den Erwartungen die Trichloracetylgruppe keine Abschwächung der *o*-, *p*-Substitution bewirkt, sondern daß sie im Gegenteil den Kern aktiviert, was sich durch die glatte Bldg. der *Disubstitutionsprodd.* dokumentiert.

Versuche: *Trichloracetylchlorid* (I), durch 48 std. Kochen von gut getrockneter Trichloroessigsäure mit  $PCl_3$ , Dest., Kp. 118°; (Ausbeute 55%). — *o-Trichloracetoluidid* (II),  $C_9H_8ONCl_3$ , durch Zugabe von in Ae. gelöstem *o*-Toluidin zu einer Lsg. von I in Ae. unter Feuchtigkeitsausschluß, nach Abdampfen des Ae. Digerieren mit W., aus A. sowie Bzl. Nadeln, F. 96°; (96%). — *m-Trichloracetoluidid* (III),  $C_9H_8ONCl_3$ , Darst. analog II, aus A. Nadeln, F. 104°; (95%). — *p-Trichloracetoluidid* (IV),  $C_9H_8ONCl_3$ . Darst. analog II, Prismen, F. 112°; (98%). — Die durch Nitrierung von II bzw. III mit einem Gemisch aus konz.  $NHO_3$  u. 100%ig.  $H_2SO_4$  bei 20° bzw. 5° erhaltenen glasigen Prodd. ergaben nach Hydrolyse mit 50%ig.  $H_2SO_4$  u. Eingießen in W. 3.5-Dinitro-*o*-toluidin (F. 213°) bzw. 4.6-Dinitro-*m*-toluidin (F. 195°). — 3.5-Dinitro-*p*-trichloracetoluidid,  $C_9H_6O_5N_3Cl_3$ , bei der Nitrierung von IV analog der von II u. III, aus A. blaßgelbe Prismen, F. 140°. — Die Hydrolyse der vorst. Verb. mit 50%ig.  $H_2SO_4$  ergibt 3.5-Dinitro-*p*-toluidin (F. 168°). — Verss., die drei Dinitrotoluidine direkt mit I zu acylieren, schlugen fehl. (J. Soc. chem. Ind. 67. 23—24. Jan. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Organ. Chem.) HENKEL. 1310

Hobart H. Willard, L. R. Perkins und F. F. Blicke, *Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylstiboniumchlorid*. Tetraphenylphosphoniumchlorid u. Tetraphenylstiboniumchlorid wurden erhalten durch Filtration der entsprechenden Bromide durch einen mit Cl-beladenen Anionenaustauscher (Amberlit IR-4-B), Eindampfen der Lsgg. u. Ausfällen mit NaCl. Die Reinigung der ausgefallenen Chloride geschah durch Lösen in A. u. Ausfällen durch Zugabe von Ae., das Stiboniumchlorid wurde außerdem durch Umkristallisieren aus W. oder Äthylacetat gereinigt. F. des Phosphoniumchlorids 265 bis 267°, des Stiboniumchlorids 202—205°. Das *Tetraphenylphosphoniumbromid* wurde erhalten aus  $POCl_3$  u. Phenylmagnesiumbromid in Ae., Kochen am Rückfluß, Zers. mit Eis u. konz. HCl, Lösen des entstandenen Öles u. der wss. Schicht durch Erhitzen mit W., Behandeln mit Norit, Zugabe von NaCl zu dem heißen Filtrat u. Kühlen in Eis. Zur Darst. des *Tetraphenylstiboniumbromids* wurde Triphenylstibin in  $CCl_4$  durch Behandeln mit  $Cl_2$  in Triphenylstibindichlorid, F. 142—144°, umgewandelt. Das Dichlorid wurde wie oben mit Phenylmagnesiumbromid behandelt; F. des Bromids 210—215°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 737—38. Febr. 1948. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 1380

René Golse, *Synthesen in der Phenylacetylenreihe*. *Phenyläthynyl-Mg-bromid* (I) wird mit verschied. halogenierten Äthern kondensiert u. Eigg. u. Rkk. der entstandenen Verb.  $C_6H_5C \equiv C - CX \begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown R' \end{matrix}$  (II) ( $X = H$  oder Halogen, R u. R' = Alkyl bzw. Halogenalkyl) beschrieben. An die Acetylenbindung in den II können höchstens 2 Atome Br angelagert werden, Hydrierung führt zu gesätt. Derivv., die Äthylenstufe konnte



nur bei einigen II-Verbb. gefaßt werden. Eine Hydratation der Dreifachbindung wurde nicht erreicht. Verschied. Synthesen für *Phenylbuten-(3)-in-(1)* (XI) sind angegeben. — *Phenylacetylen* (III), aus  $\alpha$ - oder  $\omega$ -Bromstyrol u. einer Suspension von  $\text{NaNH}_2$  in Petroleum bei  $180^\circ$ , Kp.  $141-142^\circ$ . —  $\alpha$ -Chloräthyläther (IV), aus A. u. Paraldehyd mit  $\text{HCl}$ -Gas, Reinigung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Kp.  $170-171^\circ$ . —  $\alpha,\beta$ -Dibromäthyläther (V), aus IV mit  $\text{Br}_2$  in der Kälte, Kp.  $17-70^\circ$ . — *4-Brom-3-äthoxyphenylbutin-(1)* (VI), durch Rk. von III mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in Ae. u. Zutropfen des gebildeten I zu V in Ae. unter Kühlung, Kp.  $25-168^\circ$  (leichte Zers.),  $n_D^{20}$  1.5633,  $D_4^{20}$  1.306. — *1.2.4-Tribrom-3-äthoxyphenylbuten-(1)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OBr}_3$ , aus VI in Chlf. mit  $\text{Br}_2$ , Plättchen aus Methanol, F.  $63^\circ$ . —  $\gamma$ -Äthoxybutylbenzol (VII),  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , durch Hydrierung von VI bei Ggw. von RANEY-Ni in alkoh. KOH oder aus Phenyläthyl-Mg-bromid u. IV in Ae., Kp.  $6-93^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4888,  $D_4^{20}$  0.930. — *3-Äthoxyphenylbuten-(1)* (VIII),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ , aus I u. IV in Ae., Kp.  $8-107^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5268;  $D_4^{20}$  0.956. — *3-Äthoxyphenylbuten-(1)* (IX), aus VIII durch katalyt. Hydrierung in A. bei Ggw. von RANEY-Ni, Kp.  $14-103^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5121,  $D_4^{20}$  0.943; bei Weiterhydrierung entsteht VII. Wird VI mit Na u. A. red., so bildet sich eine Mischung von VII u. IX. — *3-Äthoxyphenylbuten-(3)-in-(1)* (X),  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ , aus VI mit Na-Äthylat, Na-Methylat, fester oder alkoh. KOH, Kp.  $6-116^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5683,  $D_4^{20}$  1.023. Bei der Hydrierung von X entsteht nur VII. — *Phenylbuten-(3)-in-(1)* (XI),  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , aus VI u. Zn-Pulver in Butanol am Rückfluß in schlechter Ausbeute, oder aus VI u. Acetylchlorid bei Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  in PAe. u. Rk. des entstandenen rohen Dihalogenids mit Zn in Butanol, Kp.  $15-85-86^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.6018,  $D_4^{20}$  0.948; polymerisiert sich sehr schnell zu einer gelben, in A. unlösl. Fl.; Verss., aus VIII u. Acetyl bromid bei Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  das entsprechende Dibromid darzustellen, das mit Zn in XI übergehen sollte, führten nur zu wenig Dibromid, Kp.  $20-132^\circ$ . — *1.2.3.4-Tetrabromphenylbuten-(1)*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$ , aus XI u. Br, in Chlf., F.  $89^\circ$ . Bei Hydrierung von XI in Ggw. von RANEY-Ni in A. entsteht *n-Butylbenzol*, die kinet. Unters. zeigt, daß zunächst die Doppelbindung hydriert wird. — *Phenylbutin-(1)-ol-(3)* (XII),  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ , aus I mit überschüssigem Acetaldehyd in Ae., Kp.  $9-123-125^\circ$ ,  $D_4^{20}$  0.9042, blasenziehend. — *3-Bromphenylbutin-(1)* (XIII),  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}$ , aus XII u.  $\text{PBr}_3$  bei Ggw. von wasserfreiem Pyridin unter Kühlung, Kp.  $20-132-133^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.6050,  $D_4^{20}$  1.329. *1.2.3-Tribromphenylbuten-(1)*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3$ , Nadeln aus A., F.  $80^\circ$ . — XIII bildet bei Erhitzen mit alkoh. KOH XI u. VIII. *3-Methyl-4.4-dicarboxyphenylbutin-(1)* (XIV),  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , aus XIII mit Na-Malonester in Toluol am Rückfluß u. Verseifung des entstandenen undestillierbaren Diesters durch 2tägiges Stehen mit wss.-alkoh. KOH, Nadeln, F.  $123^\circ$ . — *3-Methyl-4-carboxyphenylbutin-(1)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , aus XIV durch Erhitzen auf  $150-160^\circ$ , aus Ae. + PAe., F.  $49^\circ$ . — *Phenylbutin-(1)-ol-(4)*, aus I u. Äthylenoxyd in Ae., Kp.  $16-147^\circ$ ,  $n$  1.573,  $D_4^{18}$  1.0764. *4-Bromphenylbutin-(1)* (XV),  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}$ , aus der vorst. Verb. analog wie XIII, Kp.  $18-145^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5951,  $D_4^{20}$  1.364; daneben entsteht *2.4-Dibromphenylbuten-(1)*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2$ , Kp.  $15-168^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.6082,  $D_4^{20}$  1.644. — *1.2.4-Tribromphenylbuten-(1)*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3$ , aus XV mit  $\text{Br}_2$ , aus A., F.  $43^\circ$ . — Bei Rk. von XV mit alkoh. KOH oder Na-Äthylat entsteht XI mit 46% Ausbeute. — *Methyl- $\alpha$ -chlorpropyläther* (XVI), aus Methanol u. Propionaldehyd mit gasförmiger  $\text{HCl}$ . *3-Methoxyphenylpentin-(1)* (XVII),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ , aus I u. XVI in Ae., Kp.  $18-127^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5281,  $D_4^{20}$  0.954. — *Methyl- $\alpha,\beta$ -dibrompropyläther*, aus XVI u.  $\text{Br}_2$ ; *4-Brom-3-methoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OBr}$ , aus vorst. Verb. u. I, Kp.  $21-163^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5598,  $D_4^{20}$  1.281. — *Methyl- $\alpha,\gamma$ -dichlorpropyläther* (XVIII), aus Methanol u. Acrolein mit gasförmiger  $\text{HCl}$ , Kp.  $12-45^\circ$ . *5-Chlor-3-methoxyphenylpentin-(1)* (XIX),  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OCl}$ , aus I u. XVIII in Ae., Kp.  $14-150^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5438,  $D_4^{20}$  1.080. *1.2-Dibrom-5-chlor-3-methoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OClBr}_2$ , Platten aus A., F.  $58^\circ$ . — *Methyl- $\alpha,\beta$ -dibrom- $\gamma$ -chlorpropyläther*, aus XVIII u.  $\text{Br}_2$ . *4-Brom-5-chlor-3-methoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OClBr}$ , aus vorst. Verb. u. I, Kp.  $2-165^\circ$  (Zers.),  $n_D^{20}$  1.5758,  $D_4^{20}$  1.394. — *Methyl- $\alpha,\gamma$ -dibrompropyläther*, analog XVIII mit  $\text{HBr}$ . *5-Brom-3-methoxyphenylpentin-(1)* (XX),  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OBr}$ , aus vorst. Verb. u. I, Kp.  $16-168^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5621,  $D_4^{20}$  1.292. *1.2.5-Tribrom-3-methoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OBr}_3$ , aus A., F.  $76^\circ$ . — *3.5-Dimethoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , aus XIX oder XX mit  $\text{NaOCH}_3$ , gelbe Fl., Kp. (?)  $126^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5248,  $D_4^{20}$  1.011. Analog entsteht *5-Äthoxy-3-methoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Kp.  $5-134^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5208,  $D_4^{20}$  1.003. — *Acetat des 3-Methoxyphenylpentin-(1)-ol-(5)*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , aus XIX mit Na-Acetat u. Eisessig bei Ggw. von wenig KJ durch 40std. Erhitzen, Kp.  $6-154-155^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5277,  $D_4^{20}$  1.095. *3-Methoxyphenylpentin-(1)-ol-(5)*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , aus der vorst. Verb. mit alkoh. KOH, gelbe Fl., Kp.  $5-147^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5500,  $D_4^{20}$  1.062. — *3-Methoxyphenylpentan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus XIX oder XX durch Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni u. KOH oder durch Kondensation von Phenyläthyl-Mg-bromid mit XVI, Kp.  $12-120^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4884,  $D_4^{28}$  0.922. — *3-Methoxyphenylpentin-(1)*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ , durch partielle Hydrierung von XVII, Kp.  $20-120^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.111,  $D_4^{20}$  0.941. (Ann. Chimie [12.] 3. 527-69. Juli/Aug. 1948. Bordeaux, Faculté des Sciences.)

H. L. Lochte, Joe Horecy, P. L. Pickard und A. D. Barton, *Die Darstellung stabiler Ketimine des 2.2.6-Trimethylcyclohexancarbonsitrils*. Bei dem Vers., 2.2.6-Trimethylcyclohexancarbonsäurenitril (I) mit Phenylmagnesiumbromid zur Gewinnung des entsprechenden Ketons umzusetzen, wurde das entsprechende sehr beständige Phenylcyclohexylketimin II erhalten, das mit wss. oder alkoh. Säuren u. Basen nicht hydrolysiert werden konnte; die Stabilität kann der Anwesenheit des Trimethylcyclohexylrestes u. seiner ster. Hinderung zugeschrieben werden. Die Beständigkeit des 2.2.6-Trimethylcyclohexancarboxaldimins konnte nicht geprüft werden, da eine partielle Hydrierung des I nicht durchgeführt werden konnte. Die Annahme, daß die beschriebenen Ketimine ihre Stabilität dem Vorliegen einer Enaminstruktur verdanken, konnte nicht einwandfrei bestätigt werden. Mit HNO<sub>2</sub> entstehen Nitrosamine, die Isonitrilrk. ist negativ, u. in NaOH unlösl. Monobenzolsulfonamide können dargestellt werden. Während bei der Red. mit Na-Almagam in A. oder bei der katalyt. Hydrierung die Ketimino-Gruppe nicht verändert wird, entsteht in fl. NH<sub>3</sub> mit Na u. Methanol das gleiche prim. Amin, das auch bei der Red. des I entsteht.

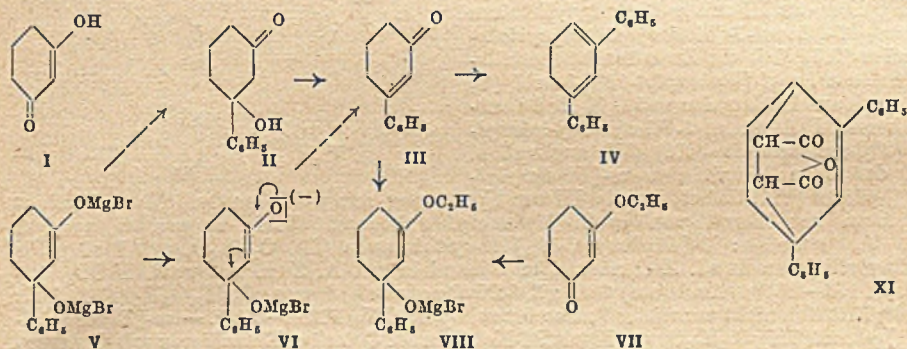
Versuche: Phenyl-2.2.6-trimethylcyclohexylketimin (II), C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N, aus I (vgl. SHIVE u. Mitarbeiter, C. 1943. II. 288) u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in sd. Ae., Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Behandeln des wss. Anteils mit verd. NaOH, Kp.<sub>750</sub> 310°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9842, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5406, Mol.-Refr. [MR]<sub>D</sub> 73,18 (ber. 72,87), (Ausbeute) 90%; leicht lösl. in konz. HCl; Benzolsulfonamid, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NS, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 114,5—116°; unlösl. in verd. NaOH; Nitrosamin, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, viscose M.; konnte in reiner Form nicht erhalten werden. — Methyl-2.2.6-trimethylcyclohexylketimin (III), C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N, analog mit CH<sub>3</sub>MgBr u. Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl, Kp.<sub>4</sub> 79—80°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8957, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4730, [MR]<sub>D</sub> 52,72 (ber. 53,15), 94%; Benzolsulfonamid, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, konnte nicht krist. werden; Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus A., F. 143—144°; Nitroverb., C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, gelbe viscose Masse. — Cyclohexyl-2.2.6-trimethylcyclohexylketimin, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, aus II durch Hydrieren in Methanol (+ Eisessig) in Ggw. von ADAMS Katalysator bei Zimmertemp.; als Hydrochlorid isoliert; Benzolsulfonamid, C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>NS, Fl.; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus wss. Methanol, F. 168—170°. — α-Phenyl-2.2.6-trimethylcyclohexylmethylaminhydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>NCl, aus II in fl. NH<sub>3</sub> (+ Methanol) mit Na (vgl. WATT, KNOWLES u. MORGAN, C. 1948. I. 321); Benzolsulfonamid, C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>NS, aus 95%ig. A. Nadeln, F. 193—195°; ist in verd. NaOH unlöslich. — α-Methyl-2.2.6-trimethylcyclohexylmethylamin, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N, analog aus III; Benzolsulfonamid, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NS, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 121—122°. — 2.2.6-Trimethylcyclohexylmethylaminhydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>NCl, durch Hydrieren von I mit ADAMS Katalysator oder mit Na u. Methanol in fl. NH<sub>3</sub>; Benzolsulfonamid, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, aus 60%ig. A. Nadeln, F. 111—112°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2012—15. Juni 1948. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) GOLD. 1960

Nathan L. Smith und Francis L. Schmehl, *Katalytische Hydrierung einiger arylsubstituierter aliphatischer Säuren*. Phenyl (I), p-Xenyl (II), p-Dodecylphenylstearinsäure (III) u. Phenylundecansäure (IV) wurden in alkohol. Lsg. bei Ggw. von RANEY-Ni zu Cyclohexyl (Ia), p-Cyclohexylcyclohexyl (IIa), p-Dodecylcyclohexylstearinsäure (IIIa) u. Cyclohexylundecansäure (IVa) hydriert. Die Ausgangsstoffe (Stearinsäuren) waren Gemische ca. gleicher Teile der 9- u. 10-arylsubstituierten Säuren u. wurden durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. der olefin. Säuren mit den arom. Verb. gewonnen. Die in gleicher Weise hergestellte Arylundecansäure war ein Gemenge der 10- u. 11-substituierten Säuren. — Mit zunehmendem Mol.-Gew. wurde die Red. durch erhöhte Katalysatormengen, Drucke u. Rk.-Dauer begünstigt. — Die erforderliche Reinigung der Ausgangsstoffe erfolgte durch Behandlung mit RANEY-Ni in alkohol. Lsg. unter Rückfluß. — I: Kp.<sub>0,4</sub> 207—220°; II: Kp.<sub>1,2</sub> 258—278°; III: Kp.<sub>1,0</sub> 220—235°; IV: Kp.<sub>0,5</sub> 165—173°. Ia: Kp.<sub>0,1</sub> 201—205°; IIa: Kp.<sub>0,3</sub> 209—228°; IIIa: Kp.<sub>0,3</sub> 176—196°; IVa: Kp.<sub>0,2</sub> 140 bis 142°. — Ausbeute meist quantitativ. Keine kristallin. Substanzen. (J. Org. Chem.istry 13. 859—61. Nov. 1948. Washington, Naval Res. Labor.) DONLE. 2010

Gordon L. Goerner und Wallis G. Hines, *Eine Synthese von cis-1.3-Diphenylbutylen-(1)*. Bei dem Vers., α-Phenylpropionitril (Hydratopropanitril) aus α-Chloräthylbenzol (I) mit alkoh. NaCN darzustellen, wurde statt des erwarteten Nitrils Äthyl-[α-phenyläthyl]-äther vom Kp.<sub>11</sub> 67°, Kp.<sub>745</sub> 183° (Zers.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4848, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9212, gefunden. Die Umsetzung von I mit CuCN in Ggw. oder Abwesenheit von KJ u. CuSO<sub>4</sub> als Katalysator bei 130° liefert in lebhafter Rk. unter Entw. von HCN cis-1.3-Diphenylbutylen-(1) (II). Seine Konst. ergab sich aus der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in tert.-Butylalkohol in Ggw. von OsO<sub>4</sub> zu Benzaldehyd als einzigem Oxydationsprodukt. Die Charakterisierung erfolgte als Dibromid (vgl. STOBBER u. POSNIAK, Liebigs Ann. Chem. 371. [1909.] 287); es war mit dem von STOBBER u. KOOTZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 2330) aus Zimtsäure erhaltenen Prod. identisch. — I, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Cl, aus Styrol durch Einleiten von HCl bei 50—75 mm; Ausbeute 80—90%. — II, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>, aus I mit CuCN bei 130° u.

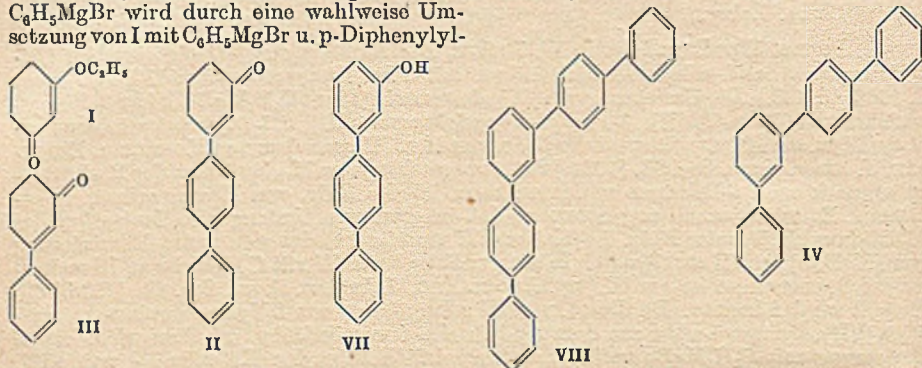
Extrahieren mit Bzl., Kp.<sub>1</sub> 134—135°, Kp.<sub>737</sub> 311°,  $n_D^{20}$  1,5939,  $D_4^{20}$  0,9968; Ausbeute 11%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3511—12. Okt. 1948. East Lansing, Mich., State Coll., Kedzie Chem. Labor.) GOLD. 2210

G. Forrest Woods und Irwin W. Tucker, *Die Reaktion von  $\beta$ -Cyclohexanon (Dihydroresorcin) und seines Enoläthyläthers mit Phenylmagnesiumbromid.* (Vgl. auch C. 1948. II. 486.) Die Umsetzung von Dihydroresorcin (I) mit  $C_6H_5MgBr$  liefert 3-Phenylcyclohexanol-(3)-on-(1) (II), 3-Phenyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon (III), 1,3-Diphenylcyclohexandien-(1,3) (IV) u. ein Harz. Während die Bldg. von II u. III nach dem von KOHLER u. ERICSON (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 2301) vorgeschlagenen Mechanismus der Reaktionsweise stark enol.  $\beta$ -Diketone verlaufen kann, ist die Bldg. von IV nur schwer zu erklären. Es wird jedoch angenommen, daß in gewissem Umfang eine Ionisation der Additionsverb. V unter Bldg. des Kations VI stattfindet, das sich unter Eliminierung von  $[MgBrO]^-$  zu III stabilisiert. In diesem Falle kann III mit  $C_6H_5MgBr$  zu IV weiterreagieren, was an isoliertem III (vgl. ABDULLAHO, J. Indian. chem. Soc. 12. [1935.] 62) erreicht worden konnte. Die Darst. von III gelang ferner aus Dihydroresorcinmonoäthyläther (VII), der am besten aus dem Ag-Salz des I mit Jodäthyl erhalten wird. Seine Umsetzung mit  $C_6H_5MgBr$  verläuft wahrscheinlich über den Ketoalkohol von VIII, der nicht isoliert wurde. — Die Struktur von II konnte durch Dehydratisieren zu III, die von III durch Dehydrieren zu *m*-Phenylphenol (IX) u. die von IV durch Dehydrieren zu *m*-Diphenylbenzol (X) u. durch Überführen in das Addukt XI mit Maleinsäureanhydrid sichergestellt werden.



Versuche: 3-Phenylcyclohexanol-(3)-on-(1) (II),  $C_{12}H_{14}O_2$ , aus I mit  $C_6H_5MgBr$  in Ae. u. Zers. der Rk.-Mischung mit wss.  $NH_4Cl$  u. Konzentrieren der äther. Lsg. als Nd., aus Aceton + Bzn., F. 155—155,5°. — 3-Phenyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon (III),  $C_{12}H_{12}O$ , aus dem äther. Filtrat, Kp.<sub>10</sub> 165—185°, aus Pae., F. 64,5—66°, u. 1,3-Diphenylcyclohexandien-(1,3) (IV),  $C_{18}H_{16}$ , Kp.<sub>0,2</sub> 176°, aus Pae., F. 98—99°. Bei der sauren Aufarbeitung der äther. Reaktionslsg. u. anschließender Wasserdampfdest. werden II u. III dehydratisiert. — III aus II in sd. Toluol mit einer Spur Jod; aus Pae. F. 64,5—66°. — Dihydroresorcinmonoäthyläther (VII),  $C_8H_{12}O_2$ , aus Dihydroresorcinsilber, das aus I u.  $AgNO_3$  mit verd.  $NaOH$  ( $pH$  5,5—6,0) gefällt werden kann, mit Jodäthyl in sd. Bzl., Kp.<sub>1</sub> 95—105°; (Ausbeute) 51%. III, aus VII mit  $C_6H_5MgBr$  in Ae.; nach der schwefelsauren Zers., Wasserdampfdest. u. Extraktion des Kolbenrückstands mit Pae., F. 64,5—66°; 87%; Oxim,  $C_{12}H_{13}ON$ , aus wss. A. u. Ae. + Pae., F. 113,5—118°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{16}O_4N_4$ , F. 228—230°; Semicarbazon,  $C_{13}H_{15}ON_3$ , aus A., F. 227—229° (Zers.); *p*-Nitrophenylhydrazon,  $C_{13}H_{17}O_2N_3$ , F. 182,5—185°. — 3-Phenylcyclohexanon,  $C_{12}H_{14}O$ , aus III in A. durch Hydrieren bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck in Ggw. von Pd-Kohle; Semicarbazon,  $C_{13}H_{17}ON_3$ , aus wss. A., F. 163,5—164,5°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{16}O_4N_4$ , gelb, F. 183—186°. — *m*-Phenylphenol (IX),  $C_{12}H_{10}O$ , aus III mit 5% ig. Pd-Kohle in sd. Cymol u. Extrahieren des Filtrats mit CLAISEN-Lsg.; hieraus nach dem Waschen mit Bzl. u. Pae. Ansäuern u. Aufnehmen in A., aus W., F. 73,5 bis 74,5°; Phenylurethan,  $C_{15}H_{15}O_2N$ , aus Bzn. + Bzl., F. 135—135,5°. — IV,  $C_{18}H_{16}$ , aus III mit  $C_6H_5MgBr$  in sd. Ae., aus A., F. 98—99°; 67%. — Maleinsäureanhydridaddukt XI,  $C_{22}H_{18}O_3$ , aus IV u. Maleinsäureanhydrid bei 130—150°, Extrahieren der pulverisierten Schmelze mit verd.  $NaOH$  u. Ansäuern; aus Aceton mit W., F. 149—151,5°. — *m*-Diphenylbenzol (X),  $C_{18}H_{14}$ , aus IV mit Pd-Kohle in sd. Cymol u. Entfernen des Lösungsm. im Vakuum, aus A., F. 86,5—86,8°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2174—77. Juni 1948. Coll. Park, Md., Univ., Chem. Labor.) GOLD. 2210

G. Forrest Woods und Irwin W. Tucker, *Synthese von m-Diarylbenzolen*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Nach den Erfahrungen der Rk. von Dihydroresorcinmonoäthyläther (I) mit  $C_6H_5MgBr$  wird durch eine wahlweise Umsetzung von I mit  $C_6H_5MgBr$  u. p-Diphenyl-



lithium eine Reihe m-Diarylbenzole aufgebaut. So liefert I mit p-Diphenyllithium 3-[Biphenyl-(4')]- $\Delta^2$ -cyclohexanon (II) u. mit  $C_6H_5MgBr$  3-Phenyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon (III). Das aus III mit p-Diphenyllithium über 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4')]-cyclohexadien-(1.3) (IV) als Zwischenstufe erhältliche m-Phenyl-[biphenyl-(4')]-benzol (V) ist auch aus II über das mit  $C_6H_5MgBr$  entstehende, IV isomere, 3-Phenyl-1-[biphenyl-(4')]-cyclohexadien-(1.3) (VI) zugänglich. II, das beim Dehydrieren m-[Biphenyl-(4')]-phenol (VII) liefert, ist wie III zur Umsetzung mit p-Diphenyllithium befähigt u. kann zur Herst. von m-Di-[biphenyl-(4')]-benzol (VIII) verwendet werden.

Versuche: 3-[Biphenyl-(4')]- $\Delta^2$ -cyclohexanon (II),  $C_{18}H_{16}O$ , aus I u. p-Diphenyllithium in sd. Ac.; nach dem Behandeln mit A. Zers. mit verd.  $H_2SO_4$ , aus A., F. 166—167°; (Ausbeute) 90%; 2.4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{24}H_{20}O_4N_4$ , F. 245 bis 246°; läßt sich nicht umkryst.; Semicarbazon,  $C_{19}H_{19}ON_3$ , F. 238—245°. — m-[Biphenyl-(4')]-phenol (VII),  $C_{18}H_{14}O$ , aus II mit Pd-Kohle in sd. Cymol u. Extrahieren mit CLAISEN-Lsg., aus Bzl., F. 230—231°; Phenylurethan,  $C_{25}H_{19}O_2N$ , aus Bzl. + PAe., F. 205 bis 206 5°. — 3-Phenyl-1-[biphenyl-(4')]-cyclohexadien-(1.3) (VI),  $C_{24}H_{20}$ , aus II mit  $C_6H_5MgBr$  in sd. Ac., aus Toluol, F. 161—162°. — 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4')]-cyclohexadien-(1.3) (IV),  $C_{24}H_{20}$ , aus III mit p-Diphenyllithium in Ac. bei Zimmertemp., F. 162—163°. — m-Phenyl-[biphenyl-(4')]-benzol (V),  $C_{24}H_{18}$ , aus IV oder VI durch Dehydrieren mit Pd-Kohle in sd. p-Cymol, F. 166—167°. — 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4')]-cyclohexan,  $C_{24}H_{24}$ , durch Hydrieren von IV oder VI in A. bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck in Ggw. von RANEY-Ni, als in Bzl. leicht lösl. Rk-Prod., aus Bzl. + A., F. 89—90°, neben wenig in Bzl. schwerlöslichem V. — 1.3-Di-[biphenyl-(4')]-cyclohexadien-(1.3) (IX),  $C_{30}H_{24}$ , aus II mit p-Diphenyllithium in sd. Ac., Zers. mit A. u.  $H_2SO_4$  u. Entfernen von Biphenyl durch Wasserdampfdest., aus Toluol, F. 265—269°. — m-Di-[biphenyl-(4')]-benzol (VIII),  $C_{30}H_{22}$ , aus IX mit Pd-Kohle in sd. Phenetol, aus Toluol, F. 264—266°. — 1.3-Di-[biphenyl-(4')]-cyclohexan,  $C_{30}H_{28}$ , durch Hydrieren von IX in Toluol in Ggw. von RANEY-Ni u. Füllen mit A., aus Toluol + A., F. 145 bis 145,5°, neben einer nicht näher untersuchten Substanz vom F. 312°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3340—42. Okt. 1948.)

GOLD. 2210

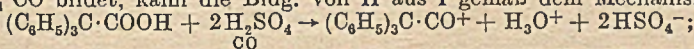
George H. Schneller und G. B. L. Smith, *Unsymmetrische Analoga von DDT*. Die Kondensation von Chloral mit substituierten Benzolen in Ggw. von  $AlCl_3$  verläuft in zwei Stufen. Zunächst wird ein 1.1.1-Trichlor-2-aryläthanol gebildet, welches dann unter W.-Austritt weiterreagieren kann. Je nach Art des Substituenten am Benzolkern bleibt die Rk. auf der ersten Stufe stehen oder geht ganz zu Ende. Ausgehend vom 1.1.1-Trichlor-2-[p-chlorphenyl]-äthanol (I) u. 1.1.1-Trichlor-2-[p-methoxyphenyl]-äthanol (II) stellen Vff. eine Reihe unsymm. DDT-Analoga dar. Während I in Ggw. von  $H_2SO_4$  weiterkondensiert werden muß, gelingt dies bei II in Ggw. von  $AlCl_3$ . „Methoxychlor“ (III) kann techn. aus Chloral u. Anisol (IV) in Ggw. von  $HCCl_3$  erzeugt werden.

Versuche: 1.1.1-Trichlor-2-[p-chlorphenyl]-2-[p-bromphenyl]-äthanol (V),  $C_{11}H_9Cl_4Br$ , durch Zutropfen von I zu Brombenzol u. 100% ig.  $H_2SO_4$  bei 60°, aus Chlf. + A. Kristalle,

F. 124,3—124,5°. — 1.1-Dichlor-2-[p-chlorphenyl]-2-[p-bromphenyl]-äthen, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>Br, aus vorst. Verb. durch Kochen mit alkoh. KOH, aus A. Kristalle, F. 105,8—106,5°. — Die Oxydation dieses Olefins mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig führt zu p.p'-Bromchlorbenzophenon (aus Chlf.+A. Kristalle, F. 148,5—149°). — 1.1.1-Trichlor-2-[p-chlorphenyl]-2-[p-jodphenyl]-äthan, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>J, aus Jodbenzol u. I analog V, aus Chlf.+A. Kristalle, F. 126,5 bis 127,0°. — 1.1-Dichlor-2-[p-chlorphenyl]-2-[p-jodphenyl]-äthen, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>J, durch Kochen der vorst. Verb. mit alkoh. KOH, aus A. Kristalle, F. 112—112,3°. — 4-Chlor-4'-jodbenzophenon, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OClJ, durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation der vorst. Verb. in Eisessig, aus Chlf.+A. Kristalle, F. 171,2—171,7°. — 1.1.1-Trichlor-2-[p-methoxyphenyl]-2-[p-äthoxyphenyl]-äthan (VI), C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, durch Zugabe von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> zu einer Mischung von II u. Phenetol, Wasserdampfdest. u. Chlf.-Extraktion, aus verd. A. Kristalle, F. 86,2—87°. — 1.1.1-Trichlor-2-[p-methoxyphenyl]-2-[p-oxyphenyl]-äthan, aus II u. Phenol analog der vorst. Verb., aus verd. A. Kristalle, F. 113—115° (nicht näher charakterisiert). — 1.1.1-Trichlor-2-[p-chlorphenyl]-2-[p-methoxyphenyl]-äthan konnte weder durch Einw. von I auf IV noch durch Umsetzung von II mit Chlorbenzol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> erhalten werden. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Kondensationsmittel führte zur Sulfonierung. Bei Anwendung eines Eisessig+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisches zur Kondensation von I mit IV bildete sich das Acetat I, aus A. Kristalle, F. 125—125,5°. — 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[p-methoxyphenyl]-äthan (III) („Methoxychlor“), durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu einer Mischung von IV u. wasserfreiem Chloral unter 12std. Rühren, Abtrennung des überschüssigen IV durch Wasserdampfdest., aus Chlf.+A. Kristalle, F. 88—89°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4057—59. Dez. 1948. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. of Chem.)

HENKEL, 2260

Hilton A. Smith und Robert J. Smith, Die Darstellung von Triphenylcarbinylläthern aus dem Triphenylcarboniumion. Bei dem Vers., Triphenyleisigsäure (I) in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach dem von NEWMAN (C. 1942. I. 1614) für die Veresterung ster. gehinderter Carbonsäuren beschriebenen Verf. mit Methanol zu verestern, wurde Triphenylcarbinylmethyläther (II) als Rk.-Prod. gefunden. Da I bei der Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> CO bildet, kann die Bldg. von II aus I gemäß dem Mechanismus

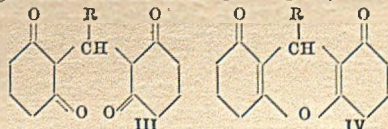


(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·CO<sup>+</sup> → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>(IV) → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(II) + H<sup>+</sup> erfolgen. Triphenylcarbinol (III), das gleichfalls mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Triphenylcarboniumion (IV) liefert, konnte daher gleichfalls mit Alkoholen in die entsprechenden Triphenylcarbinylläther übergeführt werden. Sek.- u. tert.-Butyl- u. Benzyläther konnten nach diesem Verf. nicht erhalten werden. Die Schwierigkeiten der Reindarst. der Triphenylcarbinylläther wurden durch ihre Zersetzlichkeit in Triphenylmethan u. Aldehyd sowie die Möglichkeit ihrer hydrolyt. Spaltung erhöht. Die Veresterung von 2.4.6-Trimethylbenzoesäure (V) nach dem Verf. von NEWMAN (l. c.) konnte durch Eingießen der Rk.-Mischung in W. in der Ausbeute wesentlich verbessert werden. Aus der Tatsache, daß die stark gehinderte V in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schneller verestert wird als Benzoesäure (VI), kann geschlossen werden, daß die Veresterung der V über ein Carboniumion verläuft, während es sich beim Verestern der VI um eine n. Säurekatalyse handelt.

Versuche: Triphenylcarbinylmethyläther (II), C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O, durch Eintropfen einer Lsg. von III in die 3—6fache Menge 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Methanol bei —10° u. Ausgießen der Rk.-Mischung auf Eis als Nd., aus Methanol F. 96—96,5° (Ausbeute) 97%. Triphenylcarbinylläthyläther, C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O, F. 82,5—83°, 94%. Triphenylcarbinypropyläther, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O, F. 54,5—55,5°, 88%. Triphenylcarbinylisopropyläther, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O, F. 113 bis 114°, 86%. Triphenylcarbinyln-butyläther, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>5.5</sub> 208°, 87%. Triphenylcarbinyloamyläther, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O, Kp.<sub>5.5</sub> 217°, 88%. Durch Ausgießen einer Lsg. der beschriebenen Äther in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Eis konnte III zurückgewonnen werden. II, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O, gleichfalls aus I in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Methanol, F. 96°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2400—01. Juli 1948. Knoxville, Tenn., Univ., Dep. of Chem.) GOLD, 2270

F. E. King und D. G. I. Felton, Cyclohexandion-(1,3), ein Reagenz zur Charakterisierung von Aldehyden. Das von MERLING (Liebigs Ann. Chem. 278. [1894.] 28) entdeckte Cyclohexandion-(1,3), Dihydroresorcin

(I), kann unter Verwendung von RANEY-Ni durch katalyt. Red. von Resorcin (II) in Ggw. starker Basen bequem dargestellt werden (vgl. E. P. 416 892, C. 1935. I. 632). I kondensiert leicht mit Aldehyden in alkoh. Lsg. in Ggw. katalyt. Mengen von Piperidin (vgl. HORNING u. HORNING, C. 1946. I. 945) unter Bldg. hochschmelzender Verbb. der Konst. III; in saurem Medium

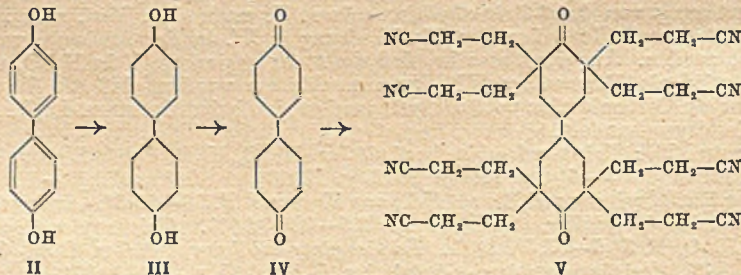


entstehen Verbb. vom Typ IV (vgl. VORLÄNDER u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 309. [1899.] 375).

Versuche: I, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrieren von II in 10%ig. NaOH mit RANEY-Ni bei 60–70° u. 100 at H<sub>2</sub>, nach dem Ausschütteln von überschüssigem II mit Ae. bei p<sub>H</sub> 7 gelbe Kristalle, aus Essigester + Ae. F. 105–106°. — Durch Kondensation von I mit den nachst. Aldehyden wurden folgende III-Verbb. erhalten: C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, aus I mit Veratrumaldehyd in sd. 50%ig. wss. A. + wenig Piperidin, nach dem Abkühlen als Nd., aus wss. A. Prismen, F. 164°; Anhydrid IV [R = (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>], analog unter Verwendung von konz. HCl, aus Bzl. Rhomben, F. 182–183°. — C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, mit Benzaldehyd, F. 217–218°; Anhydrid IV (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl. Prismen, F. 264°. — C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, mit Formaldehyd, F. 134°. — C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, mit Acetaldehyd, F. 155°. — C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, mit Propionaldehyd, F. 118–119°. — C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, mit n-Butyraldehyd, F. 97–98°. — C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N, mit o-Nitrobenzaldehyd, F. 212–213°. — C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N, mit m-Nitrobenzaldehyd, F. 209–210°. — C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N, mit p-Nitrobenzaldehyd, F. 218°. — C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd, F. 209–210°. — C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, mit m-Oxybenzaldehyd, F. 257°. — C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, mit p-Tolualdehyd, F. 187°. — C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, mit Isopropylbenzaldehyd, F. 97°. — C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, mit Zimtaldehyd, F. 216°. — C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, mit Anisaldehyd, F. 196°. — C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, mit Vanillin, F. 204–205°. — C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, mit Piperonal, F. 212°. — C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N, mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, F. 150°. — C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, mit Furfurol, F. 146°. — Anhydrid IV (R = HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus I u. o-Oxybenzaldehyd in konz. HCl, F. 233°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1371–72. Sept. Oxford, Dyson Perrins Labor.) GOLD. 2370

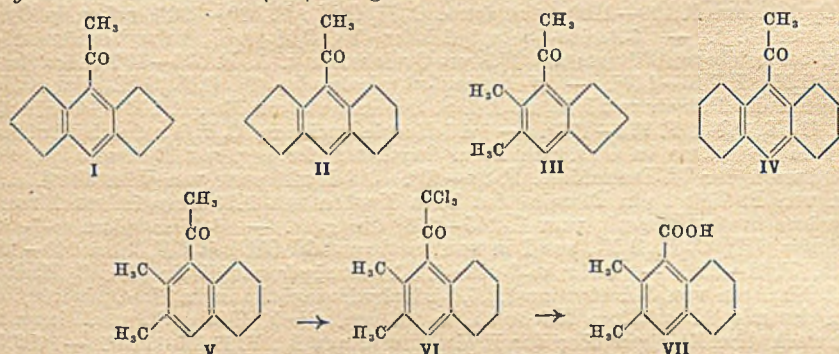
Wm. Bradley Reid jr. und James H. Hunter, Darstellung von Diphenylacetonitril. Diphenylacetonitril (I) konnte in 72%ig. Ausbeute aus Diphenylessigsäure (II) durch Dehydratisieren von Diphenylacetamid (III) mit POCl<sub>3</sub> erhalten werden; bei der Verwendung von SOCl<sub>2</sub> sinkt die Ausbeute um nahezu 6% (vgl. auch RUPE u. GRISGNE, Helv. chim. Acta 8. [1925.] 338). — III, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON, aus II mit SOCl<sub>2</sub> auf dem W.-Bad u. Behandeln des erhaltenen rohen Chlorids mit 28%ig. NH<sub>3</sub>, aus A. Kristalle, F. 165 bis 166°; Ausbeute 78,2%. — I, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N, aus III mit POCl<sub>3</sub> auf dem W.-Bad u. Zers. mit Eis u. NaOH bei p<sub>H</sub> 8, aus A. F. 72–73°; Ausbeute 90,4%; mit SOCl<sub>2</sub> entstehen analog 85% II vom F. 71,5–72,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3515. Okt. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp., Res. Labor.) GOLD. 2410

J. R. Schaefgen und P. J. Flory, Synthese einer achtbasischen Carbonsäure. Dicyclohexanonoktadecapropionsäure (I), als erste stabile achtbas. Säure, die zur Herst. achtkettiger Polymerer Verwendung finden soll, konnte aus 4,4'-Dioxydiphenyl (II) in 6%ig. Ausbeute aufgebaut werden.



Versuche: 4,4'-Dioxydicyclohexyl (III), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus II durch Hochdruckhydrierung über RANEY-Ni. — 4,4'-Diketodicyclohexyl (IV), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus III in Diphenyläther mit Cu-Chromit bei 260–270° (3 Stdn.) unter Entw. von 70% der berechneten Menge H<sub>2</sub>, Kp. 144–170°, aus Aceton u. n-Hexan F. 118–119°, Ausbeute 16,5%. Dioxim, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. ca. 290°, prakt. unlösl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Bis-[3.3.5.5-tetra-(β-cyanäthyl)-4-ketocyclohexyl] (V), C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>, aus IV in Dioxan mit Acrylnitril in Ggw. von Triton B (Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) bei Zimmertemp., nach dem Verdünnen mit W. aus Formamid + Nitromethan (ca. 8:2) Kristalle vom F. 280–287°, Ausbeute 66%. — Bis-[3.3.5.5-tetra-(β-carboxyäthyl)-4-ketocyclohexyl] (I), C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>18</sub>, aus V mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf dem W.-Bad, nach dem Verdünnen mit W. u. Umfällen des Na-Salzes Nadeln aus W., F. 274–277°; nach längerem Stehen steigt der F. auf 286–288°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2823–24. Aug. 1948. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co., Res. Labor.) GOLD. 2470

Richard T. Arnold und Paul N. Craig, *Der sterische Effekt von Methylengruppen*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1948. I. 24.) Von den Acetophenonen I—V liefert *Acetohydrindacen* (I) mit Hypochlorit 4-Hydrindacencarbonsäure, während *9-Acetoalkahydroanthracen* (IV) in ein relativ stabiles Trichlorketon übergeht; die Menge des mit Methylmagnesiumjodid gebildeten Methans nimmt in der Reihe IV > II > I ab, in der gleichen Reihenfolge wie die ster. Hinderung um die CO-Gruppe abnimmt. Die Ketone III u. V gliedern sich in diese Reihe ein: V > IV > III > II > I. IV u. V liefern definierte Trichlor-derivv., II u. III dagegen komplex zusammengesetzte Mischungen chlorierter Ketone mit Chlf. u. den entsprechenden aromat. Säuren. Das aus V erhältliche *5-Trichloracetyl-6,7-dimethyltetralin* (VI) konnte mit alkoh. KOH leicht in das Na-Salz der *6,7-Dimethyltetralin-8-carbonsäure* (VII) übergeführt werden.



Versuche: *6,7-Dimethyltetralin* (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, durch Hydrieren von 2,3-Dimethylnaphthalin in A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 110°, Kp.<sub>20</sub> 131—133°, Ausbeute 89%; liefert bei der Oxydation mit verd. HNO<sub>3</sub> im Rohr bei 165° (5 Stdn.) u. anschließendem Verestern der erhaltenen Säure mit Diazomethan *1,2,4,5-Benzotetracarbonsäuretetramethylester*, F. 141—143°. — *5-Aceto-6,7-dimethyltetralin* (V), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O, aus VIII u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> bei 0° mit Essigsäureanhydrid, Kp.<sub>1</sub> 150°, F. 50—52°, Ausbeute 40%. — *5-Trichloracetyl-6,7-dimethyltetralin* (VI), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>OCl<sub>3</sub>, aus V mit KOCl-Lsg., aus Eisessig u. Methanol F. 57—58,5°. — VII, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus VI mit sd. alkoh. KOH. — *3,4-Dimethylphenyl-β-chloräthylketon*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>OCl, aus o-Xylol u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> bei 0° mit β-Chlorpropionylchlorid, F. 72—72,5°, Ausbeute 90%. — *5,6-Dimethylhydrindon-(I)*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O, aus dem vorst. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) auf dem W.-Bad, nach dem Ausgießen auf Eis als gelbliches Prod., aus PAe. F. 61—62°; besteht aus 2 Isomeren, von denen eines durch Kristallisieren aus wss. A. u. PAe. rein erhalten werden konnte, F. 87—88°; *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON, F. 181—183°. — *5,6-Dimethylhydrinden*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>, durch Red. des vorst. in sd. Toluol + Eisessig mit Zn u. konz. HCl, Kp.<sub>25</sub> 115°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5314, Ausbeute 77%. — *4-Aceto-5,6-dimethylhydrinden* (III), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O, durch Acetylieren des vorst. in CS<sub>2</sub> mit Essigsäureanhydrid u. AlCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>25</sub> 166—167°, aus wss. A. u. PAe. F. 43°, Ausbeute 42%; *Oxim*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 133—134°. — *5,6-Dimethylhydrinden-4-carbonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus III in Methanol mit KOCl bei 60—65° u. Verseifen der erhaltenen Trichlorverb. mit methanol. KOH, F. 169—170°. — *Tetrahydrobenz-[f]-indan*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>, aus γ-[Hydrindenyl-(5)]-buttersäure mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100—120° u. Extrahieren des Zers.-Prod. mit Bzl., aus PAe. u. wss. A. F. 38—39°. — *Acetotetrahydrobenz-[f]-indan* (II), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O, wie für III beschrieben, Kp.<sub>1</sub> 167—170°, n<sub>D</sub><sup>24,5</sup> 1,5610, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2791 bis 2793. Aug. 1948.) GOLD. 2650

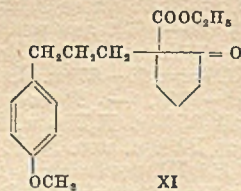
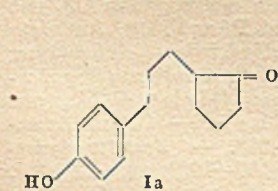
Richard T. Arnold und John Richter, *Der sterische Effekt von Methylengruppen*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Resonanz von p-Nitrodimethylaminen wird durch kernständige Substituenten in der Weise gestört, daß mit wachsender Größe der Substituenten die chinoide Grenzform, der eine Absorption bei 380 mμ zugeordnet werden kann (vgl. REMINGTON, C. 1947. 182), zugunsten der benzoiden Form zurückgedrängt wird. Es wird nun der ster. Einfl. von Methylengruppen in angegliederten 5- u. 6-Ringen untersucht. Die zur Prüfung verwendeten Verb. *4-Amino-7-nitrohydrinden* (I) u. *5-Amino-8-nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (II) wurden durch Nitrieren der entsprechenden Acetylaminoverbb. hergestellt. Die Abtrennung der als Nebenprod. auftretenden o-Nitroverb. gestaltete sich deshalb günstig, weil sie sich in ihrer Hydrolysegeschwindigkeit von der ihrer p-Isomeren deutlich unterscheiden. Während sich I u. II in ihrer Resonanzmöglichkeit kaum unterscheiden, wird durch den

Extinktionsunterschied von 4-Dimethylamino-7-nitrohydrinden (III) u. 5-Dimethylamino-8-nitro-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (IV) für den 6-Ring in IV eine stärkere ster. Hinderung für die Ausbildung der chinoiden Grenzform angezeigt, als dies für den 5-Ring in III der Fall ist.

Versuche: 4-Nitrohydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, durch fraktionierte Dest. einer durch Nitrieren von Hydrinden erhaltenen Mischung mit 5-Nitrohydrinden unter Verwendung einer PODBIELNIAK-Kolonne, Kp.<sub>g</sub> 105—107°, aus A. F. 44—45°, Ausbeute 17%. — 4-Acetylaminohydrinden, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON, durch Hydrieren des vorst. in Ggw. von RANEX-Ni u. Acetylieren, Ausbeute 82%. — 4-Amino-6-nitrohydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem vorst. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub> bei 0°, Kochen des mit Eis verdünnten Nitrierungsgemisches, Füllen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Behandeln der Fällung mit heißem Bzl. u. Neutralisieren mit NH<sub>3</sub>, aus Cyclohexan F. 109—110°; Acetylverb. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 189—190°; neben in Cyclohexan unlösl. I. — 4-Amino-5-nitrohydrinden (V), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Verdünnen des vorst. beschriebenen Filtrats mit W., aus Cyclohexan u. A. F. 106—107°; Acetylverb., C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 146—147°. — 4-Amino-7-nitrohydrinden (I), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Neutralisieren des Filtrats mit NH<sub>3</sub> als Nd. u. Sublimieren, aus Bzl. F. 140—141°; Acetylverb., C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 172—173°. — 4.7-Hydrindenchinon, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrieren von I in Essigsäure in Ggw. von Pt u. Oxydieren der Lsg. mit Bichromat u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nach der W.-Dampfdest. F. 39—40°. Die Hydrierung von V in absol. A. in Ggw. von Pt liefert ein Diamin, das beim Kochen mit 9.10-Phenanthrenchinon in Essigsäure in ein Phenazin vom F. 245—246° übergeht. — 4-Dimethylamino-7-nitrohydrinden (III), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I in wss. methanol. NaOH mit CH<sub>3</sub>J bei 140—150°, aus A. F. 81—82°. — 5-Amino-8-nitro-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (II), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Nitrieren von 5-Acetylaminohydrinden in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°, Verseifen der mit W. gefüllten Nitroverb. in sd. wss. alkoh. HCl u. Neutralisieren mit NH<sub>3</sub>, nach dem Reinigen über das Hydrochlorid aus A., F. 114,5—116°. — 1.2.3.4-Tetrahydro-5.8-naphthochinon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus II, wie für I beschrieben, F. 55—56°. — 5-Dimethylamino-8-nitro-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (IV), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 61—62°, Ausbeute 45%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3505—07. Okt. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) GOLD. 2650

Alain Horeau, Molekülstruktur und östrogene Aktivität. 4. Mitt. *p*-Oxyphenylpropyl- $\alpha$ -cyclopentanon. (3. vgl. C. 1947. 1184.) Vf. beschreibt die Darst. von *p*-Oxyphenylpropyl- $\alpha$ -cyclopentanon (Ia), in dem der arom. u. der alicycl. Ring, wie im Östron, durch 3 C-Atome getrennt sind. Die Synth. geht von Anisaldehyd (II) aus, der sich entweder durch Kondensation mit überschüssigem Äthylacetat (III) u. Na in den *p*-Methoxyzimtsäureäthylester (IV) u. dessen Red. nach BOUVEAULT-BLANC in den entsprechenden *p*-Methoxyphenylpropylalkohol (V) oder durch Kondensation mit Acetaldehyd (VI) in den *p*-Methoxyzimtaldehyd (VII) u. dessen Hydrierung in V überführen läßt. Durch Red. mit sek. Al-Butylat entsteht aus VII *p*-Methoxyzimtaldehyd (VIII), der sich leicht zu V hydrieren läßt. Während die Kondensation des 3-[*p*-Methoxyphenyl]-propylbromids (IXa) mit DIECKMANN-Ester (Cyclopentanon- $\alpha$ -carbonsäureester; Xa) u. Na-Äthylat in A. nur sehr schlechte Ausbeuten ergibt, gelingt sie in

guten Ausbeuten mit dem entsprechenden Jodid (IXb; Bldg. aus IXa durch Erhitzen mit KJ in Aceton). Man setzt IXb am besten mit der N-Verb. (Xb) des DIECKMANN-Esters um, wobei der 2-[3'-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-cyclopentanoncarbonsäure-(2)-äthylester (XI) entsteht (Bldg. auch aus dem Chlorid (IXc) u. der K-Verb. (Xc) des DIECKMANN-Esters). Xc ist in Toluol haltbar. Die direkte Decarboxylierung von XI zum methoxylierten Ia ist schwierig, so daß besser durch Erhitzen mit alkoh. NaOH zuerst die  $\alpha$ -[3-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-adipinsäure (XII) hergestellt wird, die mit Acetanhydrid cyclisiert u. schließlich mit HJ in Eisessig zu Ia entmethyliert wird.



Versuche: *p*-Methoxyzimtsäureäthylester (IV), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus frisch dest. II u. III mit Na-Pulver unter Kühlen, Ansäuern mit Essigsäure u. Dest. (Ausbeute 45%) oder wie vorst. mit Na-Überschuß u. vorsichtiger Zers. mit W. (Ausbeute 88%), Kp.<sub>15</sub> 177—180°, F. 48—49° (aus A.). — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-propylalkohol (V), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, a) durch Red. von IV nach BOUVEAULT u. BLANC in wasserfreiem Isomyllalkohol unter Erhitzen, Zugabe einer 5%ig. Lsg. von Al-Isobutylat in Butylalkohol u. Überschuß an Na, mit W. versetzt u. 1 Stde. zum Sd. erhitzt, Ausbeute 63%; b) aus nachst. Ester wie unter a in 63%ig. Ausbeute, Kp.<sub>14</sub> 157°, F. 25—36°. —  $\gamma$ -[*p*-Methoxyphenyl]-

ester (XI) entsteht (Bldg. auch aus dem Chlorid (IXc) u. der K-Verb. (Xc) des DIECKMANN-Esters). Xc ist in Toluol haltbar. Die direkte Decarboxylierung von XI zum methoxylierten Ia ist schwierig, so daß besser durch Erhitzen mit alkoh. NaOH zuerst die  $\alpha$ -[3-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-adipinsäure (XII) hergestellt wird, die mit Acetanhydrid cyclisiert u. schließlich mit HJ in Eisessig zu Ia entmethyliert wird.



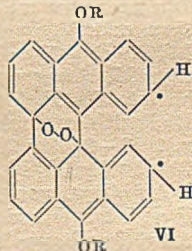
propionsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus IV in A. mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> 1/2 Stdc., Kp.<sub>13</sub> 157 bis 160°. — *p*-Methoxyzimtaldehyd (VII), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, durch Kondensation von II in wss.-alkoh. Lsg. mit VI u. 10%ig. NaOH 3 Wochen bei Zimmertemp. u. dann 24 Stdn. bei 27°, Kp.<sub>15</sub> 170—175°, F. 59° (aus Bzl.-Ligroin). — *p*-Methoxyzimtalkohol (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus VII in sek. Butylalkohol u. 5%ig. Al-Isobutylatlsg. unter Erhitzen, F. 76° (aus wss. A.). Die Red. mit H<sub>2</sub> an RANEY-Ni führt in ausgezeichneten Ausbeuten zu V. — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-propylchlorid (IXc), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OCl, aus V, Dimethylanilin in Chlf. u. SOCl<sub>2</sub> unter Kühlung u. 2std. Erhitzen zum Sd., Kp.<sub>13</sub> 144—145°. — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-propylbromid (IXa), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OBr, aus einer 60° warmen Lsg. von V in CCl<sub>4</sub> u. PBr<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub> unter 1/2std. Erhitzen, Kp.<sub>17</sub> 158—160°. — Cyclopentan- $\alpha$ -carbonsäureäthylester-Na (Xb), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Na, aus Xa in A. u. 10nNaOH unter heftigem Schütteln, perlmutterglänzendes, zum Niesen reizendes Pulver. — 2-[3'-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-cyclopentanocarbonsäure-(2)-äthylester (XI), a) aus IXc, NaJ in Aceton u. Xb unter 12std. Erhitzen, Ausbeute 75%. b) unter Kühlung u. heftigem Schütteln von Xa u. Na-Pulver in Toluol, 1/2std. Erhitzen u. nach Zugabe von IXa weiteres 40std. Erhitzen, Kp.<sub>13</sub> 234—236°; Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 154—155°. —  $\alpha$ -[3-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-adipinsäure (XII), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, durch Verseifung von XI durch 3/4std. Erhitzen mit 10nNaOH in A., F. 87—88°; Ausbeute 71%, neben wenig Ib. —  $\alpha$ -[3-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-cyclopentanon (Ib), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus XII u. Essigsäureanhydrid u. Abdest. der entstehenden Essigsäure, Abspaltung von CO<sub>2</sub>, Kp.<sub>21</sub> 217 bis 220°, Ausbeute 61,5%; Semicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 187—188°. —  $\alpha$ -[3-(*Oxyphenyl*)-propyl]-cyclopentanon (Ia), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Ib in Eisessig u. HJ, schöne Nadeln aus Ae.+PAe., F. 82°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 414—17. März/April 1948. Coll. de France, Labor. de Morphologie experim. et Endocrinologie.)

TOEPEL, 2700

A. Horeau und J. Jacques, Molekülstruktur und östrogene Aktivität. 5. Mitt. Über einige sich vom Naphthalin ableitende östrogene Phenole. (4. vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen nach, daß die  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthylallenolsäure (COURRIER, HOREAU u. JACQUES, C. 1947. 1093) in allen Verhältnissen mit dem Hexöstrol krist., im Gegensatz zu Triphenyläthylen (östrogen), Benzylidenfluoren (inakt.), Triphenylbromäthylen (östrogen) u. Benzylidenbromfluoren (inakt.). Die letztgenannte Verb., C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>Br, wird durch Bromierung aus Benzylidenfluoren in CS<sub>2</sub> dargestellt. Nach Trocknung im Vakuum wird das Dibromid auf 130° erhitzt, bis kein HBr mehr entweicht; aus Essigsäure gelbe Prismen, F. 128—129° (Block), 126,5—127° (Röhrchen). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 707—11. Mai/Juni 1948.)

ROTTER, 2700

Hans Brockmann und Rudolf Mühlmann, Über photooxydable Derivate des Helianthrons. Vff. haben die Photooxydation von meso-Dibenzoyloxy- (I), meso-Diacetoxy- (II) u. meso-Dimethoxyhelianthron (III) untersucht; diese Verbb. werden in besserer Ausbeute als der Stamm-KW-stoff Helianthron (IV) selbst gewonnen. Die roten Lsgg. von I—III zeigen rote Fluoreszenz u. etwas langwelligere Absorptionsbanden als IV, im Licht werden sie in kurzer Zeit gelb. Die Geschwindigkeit der Ausbleichung (kleiner als bei IV) ist vom Lösungsm. abhängig, sie geht parallel mit der Fluoreszenzstärke: in 100 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub>, Bzl., Pyridin, Anisol oder Chlf. werden 20 mg I in 3 Min. entfärbt, in Anilin in 30 (Min.), in Nitrobenzol in 210. Bei der Rk. entstehen gelbe Monoperoxyde, die aus CS<sub>2</sub>-Lsg. kristallin erhalten wurden u. in Anisol bei höherer Temp. den O<sub>2</sub> wieder abspalten. Bei weiterer Belichtung werden diese Verbb. oxydativ in der Hauptsache zu Helianthron (V) abgebaut. Bldg. von Diperoxyden wurde nicht beobachtet.

I: R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>II: R = COCH<sub>3</sub>III: R = CH<sub>3</sub>

VI

Nach ihren Eigg. ist für die Photooxyde die Biradikalstruktur VI am wahrscheinlichsten, die schon von DUFRASSE u. SAUVAGE (C. 1947. 1553) vorgeschlagen wurde. — V, nach SCHOLL u. MANSFELD (Ber. dtsch. chem. Ges. 43. [1910.] 1734), Reinigung durch Chromatographieren aus Bzl. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluieren mit Bzl. (50) + Nitrobenzol (80) + Methanol (1), gelbe Nadeln. I—III wurden ebenfalls durch Chromatographieren gereinigt. — I, C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, durch Lösen von V in NaOH u. Na-Dithionit unter Durchleiten von H<sub>2</sub> bei 70° u. Zugabe von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl zu der grünen Küpe, aus Bzl. + Methanol dunkelrote Platten, Zers. ab 200°; Photooxyd von I, C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, aus I in CS<sub>2</sub> mit der berechneten Menge O<sub>2</sub> unter Belichtung mit einer 200 Watt-Lampe, gelbe Nadeln aus Aceton,

Zers. 230°. — II, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus V mit Acetanhydrid, Na-Acetat u. Zn-Staub, aus Bzl.-Methanol, dunkelrote Nadeln, Zers. ab 230°; *Photoxyd*, wie bei I, aus Aceton-CS<sub>2</sub>, gelbe Blättchen. — III, C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus der Küpe wie bei I mit Dimethylsulfat in Ac., dunkelrote Nadeln, F. 222°; *Photoxyd*, C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, wie bei I, gelbe Nadeln aus Aceton-CS<sub>2</sub>. (Chem. Ber. 81. 467—72. Dez. 1948. Göttingen, Univ.) KRESSE. 2950

Philip S. Bailey und Joe T. Kelly, *Die Reaktion von Alkoholen mit 1.2-Dibenzoyl-äthylen*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1948. II. 845.) In Fortsetzung der in der 1. Mitt. (I. c.) begonnenen Unters. wurde gefunden, daß 1.2-Dibenzoyläthylen (I) unter schwach sauren Rk.-Bedingungen in Ggw. von Aminhydrochloriden auch mit n-Propanol u. Isobutanol unter Bldg. von 3-Alkoxy-2.5-diphenylfuranen reagiert; die übrigen isomeren Butanole, n-Amylalkohol u. Phenol zeigen diese Rk. nicht. Bei der Steigerung des Verhältnisses Triäthylammoniumchlorid: I auf 1:100 fällt die Ausbeute um 95%. Für den Rk.-Mechanismus wird angenommen, daß sich ein Gleichgewicht mit den 1.2-Dibenzoylalkoxyäthanen (II) einstellt. So liefert z. B. 1.2-Dibenzoylmethoxyäthan (IIa) unter den für I angewendeten Rk.-Bedingungen 3-Methoxy-2.5-diphenylfuran (III) neben I u. hochschmelzenden u. öligen Produkten. Aus der Rk. von I mit Alkoholen konnten jedoch II nicht isoliert werden. Die Tatsache, daß IIa mit A. unter Bldg. von 3-Äthoxy-2.5-diphenylfuran (IV) reagiert, kann als Beweis für das Vorliegen eines Gleichgewichts angesehen werden. Außerdem kann III in Ggw. von Triäthylammoniumchlorid mit A. in IV, u. IV mit Methanol in III übergeführt werden. Es kann ferner angenommen werden, daß der durch das Aminhydrochlorid katalysierte Furanring-schluß die treibende Kraft der Rk. darstellt. Da das beim Benzalacetophenon denkbare Alkoholaddukt keinen Ringschluß ausführen kann, ist nach Ansicht der Vff. die Existenz eines solchen Addukts auch nicht zu erwarten (vgl. auch KOHLER, J. Amer. chem. Soc. 42. [1909.] 375).

Versuche: 2.5-Diphenyl-3-n-propoxyfuran (V), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus I u. Triäthylammoniumchlorid in sd. absol. n-Propanol u. propanol. HCl(p<sub>H</sub> 2—3), Abdampfen des Lösungsm. im Luftstrom u. Extrahieren mit Ä., aus Methanol F. 84—86°; (Ausbeute) 15%; daneben ein Prod. vom F. 184—186°; bei 90° entstehen 22% V. — 3-Isobutoxy-2.5-diphenylfuran (VI), C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus A. F. 71—72°; 23%. V u. VI konnten aus 1.2-Dibenzoyl-1.2-dibromäthan mit n-Propanol bzw. Isobutanol nicht erhalten werden. — I liefert mit n-Amylalkohol u. sek.-Butanol Öl; mit tert.-Butanol entsteht wenig einer krist. Verb. vom F. 91—92° u. mit n-Butanol ein Prod. vom F. 164—165° (aus A.). — Über Vers. zur Best. der optimalen Rk.-Bedingungen vgl. Original. — 3-Methoxy-2.5-diphenylfuran (III), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus IIa mit Triäthylammoniumchlorid in sd. methanol. HCl, neben I u. einem öligen Produkt. IV, wurde bei der Rk. von IIa mit A. nicht gefunden. — 3-Äthoxy-2.5-diphenylfuran (IV), aus III mit Triäthylammoniumchlorid in sd. alkoh. HCl (24 Stdn.); 80%; nach 10std. Kochen waren 60% IV u. 10% des Prod. vom F. 186° entstanden. III analog aus IV, 50%. Bei dem Vers., 3-Chlor-2.5-diphenylfuran mit Methanol oder A. umzusetzen, wurde das Ausgangsmaterial zu 92% wieder zurückgewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3442—44. Okt. 1948. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) GOLD. 3061

Philip D. Caesar, *Alkylierung von Thiophen mit Olefinen*. Thiophen (I) kann durch Olefine unter milden Bedingungen alkyliert werden, ohne daß im größeren Umfang Zers. oder Vorharzung eintritt (vgl. Kurz u. Corson, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1477). Reaktive Olefine (Isobutylene, Trimethyläthylen, Diisobutylene) werden dabei zu einer Mischung von I u. AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder den BF<sub>3</sub>-Komplexen mit W., Ac., A., Äthylacetat oder Essigsäure bei 25—85° u. n. Druck gegeben, es entstehen dabei Mono- u. Dialkylthiophene. Weniger reaktive Olefine [Penten-(I), Octen-(I), Hexadecen-(I)] werden mit 90—96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder BF<sub>3</sub> + W. gemischt u. bei 75—150° mit I umgesetzt. 70—80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Dioxyfluorbor-säure begünstigen die Bldg. von monosubstituierten I, bei Ggw. von BF<sub>3</sub>-Ac. entstehen vorzugsweise Dialkyl-I. Die Struktur der Rk.-Prodd. hat Vf. nicht bestimmt, bei reaktiven Olefinen ist die Bldg. von 2- bzw. 2.5-Alkyl-I wahrscheinlich, während bei reaktionsträgen Olefinen verzweigte Prodd. oder auch 3-Verbb. auftreten können. — 2-tert.-Butylthiophen, Kp.<sub>760</sub> 165—165,5°, D.<sup>25</sup> 0,9467. — 2.5-Di-tert.-butylthiophen, F. 21—22°, Kp.<sub>760</sub> 226—227°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4928, D.<sup>25</sup> 0,9103; 2-tert.-Amylthiophen, Kp.<sub>760</sub> 188—189°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5007, D.<sup>25</sup> 0,9475. 2.5-Di-tert.-Amylthiophen, Kp.<sub>760</sub> 256—257°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4954, D.<sup>25</sup> 0,9135. 2-tert.-Octylthiophen, Kp.<sub>4</sub> 81 bis 82°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4980, D.<sup>25</sup> 0,9223. 2.5-Di-tert.-octylthiophen, F. 36—37°, Kp.<sub>3</sub> 146—147°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4890. — Pentylthiophen, Kp.<sub>11,0</sub> 195—197°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4972. Dipentylthiophen, Kp.<sub>760</sub> 265—270°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4950. Octylthiophen, Kp.<sub>760</sub> 245—246°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4916. Dioctylthiophen, Kp.<sub>760</sub> >300°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4902. Hexadecylthiophen, Kp.<sub>2</sub> 150—160°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3623—25. Nov. 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum-Oil Co. Inc.)

Robert B. Carlin und E. E. Fisher, *Untersuchungen über die Fischersche Indolsynthese*. 1. Mitt. Die FISCHERSCHE Indolsynth., die eine „Orthobenzidin“-Umlagerung des Arylhydrazons einschließt (vgl. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1924, 827 u. früher), ein Mechanismus, wie er auf die CLAISENSCHE Allylverschiebung übertragen werden kann, liefert bei besetzter o-Stellung, unter Verwendung von 2,6-Dichlorphenylhydrazonen 5,7-Dichlorindole, die Ausbeuten betragen bis zu 33%, der Rest ist ein Harz. So kann z. B. aus Acetophenon-2,6-dichlorphenylhydrazon (I) unter den Bedingungen der Indolsynth. 2-Phenyl-5,7-dichlorindol (II) erhalten werden. Die Konst. des II ergab sich aus seiner Synth. aus dem I isomeren Acetophenon-2,4-dichlorphenylhydrazon (III). Da die aus den entsprechenden 2,5- u. 3,5-Dichlorphenylhydrazonen erhaltenen Indole von II verschieden sind, wird angenommen, daß bei der Indolsynth. aus I eine Verschiebung eines Cl-Atoms stattgefunden hat. Die Bldg. anderer Prodd., durch p-Umlagerung oder Cl-Abspaltung, ist möglich, wurde aber nicht untersucht.

Versuche: 2,6-Dichlorphenylhydrazin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus 2,6-Dichloranilin in Eisessig gelöst, durch Diazotieren mit konz. HCl u. Nitrit u. Red. der Diazoverb. mit SnCl<sub>2</sub> + HCl, Nadeln, F. 100,5–101,5°; (Ausbeute) 83%. Ferner folgende Isomere: 54% 2,5-, F. 104,5°; 78% 2,4-, F. 94,5° u. 58% 3,5-, F. 118°. — Acetophenon-2,6-dichlorphenylhydrazon (I), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus den Komponenten in Ggw. von wenig Eisessig auf dem W.-Bad, F. 63,5°, 89%; beständig. — Aceton-2,6-dichlorphenylhydrazon (IV), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 115°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5832; 36%; beständig. — p-Phenylacetophenon-2,6-dichlorphenylhydrazon (V), C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 173°; 85%; verfärbt sich wenig. — p-Chloracetophenon-2,6-dichlorphenylhydrazon (VI), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 60°; 95%; wenig beständig. — Cyclohexanon-2,6-dichlorphenylhydrazon (VII), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 34°; 80%; beständig. 2-Pentanon-2,6-dichlorphenylhydrazon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5618; 75%; verfärbt sich wenig. — Acetophenon-2,4-dichlorphenylhydrazon (III), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 85°; 86%; wenig beständig. — Aceton-2,4-dichlorphenylhydrazon (VIII), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 42°; 67%; wenig beständig. — p-Phenylacetophenon-2,4-dichlorphenylhydrazon (IX), C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 150°; 83%; verfärbt sich wenig. — p-Chloracetophenon-2,4-dichlorphenylhydrazon (X), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 139°; 67%; verfärbt sich wenig. — Cyclohexanon-2,4-dichlorphenylhydrazon (XI), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 68°; 69%; sehr unbeständig. — Acetophenon-2,5-dichlorphenylhydrazon (XII), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, im Hochvakuum dest., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6698; 80%; beständig. — Acetophenon-3,5-dichlorphenylhydrazon (XIII), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. ca. 62°; sehr unbeständig, die Zers. ist schon 5 Min. nach Isolierung deutlich. — 2-Phenyl-5,7-dichlorindol (II), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, aus I mit der 5fachen Menge ZnCl<sub>2</sub> durch vorsichtiges Zusammenschmelzen bei 200°, nach Zugabe von Sand Abkühlen der Schmelze, Verreiben mit 2%ig. HCl u. Extrahieren der HCl-sauren Lsg. mit Bzl., F. 142°; 7%; durch Erhitzen der Komponenten in Nitrobenzol (180°) u. Entfernen des Lösungsm. durch W.-Dampfdest. entstehen 11%, in Phenol (170°) werden 16% u. in p-Kresol (200°) 26% II gebildet. 22% II aus III bei 210°, F. 142°. — 2-Methyl-5,7-dichlorindol (XIV), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NCl<sub>2</sub>, aus IV in Nitrobenzol bei 165°, nach der Hochvakuumdest. aus Bzn., F. 66,5°; 22%; ohne Lösungsm. bei 200° entstehen nur 0,5%. XIV, auch aus VIII in Nitrobenzol bei 150° in 43%ig. Ausbeute; ohne Lösungsm. bei 190° werden 9% gebildet. — 2-[p-Biphenyl]-5,7-dichlorindol, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>2</sub>, aus V bei 260°, aus A. Tafeln, F. 214°; 33%; aus IX entstehen bei 230° 55%. — 2-[p-Chlorphenyl]-5,7-dichlorindol, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>NCl<sub>3</sub>, aus VI bei 300°, aus A. Nadeln, F. 166°; 21%; aus X bei 285° entstehen 36%. — 2,3-Tetramethylen-5,7-dichlorindol, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, aus XI in wss. A. in Ggw. von HCl bei ca. 100°, aus A. Tafeln, F. 68°; 97%; in Nitrobenzol bei 60° ist die Ausbeute sehr gering. — 2-Phenyl-4,7-dichlorindol, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, aus XII bei 225°, nach der Hochvakuumdest. aus Bzn. F. 106°; 33%. — 2-Phenyl-4,6-dichlorindol, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, aus XIII bei 277°, aus A. Nadeln, F. 115°; 11%. — 2-Phenylindol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N, aus II durch Hydrieren in alkoh. NaOH in Ggw. von RANEY-Ni bei 75°, aus A. F. 188–189°; Rohprod. ca. 90%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3421–24. Okt. 1948, Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

GOLD. 3081

H. Feichtinger, 4-Amino-3-mercapto-1,2,4-triazol durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrachlordimethylsulfid. Tetrachlordimethylsulfid, das als stabile, die Haut nicht reizende Fl. bei der Chlorierung von Dimethylsulfid oder symm. Dichlordimethylsulfid entsteht (vgl. C. 1949. II. 964), liefert bei der Einw. von Hydrazinhydrat unter Entw. von H<sub>2</sub>S u. NH<sub>3</sub> 4-Amino-3-mercapto-1,2,4-triazol (I) als definiertes Reaktionsprodukt. Es ist mit dem von STOLLÉ u. BOWLES (Ber. dtsch. chem. Ges. 41. [1901.] 1101) aus Orthoameisensäureester u. Thiocarbohydrazid dargestellten I identisch. (Z. Naturforsch. 3b. 377. Sept./Okt. 1948. Hannover, Reichsinst. für Erdölforschung.)

GOLD. 3153

Ronald A. Eade und J. Campbell Earl, Weitere Untersuchungen über die Sydnone. (Vgl. C. 1946. I. 1398.) N-Phenylsydnon (I) wird in wss. Lsg. von schwach alkal. reagierenden

Salzen unter Bldg. von Harzen zers., während mit NaOH *N-Nitrosophenylglycin* entsteht. *C-Brom-N-phenylsydnon* (II) gibt bei der alkal. Zers. hauptsächlich Anilin, NaNO<sub>2</sub> u. Na-Oxalat. Bei der Darst. von *C,N-Diphenylsydnon* aus opt. akt. (–)-*N-Nitroso-α-anilinophenyllessigsäure* verschwindet die opt. Aktivität im Laufe der Reaktion. Nach den üblichen Methoden werden einige neue Sydnone dargestellt.

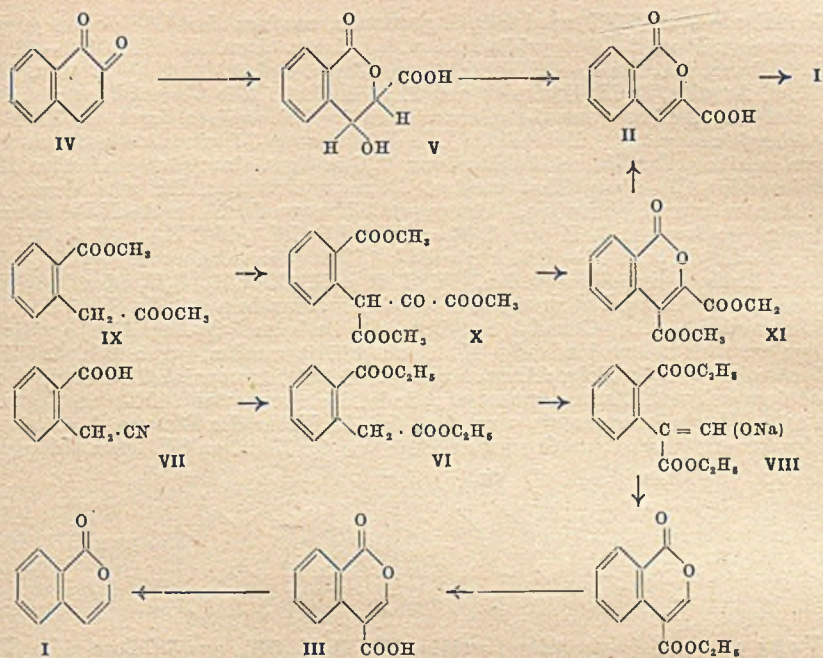
V e r s u c h e (Ausbeuten in Klammern): Zers. von I mit sd. Na-Acetatlg. liefert 18–24% CO<sub>2</sub> neben Harzen. Die Zers. beginnt mit Na-Oxalat Na-Hydrogenoxalat-Gemischen bei p<sub>H</sub> > 5. — Zers. von II mit NaOH in wss. Lsg. gibt Anilin (90%, nachgewiesen als Benzolazo-β-naphthol), Na-Oxalat (45%) u. NaNO<sub>2</sub> (62%). — *C,N-Diphenylsydnon* (IV), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus α-Anilinophenyllessigsäure (III) in Eisessig + W. mit NaNO<sub>2</sub> bei 3–5° in 90 Min. u. dann mit Acetanhydrid in 24 Stdn. bei 20°, Kristalle aus Methanol, F. 183–184°. Aus opt.-akt. (–)-III wurde bei analoger Rk. inakt. IV erhalten. — *N-Nitrosobenzylglycin*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Benzylglycinäthylester durch alkal. Hydrolyse u. anschließende Nitrosierung mit NaNO<sub>2</sub> + HCl bei 0°, Kristalle aus W., F. 140,5–141°. — *N-Benzylsydnon*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid bei 75–80° in 6 Stdn., Kristalle aus verd. A., F. 68–69°. — *N-Cyclohexylsydnon*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, analog aus *N-Cyclohexylglycinhydrochlorid* über *N-Nitroso-N-cyclohexylglycin* (aus W., F. 117–118° (Zers.); 55%), Kristalle aus W., F. 64,5° (52%). — *m-Bromphenylglycinäthylester*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus *m-Bromanilin* u. Bromessigester mit Na-Acetat in sd. A., Kristalle aus A., F. 118,5–119°. — *m-Bromphenylglycin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus vorst. Verb., F. 102,5–103,5° (fast 100%). — *N-Nitroso-m-bromphenylglycin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus vorst. Verb. mit NaNO<sub>2</sub> in Eisessig, Kristalle aus verd. A., F. 119 bis 120° (Zers.). — *N-m-Bromphenylsydnon*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid in 6 Tagen bei 20°, Kristalle aus A., F. 152–153° (Zers.) (75%). — *N-Nitroso-p-bromphenylglycin*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus *p-Bromphenylglycin* (F. 98°), Kristalle aus verd. A., F. 126° (Zers.) (95%). — *N-p-Bromphenylsydnon*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid in 14 Tagen bei 20°, F. 137,5–138,5° (Zers.). Zers. sich beim Umkristallisieren. — *N-Nitroso-o-carboxyphenylglycin*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus *o-Carboxyphenylglycin*, Kristalle aus W., F. 112–113° (Zers.). — *N-o-Carboxyphenylsydnon*, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid in 3 Wochen bei 20°, Kristalle aus A., F. 205–206° (Zers.). — *N-p-Carboxyphenylsydnon*, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus *p-Carboxyphenylglycin* (F. 255° Zers.) über die Nitrosoverb., Kristalle aus Cyclohexanon, F. 248–249° (Zers.) (70%). — *C-Phenyl-N-methylsydnon*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Phenylsarkosin durch Nitrosieren u. dann mit Acetanhydrid, Kristalle aus W., F. 131–132°. — *C-Chlor-N-phenylsydnon*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus I mit Chlor in Eisessig + Na-Acetat, Kristalle aus verd. A., F. 127° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 2307–10. Dez. Sydney, N. S. W., Univ. u. Techn. Coll.)

K. FABER. 3163

Ernest H. Huntress und Robert T. Olsen, *3-Halocumarin-4-carbonsäureäthylester*. *3-Chlorcumarin-4-carbonsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus Phenol u. Oxalchloracetessigsäureäthylester mit kalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, später bei Zimmertemp. (8 Tage) u. Zers. mit Eis, aus 50%ig. A., F. 116,3–116,6°, Ausbeute 15,4%. *3-Bromcumarin-4-carbonsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br, analog in Ae. als Lösungsm., aus 70–80%ig. A. gelbe Kristalle, F. 120,7–121,3°, Ausbeute 14,7%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2831. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Chem., u. Easton, Pa., General Aniline & Film Corp., Central Res. Labor.)

GOLD. 3211

H. W. Johnston, C. E. Kaslow, Arne Langsjoen und R. L. Shriner, *Isocumarin*. Es wurde gefunden, daß *Isocumarin* (I) am besten durch Decarboxylieren von *Isocumarin-3* (II)-, bzw. *-4-carbonsäure* (III) mit Cu erhalten werden kann. — Die Oxydation von *1,2-Naphthochinon* (IV) mit Calciumhypochlorit liefert *o-Carboxyphenylglycerinsäure-δ-lacton* (V), das mit konz. HCl in II übergeführt werden kann. Die Gesamtausbeute aus β-Naphthol, das zur Herst. von IV verwendet wurde, betrug 11,6% I. — Für die Gewinnung der III war die Darst. des *Homophthalsäureäthylesters* (VI) notwendig, der durch Verestern der durch Chromsäureoxydation aus Inden entstehenden Homophthalsäure oder aus *o-Carboxyphenylacetonitril* (VII), das leicht aus Phthalid u. KCN entsteht, erhalten werden konnte. Die Kondensation von VI mit Äthylformiat lieferte den Diester VIII, der ohne Isolierung zum Äthylester der III ringgeschlossen wurde. Die Gesamtausbeute, ausgehend von Phthalid betrug 16,4%. — Die Kondensation von *Homophthalsäuredimethylester* (IX) mit Oxalsäuremethylester nach Woroschow u. Bogussewitsch (C. 1941. I. 3076) führte über den Ketoester X zum *Isocumarin-3,4-dimethyläther* (XI), der beim Verseifen in II übergeht. Die Gesamtausbeute an I nach diesem Verf. betrug ausgehend von Phthalid 7% u. ausgehend von Inden 7,3%. — Die II besaß nur die Hälfte der Wirksamkeit des Dicumarols (als die Blutgerinnung hinderndes Mittel); I verursachte nur ein vorübergehendes Fallen des Blutdrucks bei anästhesierten Katzen.



Versuche: IV,  $C_{10}H_6O_2$ , aus 1-Aminonaphthol-(2)-hydrochlorid nach FIESER, (Ausbeute) 51%. V,  $C_{10}H_6O_5$ , durch Oxydation von IV mit einer geklärten Calciumhypochloritlg. bei  $10^\circ$  u. Auslösen des erhaltenen Nd. mit heißer verd. HCl, aus W. Kristalle, F. 207–209°, 46%. II,  $C_{10}H_6O_4$ , aus V mit konz. HCl im Rohr bei  $160^\circ$  (16 Stdn.), aus W., F. 245–246°, 82%. — VII,  $C_8H_7O_2N$ , aus Phthalid u. KCN bei  $200^\circ$  (3 Stdn.), Lösen des Rk.-Prod. in W., Neutralisieren mit HCl (kongoneutral) u. Fällen des Filtrats durch schnelle Zugabe von konz. HCl, F. 113–117°, 89%. VI,  $C_{13}H_{10}O_4$ , aus VII in sd. A. in Ggw. von  $H_2SO_4$ , Ausgießen auf Eis u. Extrahieren mit Ae., Kp.<sub>19</sub> 164–169°,  $n_D^{20}$  1,5072, 56%. III,  $C_{10}H_6O_4$ , durch Zugabe einer mit Ae. verd. Mischung von VI u. Athylformiat zu Na-Grieß unter Ae. in exothermer Rk., Verdünnen mit W., Ansäuern des wss. Anteils mit  $H_2SO_4$  u. Behandeln des ausgefallenen Öles mit konz. HCl in sd. Eisessig als Nd., aus A. Nadeln, F. 251–252°, 44%. XI,  $C_{13}H_{10}O_6$ , nach WOROSIZOW u. BOGUSSEWITSCH (l. c.) aus IX, Oxalsäuremethyl ester u. Na in absol. Ae. bei  $25^\circ$  (46 Stdn.) u. Erwärmen des in 20,8%ig. Ausbeute erhältlichen X auf  $100^\circ$ , aus Methanol, F. 130,5–131,7°, 49% (bezogen auf X). II,  $C_{10}H_6O_4$ , aus XI mit sd. konz. HCl, aus W. Kristalle, F. 246–247°, 45%. I,  $C_9H_6O_2$ , aus II oder III mit Cu-bronze bei  $300^\circ$  unter  $CO_2$ -Entw., Kp.<sub>20</sub> 155–156°, aus wss. Methanol oder PAc. Nadeln, F. 44–45°, 65% bzw. 75%. (J. org. Chemistry 13. 477–83. Juli 1948. Bloomington, Ind., Iowa State Univ. u. Indiana Univ., Chem. Labors.) GOLD. 3211

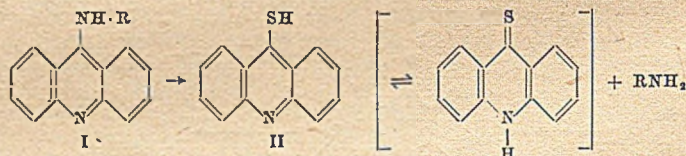
Robert L. Frank und Carl Weatherbee, *Pyridine*. 3. Mitt. 3-n-Butylpyridin und eine ungewöhnliche Alkylierung bei seiner Synthese. (2. vgl. C. 1949. II. 316.) 3-n-Butylpyridin (I) wurde synthetisiert u. als ident. mit einem Dehydrierungsprod. von Nicotin befunden. — Nicotinsäurenitril (II) gibt bei der Rk. mit 4 Moll.  $n-C_3H_7MgBr$  nicht das erwartete Pyridyl-(3)-n-propylketon (III), sondern 4-n-Propylpyridyl-(3)-n-propylketon (IV) (nach SHRINER u. TURNER, J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 1267, sollen aus 1 Mol. Nitril u. 4 Moll. GRIGNARD-Verb. optimale Ausbeuten an Ketonen erhalten werden). Pyridin selbst wird unter den gleichen Bedingungen nicht alkyliert. Aus II u. überschüssigem  $CH_3MgI$  nur 3-Acetylpyridin.

Versuche: III, aus äquimol. Mengen II u. n-Propyl-MgBr, Kp.<sub>3</sub> 94–98°; auch aus Nicotinsäurechlorid u. der GRIGNARD-Verb. in Ggw. von  $CdCl_2$ ; Phenylhydrazon, F. 129–130°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 153–154°; Pikrat, F. 103–104°; Semicarbazon, F. 167–167,5°. — Red. von III mit Hydrazinhydrat u. KOH in Triäthylenglykol gibt I, Kp.<sub>0,5</sub> 38–39°; Pikrat, F. 90–90,5°; Hydrochlorid, F. 123–124°. — IV, Kp.<sub>3</sub> 108–111°; Pikrat, F. 126°; kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. — Oxydation von IV mit  $KMnO_4$  gibt Cinchomeronsäure. — Bei der Red. von Nicotinoylaceton mit

Hydrazinhydrat u. KOH wird kein I gewonnen, sondern das 1,3-Diketon gespalten u. als einziges Prod. 3-Äthylpyridin isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3482—83. Okt. 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

DONLE. 3231

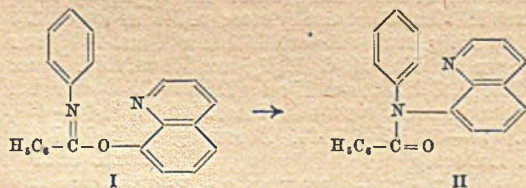
R. S. Asquith, D. Ll. Hammick und P. L. Williams, *Die Umwandlung von Atebrin und ähnlichen Derivaten von 5-Aminoacridinen in Thioacridone durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff*. Eine Reihe N-substituierter 5-Aminoacridine vom Typ I können in alkoh. Lsg. durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in Ggw. eines säurebindenden Mittels in Thioacridon (II) übergeführt werden. Diese nahezu allg. Rk. wird durch Kernsubstituenten kaum beeinflusst u. ist im wesentlichen von der Natur des N-Substituenten abhängig. So kann z. B. II aus I, R = CH(CH<sub>3</sub>)·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·OCH<sub>3</sub>(p) oder CH<sub>3</sub> mit 80—90% Ausbeute bei Zimmertemp. u. aus I, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>(p) mit 20% Ausbeute erhalten werden. Für I, R = H, COOCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(m) kann auch unter energ. Bedingungen, selbst durch Schmelzen mit Na<sub>2</sub>S bei 180°, nicht erreicht werden. — Auf Grund kinet. Unterss., die beim 5-[p-Anisidino]-acridin (III) in Lsgg. verschied. säurebindender Mittel ausgeführt wurden, ergab sich, daß die II-Ausbeuten in der Reihenfolge: Ammoniumchlorid (0%), Ammoniak, Natriumhydroxyd, Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat, Soda, Natriumacetat (40%) anstiegen. Es kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die Natur der Rk. von der Beweglichkeit des Aminrestes und ihre Geschwindigkeit von der Konz. an SH-Ionen abhängig ist.



Versuche: 5-[p-Anisidino]-acridin (III), C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus 5-Chloracridin (IV) in Phenol mit p-Anisidin bei 100° (45 Min.) u. Eingießen der 30° warmen Rk.-Mischung in Aceton bei 0° als Hydrochlorid, nach dem Fällen mit NaOH aus Bzn. (100—120°), F. 149°, (Ausbeute) 62%. — 5-[m-Nitranilino]-acridin, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, analog, aus wss. A., F. 197°, 60%. — 5-[p-Nitranilino]-acridin, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus wss. A. orangefelbe Nadeln, F. 221°, 80%. — Thioacridon (II), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NS, aus I (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>(p)) oder III in A. u. wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,88) durch Einleiten von H<sub>2</sub>S als Nd., aus Methanol dunkelrote Nadeln, F. 226°, 75—90%. II, auch aus IV, 90%. — 2-Chlor-7-methoxythioacridon, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONClS, aus Atebrin, 2-Chlor-5-[2'-oxyäthylamino]-7-methoxyacridin oder 2-Chlor-5-[3'-oxypropylamino]-7-methoxyacridin, aus absol. A. rotgoldene Tafeln, F. 254°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1181—83. August. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

GOLD. 3231

D. Muriel Hall, *Umlagerungsversuche mit einigen Arylbenziminochinolyäthern*. Während der aus Phenylbenzimidchlorid u. 8-Oxychinolin-Na



leicht zugängliche N-Phenylbenziminochinoly(8)-äther (I) sich bei 280° leicht in 8-Benzamidochinolin (II) umlagert, gelingt diese Umlagerung nicht mehr, wenn die Phenylgruppe von I in o-Stellung durch

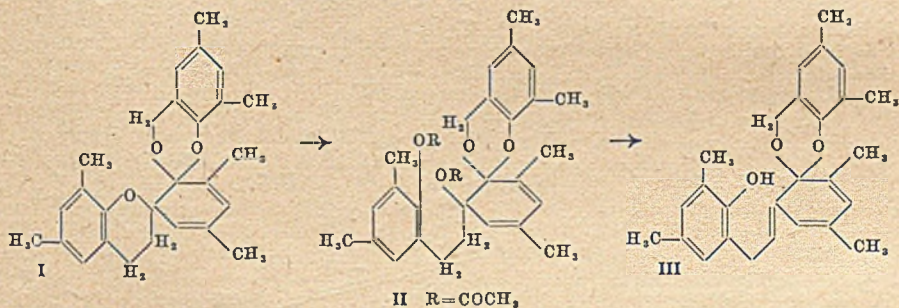
Halogen substituiert ist. Halogensubstitution im Chinolinkern stört die Umlagerung dagegen nicht.

Versuche (Ausbeuten in []): Benz-m-dimethylaminoanilid, aus rohem N,N-Dimethyl-m-phenylendiamin (dargestellt aus m-Nitranilin durch Methylierung u. Red.) mit Benzoylchlorid in Ggw. von 10%ig. wss. NaOH. Gibt beim Behandeln mit PCl<sub>5</sub> u. nachfolgendem Umsetzen mit Salicylsäuremethylester-Na keine krist. Produkte. — 8-Benzamidochinolin, aus 8-Nitrochinolin durch Red. mit Eisen u. 50%ig. Essigsäure u. nachfolgende Benzoylierung [90%]. Gibt beim Behandeln mit PCl<sub>5</sub> oder PCl<sub>5</sub> + POCl<sub>3</sub> u. nachfolgendem Umsetzen mit Salicylsäuremethylester-Na keine krist. Produkte. — N-Benzoyl-N'-acetyl-N'-methyl-p-phenylendiamin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus N-Methylacetanilid (aus N-Methylanilin u. Acetanhydrid, F. 100—101° [88%]) durch Nitrieren, Reduzieren mit Eisen + Salzsäure u. Benzoylierung, Prismen aus A., F. 203—204° [66%]. Konnte mit PCl<sub>5</sub> nicht in das Imidchlorid übergeführt werden. — p-Dimethylaminobenz-o-toluidid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus p-Dimethylaminobenzoesäure mit SOCl<sub>2</sub> in Pyridin u. anschließende Zugabe von o-Toluidin, nach Abtrennen des außerdem entstandenen Di-o-tolyltharn-

stoffs durch Lösen in wss. HCl Prismen aus Bzl., F. 141—142° [22%]. *Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, unregelmäßige gelbe Prismen aus A., F. 155°. — *N*-[*o*-Brom-*p*-tolyl]-benzimidino-*o*-nitrophenyläther, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Benz-*o*-brom-*p*-toluidimidchlorid u. *o*-Nitrophenol in Ggw. von Na-Alkoholat, sechseckige gelbe Platten, F. 130—131°. — *2*-Brom-*2'*-nitro-*N*-benzoyl-*4*-methyldiphenylamin, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus vorst. bei 170 bis 180°, hellgelbe Rhomben aus Äthylacetat, F. 152—153°. — *N*-Phenylbenzimidochinoly-(8)-äther (I), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus 8-Oxychinolin u. Phenylbenzimidchlorid mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A. + Ae., nach 12 Stdn. Kristalle aus viel A., F. 154—155° [74%]. — *8*-Benzanilidochinolin (II), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. bei 280° in 20 Min., Nadeln aus Bzl. oder A., F. 130 bis 131°. — *N*-[*o*-Tolyl]-benzimidochinoly-(8)-äther, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, analog aus Benz-*o*-toluidimidchlorid, rechtwinklige Platten aus A., F. 115—116° [47%]. — *N*-[*o*-Chlorphenyl]-benzimidochinoly-(8)-äther, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus Benz-*o*-chloranilimidchlorid, hellgelbe Prismen aus Aceton, F. 133° [71%]; zers. sich bei 270°. — *N*-[*o*-Brom-*p*-tolyl]-benzimidochinoly-(8)-äther, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Br, aus Benz-*o*-brom-*p*-toluidimidchlorid, Prismen aus A. oder CCl<sub>4</sub>, F. 135,5° [62%]; zers. sich bei 270—280°. — *N*-[5-Brom-4-m-xylyl]-benzimidochinoly-(8)-äther, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Br, aus Benz-5-brom-4-m-xylylidimidchlorid (Kp.<sub>31</sub> 248°), rechtwinklige Prismen aus A., F. 116—117° [66%]; zers. sich bei 260°. — *N*-Phenylbenzimidino-5,7-dichlorchinoly-(8)-äther, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus 5,7-Dichlor-8-oxychinolin-Na u. Phenylbenzimidchlorid in Bzl. in 40 Stdn., Kristalle aus A., F. 163° [21%]. — 5,7-Dichlor-8-benzanilidochinolin, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus vorst. bei 260°, Rhomben aus Bzl., F. 214—215°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1603—05. Okt. London, Univ., Bedford Coll.)

K. FABER. 3231

Günter Schiemann und Kurt Hultsch, *Zur Konstitution des trimeren 3,5-Dimethylchinon-(2)-methids*. Für die Konst. des trimeren 3,5-Dimethylchinon-(2)-methids wird Formel I vorgeschlagen. Diese Formel erklärt alle bekannt gewordenen Eig. dieser Verbindung. Die von FRIES u. STRUFFMANN (Liebigs Ann. Chem. 542. [1939.] 55) bei

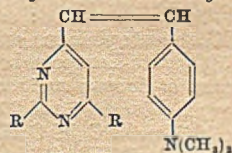


der Acetolyse bei 120° aufgefundene Verb. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub> ist dann als II, die daraus durch Verseifen gewonnene Verb. C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> als III zu formulieren. Mit Benzoeperisäure lassen sich die beiden konjugierten Doppelbindungen, welche nicht mit Maleinsäureanhydrid reagieren, nachweisen. (Naturwiss. 35, 124. 1948. Wiesbaden-Biebrich, Chem. Werke Albert.)

K. FABER. 3252

D. M. Brown und W. C. J. Ross, *Die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit 4-Methylpyrimidin-Derivaten*. Beim Erhitzen von

4-Methyluracil mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Anilin entsteht 4-[*p*-Dimethylaminostyryl]-2,6-dioxy-pyrimidin (I), das durch Erhitzen mit POCl<sub>3</sub> in das 2,6-Dichlorderiv. (II) übergeht. Beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub> auf 150° tauscht II ein Chloratom gegen die NH<sub>2</sub>-Gruppe aus. Ähnliche Rkk. werden mit 2-Thio-4-methyluracil u. 6-Oxy-4-methylpyrimidin durchgeführt.

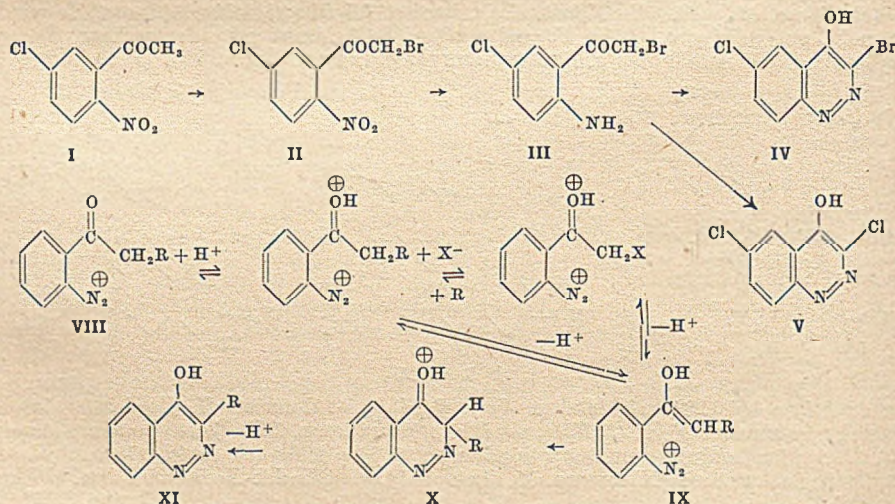


I: R = OH  
II: R = Cl

Versuche: 4-[*p*-Dimethylaminostyryl]-uracil (I), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus 4-Methyluracil u. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (III) in sd. Anilin in 24 Stdn., gelbliche Platten aus Eisessig durch Zugabe von Methanol, F. 325—330°. — 2,6-Dichlor-4-[*p*-dimethylaminostyryl]-pyrimidin (II), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, aus I mit POCl<sub>3</sub>, 20 Min. Rückfluß, orange Nadeln aus Methanol, F. 181—183°. — 2-(oder 6-)Chlor-6-(oder 2-)amino-4-[*p*-dimethylaminostyryl]-pyrimidin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus vorst. mit methanol. NH<sub>3</sub> im Rohr, 4 Stdn. bei 140—150°, hellgelbe Kristalle aus Methanol, F. über 270° (Zers.). — 2-Thio-4-[*p*-dimethylaminostyryl]-uracil, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>S, aus 2-Thio-4-methyluracil u. III wie bei I, Kristalle, F. >280° (Zers.). — 6-Oxy-4-[*p*-dimethylaminostyryl]-pyrimidin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus 6-Oxy-4-methylpyrimidin u. III wie bei I, gelbes Kristallpulver aus Eisessig + Metha-

mol, F. 295—297°. — 6-Chlor-4-[p-dimethylaminostyryl]-pyrimidin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus vorst. mit POCl<sub>3</sub>, 1,5 Stdn. Rückfluß, gelbe Kristalle aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 192°. — 6-Piperidino-4-[p-dimethylaminostyryl]-pyrimidin, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>, aus vorst. u. Piperidin durch 5 minütiges Kochen, gelbliche Nadeln aus Leichtbenzin, F. 126°. — (J. chem. Soc. [London] 1948. 1715—16. Okt. London, Roy. Cancer Hosp., Chester Beatty Res. Inst.) K. FABER, 3272

K. Schofield und J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. 18. Mitt. Die Darstellung von 3-Halogen-4-oxycinnolinen und Halogenaustauschreaktionen bei diazotierten ω-Halogen-o-aminoacetophenonen. (17. vgl. KENEFORD, C. 1949. II. 417.) In Fortsetzung früherer Verss. werden für die Bldg. von Cinnolinderivv. durch Diazotieren von ω-Halogen-o-aminoacetophenonen weitere Beispiele gebracht. Das durch Bromieren von 5-Chlor-2-nitroacetophenon (I) erhaltliche 5-Chlor-ω-brom-2-nitroacetophenon (II) liefert bei der Red. nach RUGGLI (Helv. chim. Acta 20. [1937.] 913) 5-Chlor-ω-brom-2-aminoacetophenon (III). Seine Diazotierung in Eisessig u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert in guter Ausbeute 3-Brom-6-chlor-4-oxycinnolin (IV); bei der Diazotierung in HCl konnte ein Halogenaustausch unter Bldg. von 3,6-Dichlor-4-oxycinnolin (V) beobachtet werden. Ein ähnlicher Halogenaustausch fand auch beim Cyclisieren von ω-Chlor-2-aminoacetophenon (VI) in Ggw. von HBr unter Bldg. von 3-Brom-4-oxycinnolin (VII) statt. Für den Mechanismus der beschriebenen Cinnolinbldg. wird angenommen, daß unter vorübergehender Aufnahme eines H-Ions die Diazoverb. VIII des o-Aminoacetophenons eine Enolisierung der Carbonylgruppe erfährt (VIII ⇌ IX), dem ein Ringschluß nach Art einer Kupplung (IX → X) u. die Abspaltung des H-Ions (X → XI) folgt.



Versuche: ω-Brom-o-nitroacetophenon, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NBr, durch Bromieren von o-Nitroacetophenon, erhalten nach der Acetessigestermeth. unter Belichten mit einer 500-Watt-Lampe neben einer Dibromverbindung. — VII, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Br, durch Diazotieren von ω-Brom-o-aminoacetophenon (XII) in Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Erwärmen der mit W. verd. Diazolsg. auf 70—75°, aus A. hellbraune Nadeln, F. 276—276,5°, Ausbeute 73%; Acetylverb., C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus A. Nadeln oder Prismen, F. 139—140°. — 3-Chlor-4-oxycinnolin (XIII), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus XII wie VII unter Verwendung von HCl (statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), aus A. röhbraune Nadeln, F. 278—279°; Acetylverb., C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus A. Nadeln, F. 125—126°. — XIII analog aus VI, Ausbeute 84%; unter Zusatz von HBr bei der Diazotierung von VI in Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht eine Mischung von XIII u. VII im Verhältnis 1:1. — II, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NClBr, aus I in Chlf. mit Brom bei 50° unter Bestrahlen mit einer 200-Watt-Lampe, aus Ae. + Ligroin Nadeln, F. 99—99,5°. — 5-ω-Dibrom-2-nitroacetophenon (XIV), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, analog, aus Ae. + Ligroin Nadeln, F. 109—110°. — III, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONClBr, aus II in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Cu-Pulver bei 50°, Zers. mit Eis, Extrahieren mit Ae. u. Fällen des äther. Extrakts mit Ligroin, instabile gelbe Nadeln, F. 105 bis 107°; Pyridiniumverb., C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>ClBr, mit Pyridin in sd. A., aus A. gelbe Nadeln, F. 245—246° (Zers.). — 5-ω-Dibrom-2-aminoacetophenon (XV), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONBr<sub>2</sub>, durch Red. von XIV, wie für III beschrieben, gelbe Nadeln, F. 110—111°; Pyridiniumverb.,



$C_{13}H_{12}ON_2Br_2$ , hellgrüne Tafeln, F. 228—230° (Zers.). — IV,  $C_8H_4ON_2ClBr$ , durch Diazotieren von III in Eisessig +  $H_2SO_4$  wie für VII beschrieben, aus A. rehbraune Nadeln, F. 311—312°; *Acetylverb.*,  $C_{10}H_6O_2N_2ClBr$ , aus A. Prismen, F. 166—167°. — V,  $C_8H_4ON_2Cl_2$ , analog aus III, aus A. rehbraune Nadeln, F. 305—306°; *Acetylverb.*,  $C_{10}H_6O_2N_2Cl_2$ , aus A. Blättchen, F. 149—150°. — 3.6-Dibrom-4-oxycinnolin,  $C_8H_4ON_2Br_2$ , aus XV, wie VII, aus A. Nadeln, F. 315—316°; *Acetylverb.*,  $C_{10}H_6O_2N_2Br_2$ , aus A. Prismen, F. 176—177°. — 3-Chlor-6-brom-4-oxycinnolin,  $C_8H_4ON_2ClBr$ , aus XV, wie XIII, aus A. gelbe Nadeln, F. 310—311°; *Acetylverb.*,  $C_{10}H_6O_2N_2ClBr$ , aus A. Nadeln, F. 169—170°. —  $\omega$ -Phthalimido-o-oxycetophenon (?),  $C_{16}H_{11}O_4N \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , aus  $\omega$ -Phthalimido-o-aminoacetophenon durch Diazotieren in konz. HCl u. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (80°), aus ammoniakal. A. rotbraune Prismen, F. 196—198°. —  $\omega$ -Phthalimido-o-acetaminoacetophenon,  $C_{16}H_{14}O_4N_2 \cdot \frac{1}{4}H_2O$ , aus Essigsäure, F. 225—226°. —  $x$ -Nitro- $\omega$ -phthalimido-o-acetaminoacetophenon,  $C_{18}H_{13}O_6N_3$ , aus dem Vorst. mit  $HNO_3$  (D. 1,48) in konz.  $H_2SO_4$  bei -5°, später bei +5°, aus Essigsäure Nadeln, F. 265—270° (Zers.). —  $C_{16}H_{11}O_5N_3$ , aus dem Vorst. mit konz. HCl in sd. Eisessig, aus Eisessig gelbe Nadeln, dunkeln bei 310° u. zers. sich bei 325—328°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1170—74. August, Durham, Univ.; Exeter, Univ. Coll. of the South West; Liverpool, School of Tropical Med.) GOLD. 3272

H. H. Richmond, G. S. Myers und George F. Wright, *Die Reaktion zwischen Formaldehyd und Ammoniak*. Vff. haben erneut die Rk. zwischen Formaldehyd u.  $NH_3$  untersucht u. die Arbeiten von DUDEN u. SCHARF (1895) u. von HENRY (Bull. Acad. roy. méd. Belgique 1902. 721) nachgeprüft. Als Zwischenprod. bei der Bldg. von Hexamethylentetramin (I) in neutralisierter Lsg. von  $CH_2O$  u.  $NH_4Cl$  nach DUDEN wie auch in der mit Kaliumcarbonat behandelten Lsg. aus  $CH_2O$  u.  $NH_3$  nach HENRY kann Cyclotrimethylentriamin (II) angenommen werden, das wahrscheinlich mit Methylentimin  $CH_2 = NH$  oder Methylolamin  $HOCH_2NH_2$  im Gleichgewicht steht. Während I mit diazotiertem m-Nitranilin 1.5-Endomethylen-3.7-[m-nitrobenzoldiazo]-1.3.5.7-tetraazacyclooctan bildet, tritt mit der Lsg. nach DUDEN oder HENRY diese Rk. nicht ein; das in wss. A. nur zu 0,25% lösl. Styphnat von I wird in der Lsg. nicht gefällt; die Ausbeute an 1.3.5-Trinitroso-1.3.5-triazacyclohexan (III) bei der Rk. mit überschüssiger  $HNO_2$  ist bei den Lsgg. viel größer (52%) als bei I (24%); auch wenn bei der Rk. mit wenig  $HNO_2$  1.5-Endomethylen-3.7-dinitroso-1.3.5.7-tetraazacyclooctan (IV) gebildet wurde, lagen die Ausbeuten aus den untersuchten Lsgg. u. aus I ähnlich. Aus der HENRY-Lsg. entsteht mit Benzoylchlorid 1.3.5-Tribenzoyl-1.3.5-triazacyclohexan (V); daneben Methylendibenzamid (VI), jedoch kein 1.3.5-Tribenzoyl-1.3.5-triazapentan wie aus I. Frische Lsgg. nach DUDEN u. HENRY, enthalten also kein I, dieses bildet sich in ihnen erst langsam, schneller beim Ansäuern. — Die Bldg. von VI bei der Rk. mit  $C_6H_5COCl$  spricht für die Ggw. von Methylendiamin (VII) in den Lsgg., dieses konnte aus der HENRY-Lsg. durch Ansäuern mit 60%ig.  $H_2SO_4$  als Sulfat erhalten werden. VII reagiert mit Dimethylolnitramid (aus Nitramid u. wss.  $CH_2O$ ) unter Bldg. von 1.5-Endomethylen-3.7-dinitro-1.3.5.7-tetraazacyclooctan (VIII). Bei der HENRY- oder DUDEN-Lsg. tritt diese Bldg. von VIII ebenfalls in guter Ausbeute, wenn auch langsamer ein, dagegen entsteht mit I u. Dimethylolnitramid nur wenig VIII. Nach ihren Vers. nehmen Vff. für die Rk. zwischen  $CH_2O$  u.  $NH_3$  den Verlauf  $CH_2O + NH_3 \rightleftharpoons II \rightleftharpoons IX \rightarrow I$  an, wobei unter IX 1.3.5-Trimethylol-1.3.5-triazacyclohexan zu verstehen ist. Die Bldg. von IX ist dabei nicht bewiesen. Während die ersten beiden Schritte reversibel sind, erfolgt der letzte irreversibel. —

Versuche: HENRY-Lsg., durch Einleiten von gasförmigem  $NH_3$  in Formalin-Lsg. bei 0°, mehrfache Zugabe von überschüssigem  $K_2CO_3$  bei 10° u. Abtrennung der oberen Fl.-Schicht, bei -30° noch fl., Verhältnis  $CH_2O : NH_3 = 1 : 1$ . — 1.3.5-Trinitroso-1.3.5-triazacyclohexan (III), aus HENRY-Lsg. mit konz. HCl u.  $NaNO_2$  im Überschuß, F. 105°. — IV, wie III mit äquimol. Mengen HCl in  $NaNO_2$ , F. 202°. — 1.5-Endomethylen-3.7-dinitroso-1.3.5.7-tetraazacyclooctan (V), durch Zutropfen von Formalinlsg. u. dann von  $C_6H_5COCl$  zu einer mit NaOH neutralisierten Lsg. von  $NH_4Cl$  bei 10°, Ausziehen mit heißem A. ( $\rightarrow$  VI, F. 221°) u. mit Chlf., Prismen aus Chlf.-Ae., F. 222°. — Methylendiaminsulfat (VII),  $CH_3O_2N_2S$ , aus HENRY-Lsg. durch Zutropfen von 60%ig.  $H_2SO_4$  bei 5°, F. 183—193° (Zers.). — 1.5-Endomethylen-3.7-dinitro-1.3.5.7-tetraazacyclooctan (VIII), aus HENRY-Lsg. oder VII-Sulfat mit einer Lsg. von äquimol. Mengen Formalin in Nitramid bei  $pH$  7, F. 202—205° (Zers.). — I-Styphnat,  $C_{12}H_{15}O_6N_7$ , aus Nitromethan, F. 197—198°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3659—64. Nov. 1948. Toronto, Univ.)

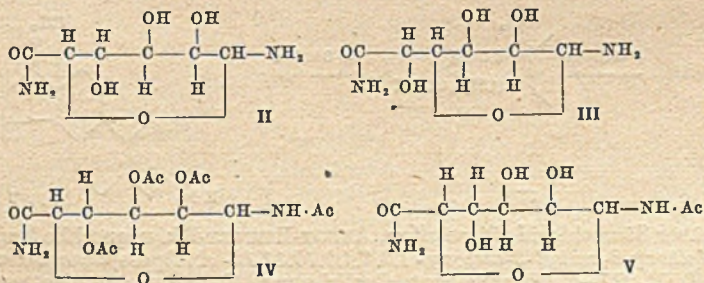
KRESSE. 3313

C. G. Jeremias, G. B. Lucas und C. A. MacKenzie, *Darstellung von Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosylbromid*. Vereinfachte Vorschrift für die Darst. von Acetobromglucose



Kurve; das Minimum der  $[\alpha]_D$  ist bei 5 Äquivalenten Br<sub>2</sub> nahezu erreicht. In Reihe b geht die Kurve bei 2,5 Äquivalenten Br<sub>2</sub> durch ein Minimum, erreicht bei 5 Äquivalenten Br<sub>2</sub> ein Maximum u. fällt dann erst kontinuierlich ab. Das gleiche Maximum wird in Reihe c erreicht. Auch in Reihe d steigt  $[\alpha]_D$  zunächst kontinuierlich an bis zu einem Maximum bei 5 Äquivalenten Br<sub>2</sub>, das aber um  $\sim 15^\circ$  tiefer liegt als in den Reihen b u. c, fällt dann auf ein Minimum bei ca. 10 Äquivalenten Br<sub>2</sub>, um schließlich bei 13 Äquivalenten Br<sub>2</sub> das Maximum wieder fast zu erreichen. Dabei ist zu beachten, daß Pentacetylglucose u. Br<sub>2</sub> in Eisessig nicht miteinander reagieren. Setzt man die mit 5 Äquivalenten Br<sub>2</sub> erhaltenen Rk.-Prodd. der Reihen b, c u. d mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr um, so erhält man nahezu gleiche Ausbeuten an *Tetraacetyl-β-d-glucosylbenzol*. Das Maximum ist also auf Acetobromglucose zurückzuführen. Der erneute Drehungsanstieg der Rk.-Prodd. in Reihe d mit mehr als 10 Äquivalenten Br<sub>2</sub> ist bis jetzt nicht erklärbar. — In Reihe a erhält man bei der Aufarbeitung der Ansätze mit mehr als 5 Äquivalenten Br<sub>2</sub> als weit überwiegendes Hauptprod. *α-d-Glucosepentaacetal*. Der Austausch des Br<sub>2</sub> gegen den Essigsäurerester erfolgt also größtenteils ohne WALDENSEHE Umkehrung am C<sub>(1)</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3491—97. Okt. 1948. Stanford, Cal., Univ.) OHLÉ. 3400

Harriet L. Frush und Horace S. Isbell, *Aminoderivate der Mannuronsäure*. Mannuronsäurelacton (I), das der Furanose-Reihe angehört, liefert bei der Einw. von methanol. NH<sub>3</sub> ein „1-Aminomannuronamid“, das entweder nach II oder III gebaut ist. Es spaltet in wss. Lsg. langsam NH<sub>3</sub> ab u. wird von einem Überschuß verd. Mineralsäure in I zurückverwandelt. Bei der Acetylierung in Pyridin mit Acetanhydrid entstehen 2 Isomere, von denen das Hauptprod. als 1-N-Acetylamino-triacetylmannuronsäureamid (IV) anzusprechen ist, das bei der Verseifung mit Ba-Methylat das 1-N-Acetylamino-mannuronsäureamid (V) ergibt, dessen Pyranose-Struktur durch Oxydation mit Perjodat (Verbrauch von 2 Mol HJO<sub>4</sub>) bewiesen wurde. Damit ist aber die Konst. des „1-Aminomannuronamids“ noch nicht sichergestellt, da die Umwandlung des Furanose- in das Pyranosesystem auch erst bei der Acetylierung erfolgt sein kann.



Versuche: II (bzw. III), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>, aus konz. wss. NH<sub>3</sub> mit absol. A., viel-flächige Prismen, F. unscharf zwischen 145 u. 170° (Zers.), wenig lösl. in CH<sub>3</sub>OH, A., Aceton, Pyridin.  $[\alpha]_D^{20} - 51,39^\circ \rightarrow -32,03^\circ$  (W.; c = 1,5; Endwert nach 73 Stdn.). — 1-N-Acetylamino-2,3,4-triacetylmannuronsäureamid (IV), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton dicke rechteckige Platten, F. 264—267°,  $[\alpha]_D^{20} - 7,8^\circ$  (Methanol; c = 1). Aus der Mutter-lauge kristallisiert neben IV das Isomere; Trennung durch Extraktion mit Dioxan, aus Methanol Nadeln, anscheinend noch nicht rein;  $[\alpha]_D + 62^\circ$ . — V, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol lange dünne Nadeln, aus W. mit Methanol + Isopropanol große durchsichtige Prismen eines instabilen Hydrats, Nadeln vom F. 210—212° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} - 76,2^\circ$  (W.; c = 2). (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 11—16. Juli 1948. Washington, National Bureau of Standards.) OHLÉ. 3400

G. K. Hughes, F. N. Lahey, J. R. Price und L. J. Webb, *Alkaloide australischer Rutaceen*. Aus der Rinde von *Melicope farcana* werden isoliert: *Melicopin* (I), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N, hellgelb, F. 178,5—179,5°, *Melicopidin* (II), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, hellgelb, F. 121—122°, *Melicopicin* (III), gelb, F. 131—132°, u. *Acronycidin* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, farblos, F. 136,5 bis 137,5°. Die Blätter desselben Baumes enthalten I, II, III u. geringe Mengen eines farblosen, bisher nicht rein erhaltenen Alkaloids. In der Rinde von *Acronychia Baueri* werden I, II, IV u. *Acronycin*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, hellgelb, F. 174—175°, aufgefunden, in den Blättern III. Die Rinde von *Evodia xanthoxyloides* enthält II u. *Evoxanthin* C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, hellgelb, F. 217—218°. Die 5 gelben Alkaloide sind wahrscheinlich N-Methylacridone; IV dürfte mit Skimmianin verwandt sein. (Nature [London] 162. 223—24. 7/8. 1948.)

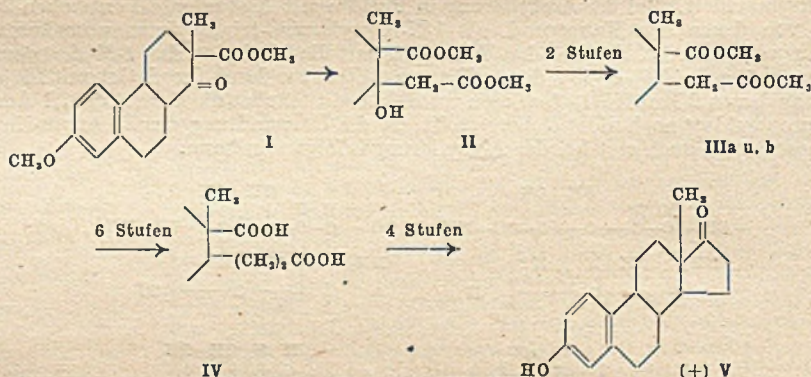
Sydney, Univ., Dep. of Organ. Chem.; Melbourne, Univ., Dep. of Chem.; Council f. Scientific & Industrial Res., Div. of Industrial Chem. u. Div. of Plant Industry.)

Boitt. 3500

R. E. Richards und M. L. Tomlinson, *Struktur von O-Trimethylbrasilon*. Die Strukturformeln für O-Trimethylbrasilin u. sein Oxydationsprod. O-Trimethylbrasilon (I) (PERKIN, RAY u. ROBINSON, J. Chem. Soc. [London] 1928. 1054 u. früher) werden durch die Infrarot-Absorptionsspektren bestätigt. Das Monoxim von I (HERZIG u. POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. [1903]. 398) wird in 2 polymorphen, ineinander umwandelbaren Formen (F. 197° Zers. u. F. 208—210° Zers.) erhalten. (Nature [London] 162. 693—94. 30/10. 1948. Oxford, Physical Chemistry Labor. u. Dyson Ferrins Labor.)

Boitt. 3550

G. Anner und K. Miescher, *Über Steroide*. 73. Mitt. *Die Totalsynthese des natürlichen Östrons*. (72. vgl. C. 1948. I. 235.) Vff. setzten das Racemat des 7-Methoxy-2-methyl-1-oxo-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthrens (I) (F. 133—135°), welches in seiner ster. Konfiguration mit der des natürlichen Östrons (V) übereinstimmt (C. 1948. I. 234), nach REFORMATSKI mit Bromessigester um. Den entstandenen 7-Methoxy-2-methyl-1-oxo-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-1-essigsäuremethylester (II) führten sie durch Wasserabspaltung u. Hydrierung in zwei stereoisomere, rac. 7-Methoxy-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-1-essigsäuremethylester (IIIa) (F. 95—96°) u. IIIb (F. 91—93°) über. IIIa wurde nach Halbver-

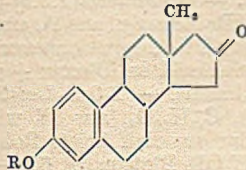


seifung über Säurechlorid, Diazoketon, ARNDT-EISTERT-Rk. u. anschließende Verseifung zur 7-Methoxy-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-1-propionsäure (IV) (F. 225—227°) aufgebaut. Cyclisierung führte zum rac. Oestronmethyläther (F. 139—140°), dessen Spaltung zum rac. V (F. 248—250°). Das daraus durch Trennung über das l-Menthoxycetat gewonnene (+)-Oestron V erwies sich mit natürlichem V nach F., Misch-F., opt. Drehung u. östrogenen Wirksamkeit, sowie den Misch-FF. der Derivv. als identisch. Ausgehend von IIIb wurde analog ein zweites Oestronracemat (F. 125—127°) erhalten; diese Verb. war an kastrierten weiblichen Ratten bis zu Dosen von 100  $\gamma$  unwirksam. (Experientia [Schweiz] 4. 25—26. 15/1. 1948. Basel, Ciba A. G.)

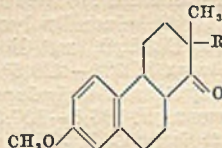
P. KARLSON. 3750

A. L. Wilds und Thomas L. Johnson, *Die Synthese des Oestratrien-(1.3.5)-ol-(3)-on-(16), eines Strukturisomeren des Oestrone*. Zur Synth. des Oestratrien-(1.3.5)-ol-(3)-on-(16) (I) gehen Vff. vom 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren (II) aus, dessen Darst. (vgl. BACHMANN, KUSHNER u. STEVENSON, C. 1943. I. 1060) durch Verwendung von wasserfreiem HF verbessert wurde. II wird mit Triphenylmethyl-natrium in das Enolat verwandelt, dieses mit Bromessigester umgesetzt u. der Methyl-ester IIIa zur 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-2-essigsäure (III) verseift. In gleicher Weise wurde aus dem 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (IV) die 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-essigsäure (V) dargestellt, deren Konst. durch Dehydrierung des Methyl-esters Va zum bekannten 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäuremethylester (VIIa) bewiesen wurde. VI wurde auch aus III in schlechter Ausbeute erhalten, daneben entsteht ein Lacton der Zus. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> von unbekannter Konst., das auch in kleiner Menge bei der Hydrierung von V gebildet wird. V liefert bei katalyt. Hydrierung kleine Mengen III, so daß die Konst. von III durch diese Rkk.

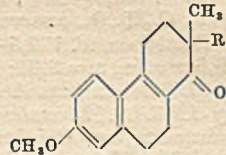
gesichert erscheint. — Während sich die *1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäure* (VII) leicht über das Säurechlorid u. den [*1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-acetylmalonester*] in das *1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-aceton* (XII) überführen läßt, gelingt diese Reaktionsfolge bei III u. V nicht, da das Säurechlorid hauptsächlich intramolekular zum *Enollacton* weiterreagiert. Bei III wurde schließlich durch Umsetzung des Na-Salzes mit Oxalylchlorid die Bldg. des Säurechlorids III b erzwungen, das durch Kondensation mit Na-Malonester u. Verseifung in das *1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthryl-(2)-aceton* (VIII) übergeführt wurde. VIII läßt sich mit Natriummethylat zum *3-Methoxyoestratetraen-(1.3.5.14)-on-(16)* (IX) cyclisieren, das mit HBr + Eisessig unter Entmethylierung u. Wanderung der Doppelbindung das *Oestratetraen-(1.3.5.8-9)-ol-(3)-on-(16)* (X) liefert. X ist ein rac. 16-Oxo-isomeres des Isoequilins A von HIRSCHMANN u. WINTERSTEINER



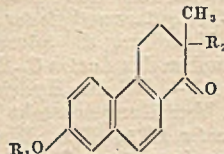
I R = H  
Ia R = CH<sub>3</sub>



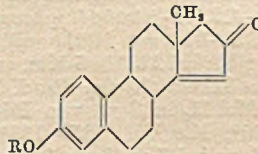
II R = H  
III R = CH<sub>2</sub>COOH  
IIIa R = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>  
IIIb R = CH<sub>2</sub>COCl  
VIII R = CH<sub>2</sub>CO-CH<sub>3</sub>



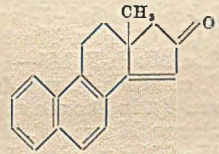
IV R = H  
V R = CH<sub>2</sub>COOH  
Va R = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>



VI R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>  
VII R<sub>1</sub> = H R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>COOH  
VIIa R<sub>1</sub> = H R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>  
XII R<sub>1</sub> = H R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>



IX R = CH<sub>3</sub>



XI

(J. biol. Chem. 126. [1938] 737). — Durch katalyt. Hydrierung von IX entsteht der Methyläther von I (Ia) u. daraus durch Entmethylierung I, das eines der 8 möglichen rac. 16-Oxo-isomeren des Oestrone darstellt. — Als zweiter Weg zur Angliederung des Fünfrings wurde die Esterkondensation von IIIa mit Essigsäurephenylester in Ggw. von Triphenylmethylnatrium durchgeführt, die je nach den Rk.-Bedingungen zu VIII oder durch Ringschluß u. Wanderung der Doppelbindung zum *3-Methoxyoestratetraen-(1.3.5.8-9)-on-(16)* führt, dessen Konst. aus dem UV-Absorptionsspektrum geschlossen wird. Beide Verb. entstehen in sehr schlechter Ausbeute. Besser geht die Kondensation von Va mit Essigsäurephenylester, die nach Cyclisierung mit Alkali das *3-Methoxyoestratetraen-(1.3.5.8-9.14-15)-on-(16)* liefert, u. die Umsetzung von VIIa zum *Oestratetraen-(1.3.5.6.8-9.14-15)-on-(16)* (*Δ<sup>1.1'-2'</sup>-Oxo-2-methyl-3.4-dihydro-1.2-cyclophenanthren*) (XI). — I ist mit 500  $\gamma$  an der ovarektomierten Maus wirksam, X mit 30  $\gamma$ , während Oestron in diesem Test mit 0,066  $\gamma$  wirksam ist. Vff. schließen daraus, daß I nicht nur struktur-, sondern auch stereoisomer mit Oestron ist.

Versuche: *1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthren-2-essigsäure* (III) C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. II wird in Bzl.-Ac. mit 1,1 Mol Triphenylmethylnatrium versetzt, nach 20 Min. bei 0° Bromessigsäuremethyl ester zugesetzt, 1 1/2 Stdn. gekocht, Lösungsm. abgedampft u. der Rückstand 12 Stdn. mit methanol. KOH gekocht, aus CCl<sub>4</sub> Kristalle, die CCl<sub>4</sub> enthalten u. davon befreit werden durch 12 std. Erhitzen auf 65°, aus Methanol Prismen, F. 139,5—140°. *Methylester* IIIa, mit Diazomethan bereitet, aus Methanol Blättchen, F. 97—97,5°; liefert beim Erhitzen mit Pd-Kohle auf 250° ein *Lacton* C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> vom F. 133,5—134,5°; UV-Absorptionsmaxima bei 229  $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,66; 265  $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,70; 274  $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,71; 320  $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,29; 334  $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,39; daneben entsteht *1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäure* (VII), als *Methylester* (VIIa), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, vom F. u. Misch-F. 95,5—96° in 5%ig. Ausbeute isoliert. — *1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-oktahydrophenanthryl-(2)-aceton* (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>: III wird in das Na-Salz verwandelt, in Bzl. mit Pyridin u. Oxalylchlorid 2 1/2 Stdn. stehen gelassen, Lösungsm. bei Zimmertemp. vertrieben, Rk.-Gemisch

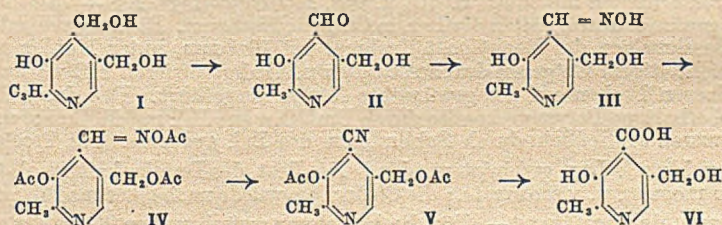
mit Bzl. aufgenommen u. in eine Ac.-Suspension von Na-Malonester gegossen, 15 Stdn. bei Zimmertemp. u. 2 Stdn. beim Kp. gerührt, mit Essigsäure angesäuert u. mit Ae. extrahiert; der Ac. wird abgedampft u. der Rückstand mit W.-Eisessig-Salzsäure (4:10:10) 1½ Stdn. gekocht, dann mit Ac. extrahiert, aus CH<sub>3</sub>OH Blättchen, F. 122 bis 122,5°, Ausbeute 42%. — 3-Methoxyoestratetraen-(1.3.5.14)-on-(16) (IX), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus VIII durch 2½ Std. Kochen mit Na-Methylat unter N<sub>2</sub>, Verdünnen mit W. u. Ausäthern, aus A. Blättchen, F. 110—111°; UV-Absorptionsmaxima bei 227 mμ, log ε = 4,27 u. 280 mμ, log ε = 3,40; Ausbeute 90%, wird bei kürzerem oder längerem Erhitzen geringer. — IX liefert beim 2½ Std. Kochen mit HBr-Eisessig Oestratetraen-(1.3.5.8.9)-ol-(3)-on-(16) (X), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 188—193,5° (im Vakuum); UV-Absorptionsmaxima bei 273 mμ, log ε = 4,16; 336 mμ, log ε = 2,36 u. 362,5 mμ, log ε = 2,22. — 3-Methoxyoestratrien-(1.3.5)-on-(16) (Ia), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> aus IX in Dioxan mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Pd-Kohle, aus A. Blättchen, F. 147,5—148°; reagiert mit GIRARD-Reagens P. — Oestratrien-(1.3.5)-ol-(3)-on-(16) (I), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. durch 3std. Kochen mit HBr-Eisessig, aus A. unregelmäßige Blättchen, F. 177,5—178°, anscheinend polymorph; UV-Absorptionsmaximum bei 280,5 mμ, log ε = 3,34; Benzoat, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, mit Benzoylchlorid in Dioxan + wenig Pyridin, Blättchen (aus Aceton) vom F. 228—229,5° (Vakuum). — 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-essigsäure (V), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus IV wie bei III beschrieben, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 106,5—107,5°; das aus Bzl. krist. Rohprod. enthält ½ Mol Kristall-Bzl.; Methyl ester C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Platten, F. 66,5—68°; UV-Absorptionsmaxima bei 240 mμ, log ε = 4,04 u. 329 mμ, log ε = 4,34; neben V entsteht eine Verb. vom F. 124—126,5°, anscheinend 2-Methyl-7-methoxy-9.10-dihydrophenanthrol, u. eine zu V isomere Verb. als Methyl ester C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, durch Chromatographie isoliert, aus Methanol Prismen, F. 161,5—163°; UV-Absorptionsmaximum bei 261 mμ, log ε = 4,23. — Va liefert bei der Dehydrierung mit Pd-Kohle bei 130—150° in 20 Min. 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäuremethyl ester (VI), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. u. Misch.-F. 97,5—99° (aus Methanol), der nach Verseifung die Säure vom F. u. Misch.-F. 145—147° ergibt; bei 225° in 5 Min. entsteht daneben das Lacton C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. u. Misch.-F. mit dem aus III erhaltenen Prod. 131,5—134°. — Bei der Hydrierung von Va in Dioxan mit 1,1 Mol H<sub>2</sub> in Ggw. von Pd-Kohle u. Verseifung entsteht III in kleiner Menge, F. 118—130°, Misch.-F. 125—138°, Methyl ester IIIa, F. u. Misch.-F. 95—97°, u. das 1-Oxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäurelacton, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. u. Misch.-F. 143—145°, das besser aus VI durch 16std. Kochen mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol, anschließende Verseifung u. Erwärkung mit Säure erhalten wird, aus A. Kristalle, F. 144,5—145,5°; UV-Absorptionsmaxima bei 236 mμ, log ε = 4,84; 266,5 mμ, log ε = 3,75; 275,5 mμ (3,77); 314 mμ, log ε = 3,21 u. 329 mμ, log ε = 3,27. — Oestratetraen-(1.3.5.8.9.14-15)-ol-(3)-on-(16)-methyläther, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus Va mit Triphenylmethylnatrium (1,4 Äquivalente) u. Essigsäurephenylester in Bzl. in 18 Stdn., Ansäuern mit verd. Essigsäure, Ausäthern, Ausschütteln mit 10%ig. KOH; die Neutralfraktion wird nochmals in gleicher Weise behandelt, die vereinigten Alkali-auszüge unter N<sub>2</sub> mit Säure gekocht, die Neutralanteile dieses Rk.-Gemischs mit methanol. KOH 15 Stdn. unter N<sub>2</sub> gekocht, die Neutralanteile bei 180—200° u. 0,1 mm Hg dest. u. aus CH<sub>3</sub>OH krist., gelbe Prismen vom F. 122,5—128°, klar bei 135°; UV-Absorptionsmaxima bei 257,5 mμ, log ε = 4,03 u. 360 mμ, log ε = 4,44; aus der Mutterlauge als Nebenprod. Oestratetraen-(1.3.5.6.8.9.14-15)-ol-(3)-on-(16)-methyläther C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. u. Misch.-F. 202—203°. — Wird IIIa in gleicher Weise behandelt, dann entsteht Oestratetraen-(1.3.5.8.9)-ol-(3)-on-(16)-methyläther, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F. 108—111° (aus Methanol); UV-Absorptionsmaxima bei 273 mμ, log ε = 4,25; verwendet man Ae. statt Bzl. u. eine Rk.-Zeit von 6 Stdn., dann krist. aus den säurebehandelten Neutralteilen VIII. — In gleicher Weise liefert 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäuremethyl ester (VIIa) das Oestratetraen-(1.3.5.6.8.9.14-15)-on-(16) vom F. u. Misch.-F. 148—150°; dabei wurde das alkalilösl. Zwischenprod. als Oestratetraen-(1.3.5.6.8.9.14-15)-on-(16)-carbonsäure-(17)-methyl ester, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, identifiziert, aus CH<sub>3</sub>OH Lösungsm.-haltige Kristalle, F. 149,5 bis 153°; UV-Absorptionsmaxima bei 219 mμ, log ε = 4,33, 238,5 mμ, log ε = 4,10, 267 mμ, log ε = 4,48, 276 mμ, log ε = 4,56 u. 315,5 mμ, log ε = 4,40; gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine grüne Färbung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1166—75. März 1948. Madison, Wis., Univ., Labor. of organ. Chemistry.) P. KARLSON. 3750

Martha Creighton, Wilhelm Wenner und H. M. Wuest, 5.6-Diacetyl-l-ascorbinsäure. Beim Erhitzen von l-Ascorbinsäure mit Acetanhydrid (20 Min. bei 130°, dann 2 Stdn. bei 110—115°) u. Eindampfen der Lsg. im Vakuum wurde ein Sirup erhalten, der Jod nicht reduzierte. Bei langem Stehen im Exsiccator gab die Substanz Essigsäure ab u. begann zu kristallisieren. Die Kristalle bestanden aus 5.6-Diacetyl-l-ascorbinsäure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, Ausbeute ~ 50%. Aus sd. Nitromethan Kristalle oder aus 10 Teilen Essigester sowie aus W. Prismen, F. 156—157°; [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 64,15° (W.; c = 4,9). Die 5%ig. wss.

Lsg. hat  $p_H$  2,44 u. red. Jod. Löslichkeit bei 24°: in Essigsäure  $\sim$ 10%, in A.  $\sim$ 25%; in Ac.  $\sim$ 0,4%; in Essigester  $\sim$ 4,5%;  $\sim$  in Nitromethan  $\sim$ 5%; in W.  $\sim$ 25%. — Die Verb. ist in trockenem Zustand unbeschränkt haltbar, sonst spaltet sie langsam Acetylgruppen ab. — Zur Darst. der Verb. in größerem Maßstab eignet sich am besten die Acetylierung mit  $H_2SO_4$  als Katalysator. Kristallisation erfolgt dann aus der Rk.-Mischung auf Ampfen. (J. org. Chemistry 13. 613—15. Juli 1948. Nutley N. Y., Hoffmann-La Roche, Inc.)  
OHLF. 3800

A. R. Hanze, T. W. Conger, E. C. Wise und D. I. Weissblat, *Kristallisierter Vitamin A-methyläther*. Die Darst. erfolgte durch Überführung von Vitamin A mit n-Butyl-Li ins Li-Alkoholat u. Umsetzung desselben mit Dimethylsulfat. Reinigung durch Chromatographie an aktiviertem  $Al_2O_3$  aus gereinigtem Skelly Solve B. Elution mit Skelly Solve B. + 1% Aceton. Aus Methanol bei  $-70^\circ$  gelbe Kristalle, F. 33—34°; Ausbeute 62,7%. Biol. Wirksamkeit 3 500 000 E/g. Das Absorptionsspektrum des Äthers deckt sich fast völlig mit dem des Vitamin A (Isopropanol)  $\lambda_{max}$  326 m $\mu$ ;  $E^{1\%}_{1cm}$  = 1660. Für Vitamin A wurde  $E^{1\%}_{1cm}$  = 1769 gefunden. Der Äther ist gegen 0,033 n alkoh. HCl bei 20° beständiger als das freie Vitamin. Von 0,0046 Mol. p-Toluolsulfonsäure in Bzl. wird der Äther durch  $\frac{1}{2}$ std. Kochen nicht verändert, dagegen wird er von 0,011 Mol p-Toluolsulfonsäure unter den gleichen Bedingungen in Ändrovitamin A übergeführt. Vitamin A-acetat ist auch unter diesen Bedingungen noch beständig. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1253—56. März 1948. Kalamazoo, Michigan, Upjohn Res. Labor.)  
OHLF. 3800

Dorothea Heyl, *Die Chemie des Vitamins B<sub>6</sub>*. 5. Mitt. *Umwandlung des Pyridoxins in das Lacton der Pyridoxinsäure*. (4. vgl. HARRIS, C. 1942. II. 1128.) Während die direkte Oxydation des Pyridoxins (I) zur 4-Pyridoxinsäure (2-Methyl-3-oxy-4-carboxy-5-oxymethylpyridin) sehr schlechte Ausbeuten liefert, gelingt die stufenweise Oxydation im Sinne nachst. Schemas recht glatt:



Pyridoxal (II), aus I-Hydrochlorid in W. mit  $MnO_2$  u.  $H_2SO_4$  bei 60—70°; nicht isoliert. Daraus mit  $NH_2OH \cdot HCl$  u. Na-Acetat *Pyridoxaloxim* (III), F. 225—226°. Ausbeute 50%. — *Triacetylderiv.* IV,  $C_{14}H_{16}O_8N_2$ , aus III mit sd. Acetanhydrid (20 Min.); aus verd. A., F. 114,5—115°. — *2-Methyl-3-acetoxy-4-cyan-5-acetoxymethylpyridin* (V),  $C_{12}H_{12}O_4N_2$ , aus III durch 2,5std. Kochen mit Acetanhydrid; Kristalle aus Ac. + PAc., F. 62—63°. Ausbeute 88%. — *4-Pyridoxinsäure* (VI),  $C_8H_9O_4N$ , aus V durch 7std. Kochen mit 3nNaOH, nach Reinigung über das Lacton F. 258—258,5° (Zers.). — *Lacton* von VI,  $C_8H_7O_3N$ , aus VI in absol. A. mit konz. HCl; aus A. F. 273—273,5° (Zers.). — *Hydrochlorid* des Lactons, aus dem Lacton mit alkoh. HCl, F. 252—253° (Dunkelfärbung). — *2-Methyl-3-oxy-4-cyan-5-acetoxymethylpyridin*,  $C_{10}H_{10}O_3N_2$ , aus V mit Na-Aethylat in A. (2 Stdn. kochen), aus A., F. 209—210°. Gibt mit  $FeCl_3$  tiefe Rotfärbung. — *2-Methyl-3-oxy-4-cyan-5-chlormethylpyridin*,  $C_8H_7ON_2Cl$ , aus III mit  $SOCl_2$ , F. 167 bis 168° (Zers.); Ausbeute 47%. — *2-Methyl-3-oxy-4-carbamido-5-oxymethylpyridin*,  $C_8H_{10}O_3N_2$ , aus vorst. Verb. durch 40 Min. langes Kochen mit W.; aus A., F. 210—211° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3434—36. Okt. 1948. Rahway, N. Y., Merck & Co.)  
OHLF. 3800

T. S. Work, *d- und l-Aminosäuren in Antibiotica*. Zusammenfassender Vortrag. (Biochem. Soc. Symposia Nr. 1. 61—77. 1948. London, Nat. Inst. for Med. Res.)  
HELLMANN. 3900

Jared H. Ford, Harrison A. Nelson, William H. De Vriess und Roberta Hanson,  *$\gamma$ -Chlorcrotylmercaptoessigsäure und  $\gamma$ -Chlorcrotylmercaptomethylpenicillin*.  *$\gamma$ -Chlorcrotylmercaptoessigsäure*,  $C_8H_9O_2ClS$ , aus 1,3-Dichlorbutylen-(2) mit einer natronalkal. Lsg. von Mercaptoessigsäure bei 45—50°, nach der Extraktion der sauren Rk.-Mischung mit Äthylenchlorid Kp. 0,9 108—111°, Ausbeute 77%. —  *$\gamma$ -Chlorcrotylmercaptomethylpenicillin, K-Salz*,  $C_{11}H_{18}O_4N_2ClS_2K$ , aus vorst. in Kulturen von *Penicillium notatum* (250 mg/Liter), nach der chromatograph. Reinigung der freien Säure in einer Ae.-Sili-

cagekolonne bei pH 2 (K-Phosphatpuffer) als amorphes Prod., das beim Behandeln mit Aceton kristallisiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3522—23. Okt. 1948. Kalamazoo, Michigan, Upjohn Res. Labor.) GOLD. 3900

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

L. Kuchler, *Fragen des Reaktionsablaufs bei der Bildung hochpolymerer Vinylverbindungen*. Allgemeiner Überblick über die formale Kinetik der Polymerisationsreaktionen u. Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen. (Naturwiss. 35. 105 bis 110. 1948. Göttingen.) LANTZSCH. 4010

J. W. Menary, A. R. Ubbelohde und M. J. Wright, *Kettenwachstum bei der Polymerisation von Styrol*. Polymerisation von Styrol in Ggw. von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> oder Mischungen von N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>. Beschreibung einer App. zur fortlaufenden Best. der Viskosität u. D. während der Polymerisation, ohne die App. zu öffnen. Berechnung des Mol.-Gew. aus Viskosität u. Dichte. — Das Mol.-Gew. nimmt mit steigendem Partialdruck an O<sub>2</sub> ab. In Ggw. von reinem H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> sind keine Unterschiede im Mol.-Gew. festzustellen. Wenn H<sub>2</sub> als Verdünnungsmittel zum O<sub>2</sub> gegeben wird, greift er in den Chemismus der Polymerisation ein. O<sub>2</sub> wirkt sowohl auslösend auf die Reaktionsketten durch Bldg. von Peroxyden als auch kettenabbruchend. (J. chem Soc. [London] 1948. 2232—40. Dez. Belfast, Irland, Queens Univ.) LANTZSCH. 4010

R. A. Gregg und Frank R. Mayo, *Kettenübertragung bei der Styrolpolymerisation*. 2. Mitt. *Die Reaktion von Styrol mit Tetrachlorkohlenstoff*. (1. vgl. MAYO, C. 1945. II. 465.) In Fortsetzung der früheren Arbeiten wird die nicht katalysierte u. peroxydkatalysierte Polymerisation von Styrol (I) in CCl<sub>4</sub> bei 60° ± 0,05°, 100° ± 0,1° u. 132° ± 1° näher untersucht. — Verwendet wurden I, Kp.<sub>13</sub> 44,9—50°, F. — 30,7° ± 0,1°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5465, CCl<sub>4</sub> durch Waschen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. wss. KOH gereinigt, Kp.<sub>760</sub> 76,8° u. Benzoylperoxyd, gereinigt durch Fällen der Lsg. in CCl<sub>4</sub> mit Methanol. Die Polymerisation wurde durch Einschmelzen der Reaktionsteilnehmer bei 10<sup>-5</sup> mm, unter Kühlen mit fl. N<sub>2</sub>, unter gleichzeitigem Entgasen durch Auftauen u. Wiedereinfrieren u. Erwärmen der eingeschmolzenen Proben auf die gewünschte Temp. ausgeführt. Das durch Fällen mit Methanol erhaltene Polymere konnte durch Umfällen aus Bzl. mit Methanol u. bei höheren Polymeren schließlich durch Sublimieren des Bzl. aus einer mit Trockeneis ausgefrorenen benzol. Lsg. gereinigt werden. Die Best. des Durchschnittsmol.-Gew. ( $\bar{M}_n$ ) erfolgte osmotr. u. viscosimetr.; die Cl-Analyse wurde nach einer modifizierten Meth. von SHRINER durchgeführt. — Für die Beziehung zwischen dem  $\bar{M}_n$  u. der absol. Viskosität  $[\eta]$  für Mol.-Geww. zwischen 10000 u. 6000000 ergab sich die Gleichung  $\bar{M}_n = 184000 [\eta]^{1,4}$ . Unter Verwendung der früher (vgl. C. 1945. II. 465) diskutierten Gleichung  $1/\bar{P} = C[S]/[M] + 1/\bar{P}_0$  konnte der Wert des Polymerisationsgrades des I im Lösungsm.  $1/\bar{P}$  aus  $\bar{M}_n$  durch die Beziehung  $1/\bar{P} = (104,14 - 153,84/P_0)/(\bar{M}_0 - 153,84) \approx 104/(\bar{M}_n - 1,54)$  berechnet werden. Die unter Verwendung der Cl-Analyse erhaltenen  $1/\bar{P}$ -Werte stimmten mit denen aus den Viscositätsmessungen erhaltenen fast vollständig überein. Die Übertragungskonstante C berechnete sich zu 0,0092 ± 0,0010 bei 60°, 0,0185 ± 0,0022 bei 100° u. 0,0304 ± 0,0023 bei 132°; die Aktivierungsenergie der Übertragung ist etwa um 4,5 kcal/Mol größer als die des Kettenwachstums u. damit der Häufigkeitsfaktor für die Übertragung etwa 8 mal größer als für das Kettenwachstum. — Für die peroxydkatalysierte I-Polymerisation wurde unter Verwendung der MATHESON-Gleichung (vgl. C. 1946. I. 1200) die Beziehung:  $1/\bar{P} = C[S]/[M] + 2(K_a K_2 [\text{Peroxyd}]^{1/2}/K_c [M] (K_c [M])/(K_b + K_c [M]))^{1/2}$  aufgestellt, in der K<sub>a</sub>, K<sub>b</sub>, u. K<sub>c</sub> die Geschwindigkeitskonstanten der Peroxyddissoziation, der Wiedervereinigung u. der Rk. mit I u. K<sub>2</sub> u. K<sub>3</sub> die Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum u. -abbruch bedeuten. Bei konstanter Lösungsm.- u. Monomeren-Konz. [S] u. [M] ergab sich die Übertragungskonstante C aus der Neigung der Geraden der graph. Darst.  $1/\bar{P}$  gegen  $[\text{Peroxyd}]^{1/2}$ ; bei konstanter Monomeren- u. Peroxydkonz. folgt C aus  $1/\bar{P}$  gegen  $[S]/[M]$ . C = 0,0093 stand in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der therm. Polymerisation. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2373—78. Juli 1948. Passaic, N. J., US. Rubber Comp., General Labors.) GOLD. 4010

Werner Starck, *Über organische Polyvinylester*. Zusammenfassende Arbeit. Es werden die grundsätzlichen Herstellungsmethoden der Polyvinylester, ihre Eiggg., ihre Polymerisation, das Verh. der Polymerisate u. die über diese erhältlichen Polyvinyl-



alkohole u. Polyvinylacetale beschrieben u. deren Anwendungsgebiete besprochen. (Kunststoffe 38. 197—201. Okt. 1948. Höchst, Farbwerk.) W. BROSER. 4010

F. O. Davis und E. M. Fettes, *Die Herstellung und Polymerisation monomerer cyclischer Disulfide*. Bei der Wasserdampf-Dest. des aus Bis-[2-chloräthyl]-äther u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> hergestellten Kettenpolymeren (CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>SS)<sub>x</sub> (I) bildet sich in geringeren Mengen ein gelbes Öl (II), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5823, D. 1,2737, dem wahrscheinlich die Formel CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> zukommt. II ist trocken beständig, in Ggw. von W. polymerisiert

es wieder zu I. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2611—12. Juli 1948. Trenton N. J. USA. Thiokol Corp.) W. BROSER. 4010

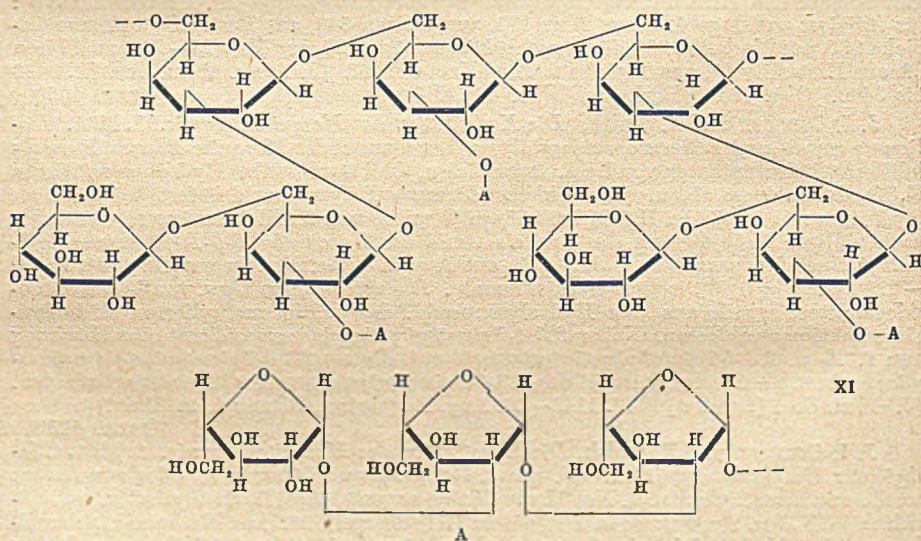
Ralph G. Beaman, *Anionische Kettenpolymerisation*. Methacrylnitril läßt sich polymerisieren mit Butyl- oder Phenylmagnesiumbromid, mit Triphenylmethylnatrium u. mit Na in fl. NH<sub>3</sub> bei Temp. bis zu -75° zu Polymeren von hohem Mol.-Gewicht. Die Polymerisation wird durch einen anion. Kettenmechanismus ausgelöst. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3115—18. Sept. 1948. Illinois, Univ.) LANTZSCH. 4010

A. L. Potter und W. Z. Hassid, *Stärke*. 1. Mitt. *Endgruppenbestimmung der Amylose und des Amylopektins durch Perjodatoxydation*. Um die Überoxydation von Di- u. Polysacchariden durch Perjodat (vgl. HALSALL, HIRST u. JONES, C. 1949. I. 891) zu vermeiden, nehmen Vff. die Umsetzung mit Na-Metaperjodat bei -2° vor; Rk.-Dauer 25 Stdn., Abstoppen der Rk. durch Zusatz von Äthylenglykol; Titration der entstandenen Ameisensäure mit 0,01 n Barytwasser. — Da die eine freie Glucosegruppe in den Stärkewerten 2, die glucosid. gebundene Endgruppe 1 Mol. Ameisensäure liefert, ergibt sich aus den Titrationswerten folgende mittlere Kettenlänge (in Glucoseeinheiten): für Amylose aus Sago 420, aus Mais 490, aus Weizen 540, aus Easterlily 640, aus Tapioka 980, aus Kartoffel 980, für Amylopektin aus Sago 22, aus Mais 25—26, aus Weizen 23, aus Easterlily 27, aus Tapioka 23, aus Kartoffel 27. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3488 bis 3490. Okt. 1948. Berkeley, Univ. of California.) OHLE. 4050

J. I. Cunneen und F. Smith, *Die Konstitution des Mesquite-Gummis*. 1. Mitt. *Isolierung von 6- und 4-Glucuronosidogalaktose*. Der Gummi des Mesquite-Baums, Prosopis juliflora (Südweststaaten von USA, Argentinien, Chile) spaltet bei Hydrolyse mit 0,01 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L-Arabinose ab, u. das verbleibende saure Polysaccharid liefert bei stärkerer Hydrolyse mit ca. 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 85° ein Gemisch von 2 Aldobionsäuren, von denen nach völliger Methylierung die eine als Amid des Hexamethyl-6-β-D-glucuronosido-β-methyl-D-galaktopyranosids, C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>O<sub>11</sub>N, aus Aceton + Ae. Nadeln vom F. 195°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> -22° (W.; c = 0,83), isoliert werden konnte. Die gleichzeitige Ggw. von 4-Glucuronosidogalaktose wurde aus den Hydrolysenprodd. der völlig methylierten Aldobionsäurefraktion erschlossen. Neben 2.3.4-Trimethylmethylglucuronosid trat eine Mischung von 2.3.6- u. 2.3.4-Trimethylmethylgalaktosid auf, die als 2.3.6-Trimethylgalaktosäure-lacton bzw. als Phenylhydrazid der 2.3.4-Trimethylgalaktosäure identifiziert wurden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1141—46. Aug. Edgbaston, Birmingham, Univ.) OHLE. 4050

J. I. Cunneen und F. Smith, *Die Konstitution des Mesquite-Gummis*. 2. Mitt. *Methylierter Mesquite-Gummi*. (1. vgl. vorst. Ref.) Mesquite-Gummi (I) oder sein Acetat wurde mit Dimethylsulfat u. NaOH zur Methylmesquitesäure (II) methyliert u. schließlich mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O in ihren Methyl ester (III) übergeführt. Die Methanolyse desselben ergab 3 Moll. 2.3.5-Trimethylmethyl-L-arabofuranosid (IV), 6—7 Moll. des bisher noch unbekanntes 3.5-Dimethylmethyl-L-arabofuranosids (V), 4 Moll. 2.4-Dimethylmethyl-D-galaktopyranosid (VI), 1 Mol. eines noch unangeklärten Dimethylmethylhexosids (VII), 2 Moll. 2.3.4-Trimethylmethyl-D-glucuronosidmethyl ester (VIII) u. ein Gemisch methylierter Aldobionsäuremethyl ester. Bis auf VII wurden alle Spaltstücke in bekannte, krist. Derivv. übergeführt u. dadurch eindeutig identifiziert. IV wurde nach Hydrolyse u. Oxydation mit Br<sub>2</sub>-W. in das krist. Amid der 2.3.5-Trimethyl-L-arabonsäure verwandelt. V lieferte bei der erschöpfenden Methylierung IV. Für die beiden Methyläthergruppen von V kamen also die Stellungen 2,3; 2,5 oder 3,5 in Frage. Nach Hydrolyse gab V bei der Oxydation mit Br<sub>2</sub>-W. ein krist. 3.5-Dimethyl-L-arabolacton (IX), das mit keinem der beiden Isomeren (2,5- u. 2,3-Dimethyl-L-arabolacton) ident. war. Im Einklang damit fiel die WEERMANN-Rk. mit IX positiv aus (vgl. dazu WHITE, C. 1947. 1375). — VI wurde in das krist. 2.4-Dimethyl-D-galaktose-Hydrat u. -Anilid übergeführt, VIII in das krist. Amid des 2.3.4-Trimethylmethyl-D-glucuronosids. Der eine Pentamethyl-methylaldobionosidmethyl ester (X) lieferte bei der Spaltung mit 8%ig. methanol. HCl äquimol. Mengen von VIII u. VI. Der Galaktoseteil von X muß also in 3- oder 6-Stellung mit dem Glucuronsäureskelett verknüpft sein. Da bei der

Hydrolyse von I 6- u. 4-Glucuronosidogalaktose erhalten worden sind (vgl. I. Mitt.), so muß sich X von der 6-Glucuronosidogalaktose ableiten. — Der andere methylierte Aldobionsäureester wurde von methanol. HCl viel schwerer angegriffen (erst bei 130°) u. gab neben VIII das noch nicht identifizierte Dimethylmethylgalaktosid, vermutlich die 2,6-Dimethylverbindung. — Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Vorstellungen vom Bau des Mesquite-Gummis entwickeln. Die Hauptkette wird aus Galaktosegruppen gebildet, die entweder in 1,3- oder 1,6-Stellung oder alternierend in beiden Arten gebunden sind. Die period. wiederkehrende Struktureinheit besteht aus 3 solchen Galaktoseresten, von denen jeder eine Seitenkette trägt. Bei einem der 3 Galaktoseresten besteht diese Seitenkette A nur aus Arabinosereisten, die in 1,2-Stellung verknüpft sind, bei den beiden anderen Galaktoseresten aus Aldobionsäuregruppen, deren Galaktosekomponenten gleichfalls die Seitenkette A tragen. Eine auf Grund dieser Vorstellungen mögliche Konst.-Formel der period. Struktureinheit von I wird durch Formel XI wiedergegeben. Abschließend weisen Vff. auf gewisse Regelmäßigkeiten in der Vergesellschaftung der Zucker in den bisher untersuchten Gummiarten hin. Von den bisher aufgefundenen Zuckern, Galaktose, Rhamnose, Xylose, Arabinose, Galakturonsäure u. Glucuronsäure tritt nur die Arabinose in der furoiden Struktur auf. D-Galakturonsäure tritt selten zusammen mit L-Arabinose auf, u. wenn D-Glucuronsäure u. D-Xylose zusammen vorkommen, so ist der Gehalt der letzteren gering. Häufig sind dagegen die Kombinationen D-Glucuronsäure-L-Arabinose sowie D-Galakturonsäure-D-Xylose. In diesen Beobachtungen erblicken Vff. eine Stütze für die Auffassung, daß die Pentosekomponenten nicht durch direkte Oxydation der Hexosekomponenten über die Alduronsäuren entstanden sein können.

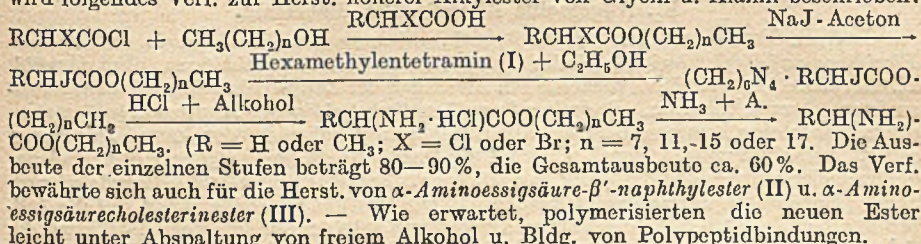


Versuche: Das Na-Salz von II ist in heißem W. schwerer löslich als in kaltem. II, amorphes Pulver,  $[\alpha]_D^{20} + 60^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,3$ ), Äquivalentgew. 1540. — Zerlegung von III durch fraktionierte Fällung seiner äther. Lsg. mit PAc. ergab 2 Mittelfractionen mit  $[\alpha]_D^{20} + 55^\circ$  bis  $+ 56^\circ$  u.  $\eta = 0,152$  u.  $0,135$  in m-Kresol ( $c = 0,46$ ). Doch hatten alle Fraktionen fast den gleichen  $\text{OCH}_3$ -Gehalt (40,0–40,25%). Die 1. u. 4. Fraktion hatten ein niedrigeres Äquivalentgew. (1320 u. 1385). — 3,5-Dimethylarabinose, Sirup. — 3,5-Dimethyl- $\gamma$ -arabonsäurelacton,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ , aus vorst. Verb. mit  $\text{Br}_2$ -W., nach Dest. bei  $135^\circ/0,025$  mm Sirup,  $n_D^{20} 1,4580$ , der spontan kristallisierte. Aus Ac. umkrist., F.  $75^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{17} - 84,5^\circ \rightarrow - 69^\circ$  (W.;  $c = 1,5$ ; Endwert nach 50 Stdn.). — 3,5-Dimethyl-L-arabonsäureamid,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , aus Aceton Kristalle, F.  $145^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} + 10^\circ$  (W.;  $c = 2,6$ ). — Zur Isolierung der methylierten Aldobionsäuren wurde III 6 Stdn. mit 2%ig. methanol. HCl gekocht u. das Methylstergemisch mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  verseift. Die Ba-Salze wurden nach Abtrennung der methylierten Zucker mit 2%ig. methanol. HCl bei  $20^\circ$  in 2 Tagen wieder in das Estergemisch zurückverwandelt. Die Fraktion vom Kp.  $_{0,02} 230 - 265^\circ$  (Bad) u.  $n_D^{19} 1,4770$  (X) gab beim 22std. Kochen mit 8%ig. methanol. HCl ein Gemisch von VI u. VIII. — Durch Kochen von III mit 0,5 methanol.

HCl (13 Stdn.) wurden nur die methylierten Arabinosegruppen abgespalten. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1146—57. Aug.) OHLÉ. 4050

Robert B. Corey, *Röntgenoptische Untersuchungen von Aminosäuren und Peptiden*. Zusammenfassender Überblick. Die Kristallstruktur von Dioxopiperazin, Glykokoll, DL-Alanin u.  $\beta$ -Glycylglycin wird eingehend besprochen. Abschließend werden die zwischenmolekularen Abstände u. Bindungswinkel in der Polypeptidkette u. die zwischenmolekularen Kräfte in festen Proteinen diskutiert. (Advances Protein Chem. 4. 385—406. 1948. Pasadena, Calif., Calif. Inst. of Technol.) HELLMANN. 4070

Abraham Baniel, Max Frankel, Israel Friedrich und Aharon Katchalsky, *Die Herstellung und Kondensationspolymerisation höherer Alkylester von  $\alpha$ -Aminosäuren*. Es wird folgendes Verf. zur Herst. höherer Alkylester von Glycin u. Alanin beschrieben:



Versuche: Stufe 1. Erhitzen des Alkohols mit 3—4 Gew.-Teilen RCHXCOOH u. 1,5 Äquivalenten Säurechlorid während 2 Stdn. unter Rückfluß, Fällung des Esters durch langsames Einrühren in Eis-W.-Gemisch, Aufnehmen nach 2—3 Stdn. in Ac., Waschen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., dann W., Trocknen, Dest. im Vakuum. Verb. der Zus. RCHXCOO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>: R = H, X = Cl, n = 7, Kp.<sub>1</sub> 110°; R = H, X = Cl, n = 11, F. 7°, Kp.<sub>2</sub> 190°; R = H, X = Cl, n = 15, F. 28°, Kp.<sub>1</sub> 180°; R = H, X = Cl, n = 17, F. 29°; R = CH<sub>3</sub>, X = Br, n = 7, Kp.<sub>1</sub> 130°; R = CH<sub>3</sub>, X = Br, n = 15, F. 11°, Kp.<sub>2</sub> 220°. — Stufe 2. 2std. Behandlung mit wasserfreier Lsg. von 1,25 Äquivalenten NaJ in Aceton unter Lichtausschluß, Extraktion mit Ac., Reinigung, Dest. im Vakuum. Verb. der Zus. RCHJCOO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>: R = H, n = 7, Kp.<sub>2</sub> 122°; R = H, n = 11, F. 6°, Kp.<sub>2</sub> 173°; R = H, n = 15, F. 14°, Kp.<sub>2</sub> 201°; R = H, n = 17, F. 15°; R = CH<sub>3</sub>, n = 7, Kp.<sub>2</sub> 132°; R = CH<sub>3</sub>, n = 15, F. 29°, Kp.<sub>2</sub> 230°. — Stufe 3. 1,5 Mol. Jodester werden zu einer warmen Lsg. von 1 Mol. I in 500 cm<sup>3</sup> A. gegeben, die Mischung 1/2 Stde. am Rückfluß zum Sd. erhitzt, über Nacht stehen gelassen, in 5 Liter W. eingerührt, nach 24 Stdn. filtriert u. der Nd. getrocknet. Verb. der Zus. (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> · RCHJCOO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>: R = H, n = 7, F. 173°; R = H, n = 11, F. 175°; R = H, n = 15, F. 108°; R = H, n = 17, F. 104°; R = CH<sub>3</sub>, n = 7, F. 179°; R = CH<sub>3</sub>, n = 15, F. 112°. — Stufe 4. 2 g Tetraminkomplex werden in 10 cm<sup>3</sup> absol. A. suspendiert u. mit 4 Äquivalenten konz. HCl 20—30 Min. unter Rückfluß zu gelindem Sd. erhitzt. — Stufe 5. Behandlung der salzsauren Salze mit wasserfreiem NH<sub>3</sub>-Gas in äther. Suspension, Eindampfen der Lsg. im Vakuum. Verb. der Zus. RCH(NH<sub>2</sub>)COO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>: R = H, n = 7, Fl.; R = H, n = 15, F. 52°; R = H, n = 17, F. 60°; R = CH<sub>3</sub>, n = 7, Fl.; R = CH<sub>3</sub>, n = 15, F. 57°. Farblose Fl. oder wachsartige feste Stoffe, die beim Stehen zur Polymerisation neigen. Die Hydrochloride, z. B.  $\alpha$ -Aminoessigsäure- oder  $\alpha$ -Aminopropionsäurecetylesterehydrochlorid, sind haltbar. — II (aus  $\alpha$ -Chloressigsäure- $\beta$ -naphthylester), F. 60°. Hydrochlorid, F. 224° (Zers.). — III aus  $\alpha$ -Chloressigsäurecholesterinester. — Polymerisationsvers. nach 2 Methoden (Filmbldg.; Erhitzen im geschlossenen Rohr). Ein Polyglycinester mit durchschnittlich 20 Glycineinheiten wurde gefärbt. Keine Entstehung von Diketopiperaziningen. (J. org. Chemistry 13. 791—95. Nov. 1948. Jerusalem, Hebräische Univ., Labor. für hochmol. Chem.)

DONLE. 4070

Ernest Hamlin Huntre, *Organic Chlorine Compounds*. London: Chapman & Hall. 1948. (1443 S.) £ 8 5s. William Ward Pigman, *Chemistry of the Carbohydrates*. Academic Press, Inc. 1948. (VII + 748 S. m. 68 Taf. u. 35 Abb.) \$ 10,80.

Melville Sahyun, *Outline of the Amino Acids and Proteins*. 2nd ed. New York: Reinhold Publishing Corporation; London: Chapman & Hall. 1948. 286 S. m. Abb. £ 1 10s.

W. Thielhelmer, *Synthetische Methoden der Organischen Chemie*. Basel und New York: S. Karger. Repertorium 1; 2. Aufl. 1947. (VIII + 224 Seiten.) Sfr. 25.—. Repertorium 2; 1948. (VIII + 309 Seiten.) Sfr. 35.—. Repertorium 3; 1949. (VIII + 412 Seiten.) Sfr. 40.—.

Die Registrierung chemischer Methoden hat im Gegensatz zur Registrierung der organischen Verbindungen noch keine handbuchmäßige Erfassung gefunden. Es ist deshalb eine Tat des Autors, den Versuch der laufenden Erfassung der synthetischen Methoden der organischen Chemie zu unternehmen. Im 1. Band ist die Literatur der Jahre 1942—1944 berücksichtigt, im 2. Band die der Jahre 1945—1946 und im 3. Band die Arbeiten aus den Jahren 1946—1947 nebst Ergänzungen aus dem Jahre 1948. Die „Synthetischen Methoden“ sind aus der praktischen Erfahrung geboren und von einem Praktiker

zusammengestellt und herausgegeben worden. Fußend auf dem bekannten Handbuch von Conrad Weygand „Organisch-chemische Experimentierkunst“, hat der Autor die systematische Klassifizierung der Methoden auf dem Gebiet der organischen Chemie vorgenommen in einer Form, die zweifellos dieses Handbuch zu einem unentbehrlichen Werkzeug des praktisch arbeitenden Chemikers machen wird. Die Reaktionen sind an Hand weniger einfacher Richtlinien geordnet worden unter Anwendung von Reaktionsformelzeichen, die sich im Gegensatz zu den bisherigen Trivial- bzw. Autorennamen, wie Oxydation, Friedel-Crafts-Synthese, systematisch anordnen lassen. Mittels dieser Formelzeichen können die Methoden, ohne daß ihr historische Name bekannt ist, aufgefunden werden, so daß dieses Handbuch auch international für anderssprachige Leser von Nutzen ist. Es stellt somit einen unentbehrlichen Ratgeber für den praktisch arbeitenden organischen Chemiker dar.

PLÜCKE. 450

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Wirkung von Xanthopterin und anderen Pteridinen auf die Geschwindigkeit der Zellproliferation von Gewebekulturen.* (Vgl. C. 1949. II, 92.) Xanthopterin (I) verursachte ein Ansteigen der Zellproliferation bei allen untersuchten Gewebekulturen. 2-Amino-4-oxy-7-methylpteridin u. Xanthopterin-7-carbonsäure hatten eine hemmende Wrkg., die durch I aufgehoben werden kann. Der gegenseitige Aufhebungseffekt von I u. den Pteridinen erfolgt bei gleicher Konz.; bei ungleicher Konz. überwiegt die Wrkg. der stärker vorhandenen Substanz. Pteroylglutaminsäure (Folsäure) u. Pteroyltriglutaminsäure (Teropterin) haben keine Wrkg. auf die Zellproliferation in vitro. Pterinsäure u. Leukoptyerin zeigten eine leichte Verstärkung der Zellproliferation, die aber geringer als bei I war. (Amer. J. Physiol. 153. 488—91. 1/6. 1948. Washington, Univ., Dep. of Biochem.) HOHENADEL. 4150

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Wirkung von Pteridinen und Blutseren auf menschliche Knochenmarkzellen in vitro.* (Vgl. vorst. Ref.) Xanthopterin (I) u. n. Blutserum erhöhte die Zellproliferation von menschlichen Knochenmarkssuspensionen in vitro. Antixanthopterin (II) u. Blutserum von Carcinom- u. Leukämiepatienten wirkten hemmend auf dieselben Zellkulturen. Das Optimum der Konz. von I betrug ungefähr  $5 \gamma/\text{cm}^3$  Zellsuspension. Folsäure hatte prakt. keine Wrkg. auf die Zellproliferation; Leukoptyerin erhöht, etwas weniger als I, die Wachstumsrate. Die Wrkg. von I u. II auf Knochenmarkkulturen wird bei gleichzeitiger Anwendung aufgehoben. (Amer. J. Physiol. 153. 496—98. 1/6. 1948.) HOHENADEL. 4150

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Wirkung von normalem Blutserum und von Serum neoplastischer Erkrankungen auf die Zellproliferation von Knochenmarkkulturen.* (Vgl. vorst. Ref.) An Rinderknochenmarkkulturen, die mit 10 mg Caseinsäurehydrolysat u. 0,5 mg Tryptophan pro  $\text{cm}^3$  Knochenmarkssuspension angesetzt waren, wurde die Wrkg. n. Serums u. des Serums von neoplast. Erkrankungen geprüft.  $0,1 \text{ cm}^3$  n. Serum als Zusatz zu  $2 \text{ cm}^3$  Knochenmarkssuspension verursachte eine Anregung der Zellproliferation, die ungefähr der durch  $5 \gamma$  Xanthopterin (I) hervorgerufenen Wrkg. entsprach. Serum von akt. Tuberkulosefällen ergab ebenfalls ein Ansteigen der Proliferationsrate, während Serum von Carcinomfällen, Leukämie u. perniziöser Anämie ebenso wie Kaninchenserum des experimentell übertragbaren BROWN-PEARCE-Tumors hemmend wirkte, in ähnlicher Weise wie  $5 \gamma$  Antixanthopterin (II). Serum von Schwangeren zeigte sehr ähnliche Werte wie die Kontrollkulturen ohne Zusätze. I vermochte den hemmenden Einfl. des Serums von neoplast. Fällen in gleicher Weise aufzuheben wie die Wrkg. von II; ebenso vermögen n. Seren der hemmenden Wrkg. von Carcinomseren entgegenzuwirken. (Amer. J. Physiol. 153. 483—87. 1/6. 1948.)

HOHENADEL. 4160

Earl R. Norris und John J. Majnarich, *Wirkung von Pteridinen und Blutserum auf neoplastische Zellkulturen in vitro.* (Vgl. vorst. Ref.) An Zellkulturen des Kaninchen-BROWN-PEARCE-Tumors wurde die Wrkg. von Pteridinen geprüft. Xanthopterin (I) hatte eine stark hemmende Wrkg., Antixanthopterin (2-Amino-4-oxy-7-methylpteridin) (II) eine wachstumsanregende Wirkung. Bei Zusatz von I u. II in gleicher Konz. wird die Wrkg. auf neoplast. Gewebe in vitro gegenseitig aufgehoben. Normals Serum hatte auf die Zellkulturen des gleichen Tumors einen hemmenden Effekt, Serum von Individuen mit neoplast. Erkrankungen u. Tieren mit Impftumoren erhöhten die Rate der Zellproliferation. (Amer. J. Physiol. 153. 492—95. 1/6. 1948.)

HOHENADEL. 4160

A. v. Albertini, *Über die Bedeutung der Dissoziationserscheinungen in Krebszellen.* Bei Unters. über Dissoziationserscheinungen in Krebszellen wurde im Phasenkontrastverf. beobachtet, daß in gewissen, sehr malignen Tumoren fast keine geformten Zellen vorhanden sind, dagegen gut geformte Zellkerne; das Cytoplasma ist umgewandelt in eine dünnbreiige, von Körnchen durchsetzte Masse. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um einen Extremzustand der krebsigen Umwandlung, eine Entdifferenzierung

der Zelle handelt u. nicht um einen autolyt. Degenerationsprozeß, da die Kerne stets gut erhalten bleiben. Bei n. Zellen oder Zellen aus gutartigen Geschwülsten wurden nie isolierte Zellkerne u. stets gut erhaltenes Cytoplasma festgestellt. Die bekannte Kern-Plasma-Relationsverschiebung wird als erstes sichtbares Stadium der krebsigen Umwandlung angesehen u. als Desorganisation des Cytoplasmas bezeichnet. Diese beginnt wahrscheinlich in der Zellmembran u. führt zu schweren Stoffwechselstörungen in der Zelle, ohne den Kern zu schädigen. Solche Stoffwechselstörungen könnten, zusammen mit den günstigsten Proliferationsbedingungen des symplasm. Zustandes, die schrankenlose Wucherung verständlich machen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 717—20. 24/7. 1948. Zürich, Univ., Pathol. Inst.) HOHENADEL. 4160

Philippe Joyet-Lavergne, *Die Wirkung von cancerogenen Substanzen auf die Chondriosomen und Nucleolen der lebenden Zelle*. Die lebende Zelle hat zwei morpholog. Bestandteile, die bes. empfindlich gegenüber der Wrkg. cancerogener Substanzen sind: die Chondriosomen u. Nucleolen. In entsprechend wirksamen Dosen vermindert ein Cancerogen schnell in der Zelle die Fähigkeit der oxydativen Katalyse u. diese beiden Zellbestandteile. Die Verss. wurden durchgeführt an Speicheldrüsen der Chironomuslarve mit den Leukoderivv. von *Methylenblau*, *Thionin* sowie *Benzpyren* u. *Folikulin*, dem eine gleiche, aber etwas schwächere Wrkg. zugesprochen wird wie den cancerogenen Substanzen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1049—50. 15/11. 1948.) HOHENADEL. 4160

A. Lacassagne, *Die Hormone und ihre Beziehung zum Krebs*. Übersicht über das Problem der Beziehung zwischen Hormonen u. Krebs, die Fortschritte der experimentellen Forschung über cancerogene Wrkg. des *Folikulins* (I) mit Erzeugung von Mamma- u. anderen Tumoren, Wirkungsmechanismus des I u. antagonist. Hormontherapie (obwohl keine definitive Erklärung, weder vom pathogenet. noch vom therapeut. Standpunkt, erbracht werden konnte). Die Resultate, die bei einigen genitalen Neoplasmen erzielt wurden, eröffnen die Möglichkeit, zu einer reinen Chemotherapie gegen jede Krebsart zu gelangen u. deren Pathogenese zu verstehen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 705—8. 24/7. 1948. Paris.) HOHENADEL. 4160

Peter Thiessen, *Chemoprophylaxe mit Supronal beim Uteruscarcinom und ihre therapeutische Bedeutung*. Carcinome der Portio, der Cervix u. des Corpus uteri sind mit Keimen aller Art, bei denen es nicht an hochvirulenten Bakterien fehlt, besiedelt, die in überwiegender Zahl in dem nekrot. Carcinomgewebe ein saprophytäres Dasein fristen. Nach Röntgen- u. Radiumbestrahlung tritt ein Virulenzwechsel erst nach Abheilung des carcinomatösen Ulcus, das heißt nach 3—6 Wochen ein. Eine Chemotherapie muß Aerobier u. Anaerobier erfassen: Im *Supronal* (I) (BAYER), das *Debenal* u. *Marbadal* enthält, steht ein solches Präp. mit bes. chemotherapeut. Polyvalenz zur Verfügung. Es gelang, durch I (3 Tage lang als Tabletten per os u. ebensoviel  $\text{NaHCO}_3$  u. 4 g *Supronal-Globuli* zu 1,5 g wirksamer Substanz auf den Carcinomherd) den positiven Ausfall der modifizierten RUGE-PHILIPPSchen Virulenzprobe vor der Carcinom-Behandlung in einen negativen umzuwandeln, was einer sehr starken Keimhemmung, wenn auch nicht immer einer vollständigen Reinigung des Carcinomgewebes von Keimen, entsprach. (Zbl. Gynäkol. 70. 509—15. 1948. Freiburg /Br., Univ., Frauenklinik.) HOHENADEL. 4160

- George Hevesy, *Radioactive indicators; their application in biochemistry, animal physiology and pathology*. New York: Interscience Publishers. (574 S.) \$ 10,00.  
 M. V. Tracey, *Proteins and Life*. London: Pilot Press. 1948. (X+154 S.) 10s. 6d.  
 —, *Biological Applications of Tracer Elements*. Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology. Vol. XIII. Cold Spring Harbor, New York: Biological Laboratory. 1948. (XI+222 S. m. 87 Fig.) \$ 7,—.  
 —, *Radioactive Indicators. Their Application in Biochemistry, Animal Physiology and Pathology*. New York: Interscience Publ. Inc. 1948. (556 S.) \$ 10,—.

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

Joachim Goerdeler, *Lichenase-Extraktion aus Gerste*. Bekanntlich wird die Menge der aus Gerste extrahierbaren Menge *Amylase* erhöht, wenn beim Extrahieren *Papain* oder andere Proteinasen zugesetzt werden. Dies wird auf proteolyt. Abslg. eines gebundenen Anteiles zurückgeführt. Vf. konnte jetzt für *Lichenase* (I) der Gerste zeigen, daß bei dieser andere Bindungsverhältnisse bestehen, u. daß durch *Papain* das (vermutliche) Proteid I nicht angegriffen wird. Hierzu wurde fein gemahlene Gerste mit der vierfachen Menge dest. W. bei 10° u. bei 30° in Ggw. von Toluol extrahiert. Unabhängig von der Temp. wird bei Rühren in 3 Stdn. (ohne Rühren [gelegentliches Schütteln] in 6 Stdn.) ein Höchstwert erreicht. Bei längerem Rühren erfolgt keine Inaktivierung. Zusätze von  $\text{H}_2\text{S}$ , von *Papain* sowie von Gemischen beider bewirken keine

Änderung der Konz. bzw. der Aktivität der I. — Es fragt sich, ob diese Erscheinungen auch mit der im Vgl. zur Amylase geringfügigen Erhöhung der I beim Keimen in Beziehung stehen. (Z. Naturforsch. 3b. 403—6. Nov./Dez. 1948. Bonn, Univ.)

HESSE, 4210

O. Ehrismann und E. Werle, *Über Histidindecaboxylase, Histidinhydrase und Histaminase der Bakterien*. Vff. untersuchten die Unterschiede im Verh. von *Histidindecaboxylase* (I) u. *Histidinhydrase* (II), die Verbreitung von I, II u. *Histaminase* (III) im Bakterienreich, sowie die Bldg. von I durch Colibakterien. Unterschiede der bakteriellen I u. II: 1. verschied.  $p_H$ -Abhängigkeit, Optimum der Wrkg. ist bei I ausgeprägter u. liegt im stärker sauren Gebiet als bei II. Für II sind also die Bedingungen im Gewebe günstiger. 2. Verschied. Giftempfindlichkeit, I wird durch Semicarbazid gehemmt, II nicht. 3. Verschied. Verbreitung im Bakterienreich, II kommt allgemeiner vor als I, dagegen wird I bei bestimmten Stämmen (z. B. Gasbrandbazillen) in größerer Menge gebildet. — Die wichtigsten Bildner von I u. II sind bestimmte Stämme von *Colibakterien* u. *FRAENKELschen Gasbrandbakterien*. III findet man bei *Coli-* u. *Rauschbrandbakterien*. — Verss. mit verschied. Stämmen von *Bact. coli* in synthet. Nährsgg. zeigten: 1. I-Bldg. wurde nur bei Ggw. von Traubenzucker gefunden. 2. Die  $p_H$ -Abhängigkeit ist in synthet. Nährsgg. geringer als in anderen Nährmedien, bei  $p_H$  7,4 u.  $p_H$  6,0—7,0 wird gleich viel Ferment gebildet. In noch saurerem Milieu war das Bakterienwachstum zu gering zur Durchführung von Bestimmungen. 3. In Lsgg. mit mindestens 0,5—1% Traubenzucker wird die Bldg. von I durch verschied. Aminosäuren oder WITTE-Pepton gefördert. Die günstige Wrkg. von Fleischextraktproben war sehr verschieden. Zusatz von *l-Histidin* (1%<sub>00</sub>—1%) zur Nährsgg. verschied. Zus. beeinflusst die Bldg. von I nicht. (Biochem. Z. 318. 560—78. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., u. München, Univ., Hygien. Inst.)

ERKLEBEN, 4210

P. George, *Vergleich der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Katalase, Ferro- und Ferri-Ionen, Hämin und Ferro-Phthalocyanin*. Die Arbeit stellt den Anfang einer größeren Reihe dar. Als herrschende Theorie für die Zers. von  $H_2O_2$  wird angesehen, daß sowohl die oxydierte als auch die red. Form des Katalysators mit dem Peroxyd reagiert, unter Einstellung eines dynam. Gleichgewichtes zwischen diesen beiden Zuständen u. resultierender katalyt. Zers. des Peroxyds. Für die Schwermetallkatalyse wurde der chem. Mechanismus durch mehr oder weniger schwerfällige stöchiometr. Gleichungen dargestellt. Auf Grund der Vorstellungen von HABER u. WILLSTÄTTER (Ber. dtsh. chem. Ges. 64.B [1931.] 2844) nehmen HABER u. WEISS (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 147. [1934.] 332) eine Kettenreaktion unter Beteiligung der Radikale OH u. O<sub>2</sub>H an. Diese Vorstellung wurde von BAXENDALE, EVANS u. PARK (Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 155) weiter ausgebaut. Eine eingehende Überlegung des Vf. kommt zu folgenden bisher noch nicht untersuchten Merkmalen der Wrkg. der verschied. Katalysatoren: 1. Bei manchen Zerss. beobachtet man am Anfang eine stürm. Entw. von O<sub>2</sub>, der dann eine viel langsamere, aber stetige Zers. folgt; dies wird als  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Aktivität unterschieden. — 2. Während des Überganges von  $\alpha$  auf  $\beta$  kann die Menge des zers. Peroxyds größer sein, als dem vorhandenen Katalysator äquivalent ist. Hierin sahen HABER u. WEISS die Hauptstütze für ihre Theorie der Kettenreaktion. Es wird Teilnahme von höheren Oxyden des Eisens bzw. von Eisen-Peroxyd-Komplexen angenommen; so könnte die Oxydation von 2 u. 3 Moll. Acceptor erklärt werden, während Fe<sup>+</sup> in Fe<sup>2+</sup> übergeht; Nebenreaktionen des höheren Oxyds oder Komplexes mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bei welchen Fe<sup>2+</sup> regeneriert wird, könnten die höhere Umwandlungszahl erklären. — 3. Läßt man die Frage des kinet. Mechanismus beiseite, so macht die Vorstellung von Verschiebungen einzelner Elektronen in diesem Redoxsyst. es notwendig, die Teilnahme von freien Radikalen als Zwischenstufen in der Rk. mit mehreren Einheiten anzunehmen, durch welche die Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zustande kommt. — Zur Unters. gelangte die anfängliche Entw. von O<sub>2</sub> in der Rk. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit *Katalase* (Leber), Fe<sup>2+</sup> (als Ferroammoniumsulfat), Fe<sup>3+</sup> (als Ferrisulfat), Hämin oder Fe<sup>2+</sup>-Phthalocyanin. Messungen erfolgten im BARCROFT-Manometer nach einer etwas abgeänderten „Boot“-Technik von MELDRUM u. ROUGHTON (vgl. C. 1934. I. 714). — Bei Fe<sup>2+</sup> u. bei *Katalase* wird die beschriebene  $\alpha$ - $\beta$ -Rk. beobachtet. Bei den anderen Katalysatoren erfolgt nur eine stetige Entw. von O<sub>2</sub>. Die Möglichkeit, für den Übergang von  $\alpha$  auf  $\beta$  eine Zers. des Katalysators anzunehmen, fällt bei Fe<sup>2+</sup> ohne weiteres fort. Für *Katalase* wird gezeigt, daß zwar Zerstörung erfolgt, daß diese aber bei Vgl. mit der Zerstörung, welche auch bei Hämin u. Phthalocyanin erfolgt, nicht für die Erscheinungen in der Anfangszeit der Rk. verantwortlich gemacht werden kann. Es wird folgende Theorie der „zwei kompensierenden Rkk.“ aufgestellt. In der einen Rk. ist die oxydierte Form des Katalysators durch das Peroxyd unter Entbindung von O<sub>2</sub> red.; in der zweiten Rk. wird die red. Form des Katalysators durch das Peroxyd unter Bldg. von W. oxydiert:



Abbau von II wird durch Ggw. von I nicht beeinflusst. Es ist nicht entschieden, ob hierbei ein oder zwei Enzyme wirksam sind. *l-Alanin*, *l-Tryptophan* u. *l-Prolin* werden nicht angegriffen. (J. biol. Chemistry 174. 813—16. Juli 1948. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Severo Ochoa, Alan H. Mehler und Arthur Kornberg, *Biosynthese von Dicarbonsäuren durch Bindung von Kohlendioxyd*. 1. Mitt. *Isolierung und Eigenschaften eines Enzyms aus Taubenleber, welches die reversible oxydative Decarboxylierung der l-Äpfelsäure katalysiert*. Aus Taubenleber wurde ein durch *Triphosphopyridinnucleotid* (I) spezif. beeinflussbares Enzym erhalten, welches die reversible oxydative Decarboxylierung von *l-Äpfelsäure* zu *Brenztraubensäure* + CO<sub>2</sub>, sowie die Decarboxylierung von *Oxalacetat* zu *Pyruvat* + CO<sub>2</sub> katalysiert. Die Aktivität dieses Enzyms ist durch Mn<sup>++</sup> deutlich verstärkt. Eine Entscheidung, ob nur ein einziges Enzym beide Vorgänge katalysiert, kann noch nicht gegeben werden. — Das neue Enzym spielt eine wichtige Rolle bei der Fixierung von CO<sub>2</sub> durch *Pyruvat* in der Leber. In Analogie mit dem *Tricarbonsäuresystem* kann das Gleichgewicht der Gesamtrk., das ausgesprochen auf Seite der Decarboxylierung liegt, nach der anderen Seite verschoben werden durch eine mit I verbundene Dismutation mit dem Syst. der *Glucose-6-phosphat-Dehydrase*. Die hierbei aus *Brenztraubensäure* + CO<sub>2</sub> gebildete *l-Äpfelsäure* kann unter diesen Bedingungen durch enzymat. Methoden bestimmt u. identifiziert werden. (J. biol. Chemistry 174. 979—1000. Juli 1948. New York, N. Y., Univ., Coll. of Med.) HESSE. 4210

Winifred Ashby und Ellen Butler, *Kohlensäureanhydrase im Zentralnervensystem des sich entwickelnden Fötus*. Der Geh. an *Kohlensäureanhydrase* (I) zeigt im Fötus von Rindern eine allmähliches Ansteigen in Richtung auf die Werte beim Erwachsenen. Im Gegensatz zu anderen Enzymen fehlt I im Gehirn bis zu einem ziemlich späten Zeitpunkt der fötalen Entwicklung. Dagegen tritt I im Blut sehr frühzeitig auf. — Beim menschlichen Fötus geht die Zunahme an I langsamer. Bei der Geburt fehlt die I im Gehirn. (J. biol. Chemistry 175. 425—32. Aug. 1948. Washington, St. Elizabeths Hosp.) HESSE. 4230

Joseph S. Fruton, Virginia A. Smith und P. Elizabeth Driscoll, *Über die proteolytischen Enzyme der tierischen Gewebe*. 7. Mitt. *Peptidase des Kalbsthymus*. (6. vgl. YUDKIN, C. 1948. I. 1022.) Extrakte aus Kalbsthymus enthalten eine Peptidase, welche Tripeptide an derjenigen Peptidbindung spaltet, die der freien NH<sub>2</sub>-Gruppe des Substrates benachbart ist. Dieses *Lymphopeptidase* genannte Enzym spaltet rasch *l-Leucylglycylglycin* (I) zu *Leucin* + *Glycylglycin*, ist aber im Gegensatz zu der früher beschriebenen *Leucinaminopeptidase* unwirksam gegen *l-Leucinamid* u. wird nicht durch Mn<sup>++</sup>-Ionen aktiviert. Aus seiner weiten Verbreitung in Geweben wird geschlossen, daß es aus den Lymphocyten stammt. Die weitere Unters., namentlich der Spezifität, führt zur Meinung, daß es als *Aminoexotripeptidase* zu bezeichnen ist. Offenbar ist dieses Enzym verantwortlich für die Tripeptidspaltung, welche in vielen Seren u. Geweben beobachtet wird. — Eine teilweise Reinigung des Enzyms wurde durch Fällen mit Ammonsulfat erzielt. Außer I werden gut gespalten: *l-Alanylglycylglycin*, *Glycyl-l-leucylglycin* u. *Diglycylglycin*; schwächer, aber noch sehr gut werden hydrolysiert: *Glycylglycyl-l-prolin*, *Glycylglycylsarkosin* u. *Glycylglycyl-l-leucin*. Kaum oder gar nicht werden gespalten: *Glycylglycin*, *Diglycylglycinamid*, *Triglycylglycin*, *Carbobenzoydiglycylglycin*, *d-Alanylglycylglycin*, *l-Alanylglutaminsäure*, *d-Leucylglycylglycin*, *l-Leucylglycin*, *Carbobenzoyl-l-leucylglycylglycin*, *Glycyl-d-leucylglycin*, *Glycyl-l-leucin*, *Glycylglycyl-d-leucin* (etwas gespalten, aber viel langsamer als die *l-Verb.*), *Glycylglycyl-l-leucylglycin*, *Glycylglycyl-l-glutaminylglycin*, *Glutathion*. — Neu hergestellt wurden: *Carbobenzoylglycylglycylsarkosinbenzylester*, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 110—111°. — *Glycylglycylsarkosin*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. — *Carbobenzoylglycylglycyl-l-leucinmethylester*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 93—94°. — *Glycylglycyl-l-leucin*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> — 28,0° (2% in W.). — *Carbobenzoylglycylglycyl-d-leucinmethylester*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 95—96°. — *Glycylglycyl-d-leucin*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> + 27,5°. — *Glycyl-d-leucylglycin*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> + 42,6°. — *Carbobenzoyldiglycylglycinäthylester*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 165°. — *Carbobenzoydiglycylglycinamid*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 220°. — *Diglycylglycinamidacetat*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. — Die Wrkg. des Enzyms auf I wird nicht merklich gehemmt durch *Cystein*, *Cyanid* oder *Iodacetat*. Die Wrkg. auf *Diglycylglycin* wird nicht beeinflusst durch *MnSO<sub>4</sub>*, *ZnSO<sub>4</sub>*, *MgSO<sub>4</sub>*, *CoCl<sub>2</sub>*, *NiSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* oder *Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, aber durch *CdSO<sub>4</sub>* bis zu einem gewissen Grade gehemmt. (J. biol. Chemistry 173. 457—69. April 1948. New Haven, Yale Univ.) HESSE. 4230

Helmuth R. Gutmann und Joseph S. Fruton, *Über die proteolytischen Enzyme der tierischen Gewebe*. 8. Mitt. *Ein intracelluläres, mit Chymotrypsin verwandtes Enzym*. (7. vgl. vorst. Ref.) Aus wss. Extrakten von Schweineiniere wurde ein teilweise gereinigtes



Enzympräp. erhalten, welches solche synthet. Peptidderiv. hydrolysiert, die bereits als Substrate des Chymotrypsins bekannt sind. In diesen Präpp. sind noch vorhanden: eine *Endopeptidase* u. eine *Amino-peptidase*, welche in Ggw. von Cystein solche Peptidbindungen spaltet, welche die Carbonylgruppe von Tyrosin oder von Phenylalanin enthalten. Die dem Chymotrypsin ähnliche Wrkg. kann von der trypsinähnlichen Wrkg. von *Kathepsin II* (welches ebenfalls in diesen Präpp. enthalten ist) durch einen erheblichen Unterschied in der Hitzestabilität unterschieden werden. — Das Enzympräp. spaltet ferner die Peptidbindungen von Proteinen (Gelatine;  $\beta$ -Lactoglobulin); anscheinend ist dabei das *Kathepsin II* beteiligt. — Der aus Soja erhaltene Trypsin-Inhibitor (KUNITZ, J. gen. Physiol. 30. [1947.] 291) ist ohne Wrkg. auf die Spaltung von Benzoyl-L-argininamid, obwohl er die Spaltung dieses Substrates durch krist. Trypsin hemmt. (J. biol. Chemistry 174. 851—58. Juli 1948. New Haven, Yale Univ.)  
HE SSE. 4230

O. A. Kolstinen, Über die Gärung der nativen Kohlenhydrate des Holzes durch die Einwirkung von mesophilen Bakterien aus dem Verdauungskanal des Schafes. Helsinki. Suomalainen Tiedekatemia. (Leipzig: Harrassowitz in Komm.) 1948. (73 S.) gr. 8°. — Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia. Annales Academiæ scientiarum Fennicæ. Sarja A, 2.31. Fmk 150,—.

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

H. N. Rydon, *D-Aminosäuren in der mikrobiologischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag. (Biochem. Soc. Symposia Nr. 1. 40—60. 1948. London, Lister Inst., Med. Res. Council Unit. for Bacterial Chem.)  
HELLMANN. 4300

A. M. Pappenheimer jr., *Proteine pathogener Bakterien*. Zusammenfassende Darst., in der nach kurzer Erläuterung der allg. Methoden der Isolierung der extracellulären u. cellulären Proteine im einzelnen die Proteine der hämolyt. Streptokokken, der klass. Bakteriencytotoxine, der extracellulären Enzyme der grampositiven Bakterien u. die Proteine der gramnegativen Bakterien besprochen werden. (Advances Protein Chem. 4. 123—53. 1948. New York, Univ., College of Med., Dep. of Microbiology.)  
HELLMANN. 4300

Albert Jean Rosenberg, *Der Einfluß der l-, d-Inositol und einiger Pyranterivate auf durch Malonat gehemmte Kulturen von Clostridium saccharobutyricum*. Die bakteriostat. Hemmung von *Cl. saccharobutyricum* (I) durch Malonat wird durch 20  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> meso-Inositol (II) oder durch 2  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> Borsäure (III) aufgehoben. l- u. d-Inositol wirken nicht wie II. II ist also spezif. für *Cl. sacch.* wie für *Hefe* u. nicht durch seine Isomeren (l u. d) ersetzbar. Brenztraubensäurederiv. (IV) allein haben keinen Einfl. auf die Hemmung von I. Quercit (100  $\gamma$ ) + 10  $\gamma$  III oder 100  $\gamma$  Rutosid + 10  $\gamma$  III wirken ebenso wie III allein. Andreerseits wirken IV auch in Ggw. von III hemmend. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 443—44. April 1948. Inst. de Biologie physico-chimique.)  
CARLS. 4310

Auguste Sartory und Jaques Meyer, *Beitrag zur Untersuchung der physiologischen Entwicklung zweier Eisen-Bakterien. Ihre Energiefaktoren und Synthese*. Von zwei in den Mineralwässern von Meltingen (Schweiz) vorkommenden Eisenbakterien red. *Gallionella ferruginea* (Gal. f.) in Ggw. von Fe das CO<sub>2</sub> der Luft u. verwendet es als C-Quelle. Gal. f. I kann reduzierende Zucker nicht als Energiequelle oder Sauerstoff-acceptor ausnutzen u. gehört demnach nach LWOFF (1943) u. WINOGRADSKY (1922) zu den chemo-autotrophen Bakterien. Dagegen kann *Leptothrix ochracea* (Lept. o.) seine Lebensenergie ebenfalls aus anorgan. Oxydationsrkk. beziehen, verwendet aber organ. C, z. B. der Glucose oder Cellulose zur Synth.; ist also *mixotroph*. In Nährlsg. mit MnCO<sub>3</sub> wirkt Lept. o. nach Filtration antimikrobiell gegen Staphylokokken u. Coli, aber nicht, wenn die Nährlsg. FeCO<sub>3</sub> enthält. Das leichter lösl. FeCO<sub>3</sub> bildet den Sauerstoffacceptor u. verhindert die Bldg. von freiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Substrat. In Ggw. von Fe u. Kohlenhydraten verläuft der Stoffwechsel von Lept. o. normal. Beim Fehlen von reduzierenden Zuckern bleiben die Fe-Salze wie MnCO<sub>3</sub> stabil, es kommt durch Fehlen oder Hemmung der Katalase zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anhäufung. Gal. f. kann seine Lebensenergie durch Oxydation organ. Verb. als C-Quelle beziehen u. ist nach WAKSMAN (1932) allo-autotroph. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 443—45. 2/2. 1948.)  
CARLS. 4320

Robert J. Fitzgerald und Frederick Bernheim, *Die Wirkung von NaF auf den Stoffwechsel einiger Mycobakterien*. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme gewaschener Suspensionen von *Mycobacterium tuberculosis*, Stamm BCG, wird durch NaF stark gesteigert. Die Zunahme hängt von den relativen Konz. von Fluorid (I) u. Bakterien, sowie von der H<sup>+</sup>-Ionenkonz. ab. Die Wrkg. ist bei p<sub>H</sub> 6,0 am größten, mittelmäßig bei p<sub>H</sub> 6,7 u. am kleinsten bei p<sub>H</sub> 7,8. Bei p<sub>H</sub> 6,0 ist die O<sub>2</sub>-Aufnahme von einem Anstieg des R. Q. begleitet. Bei p<sub>H</sub> 6,0 wird die Oxydation von Brenztraubensäure u. Milchsäure durch I nach Menge u. Geschwindigkeit gesteigert. Bei niedrigeren H-Ionenkonz.

nimmt die Wrkg. ab. Bei  $p_H$  6,7 u. 7,8 wird die Oxydation von *Glucose*, *Fructose* u. *Trehalose* durch I erhöht, während bei 6,0 I die Oxydation dieser Zucker hemmt. Die Oxydation von *Essigsäure*, *Heptylsäure*, *Ölsäure* u. *Benzoessäure* wird bei  $p_H$  6,0 durch I gehemmt. Bei niedrigeren H-Ionenkonz. hat I keine Wirkung. 5–10 mg-% I hemmen bei  $p_H$  6,0 das Wachstum; *Lactal* (II) steigert die Hemmung. Bei  $p_H$  7,0 erfolgte durch I, mit oder ohne II, keine Hemmung. (J. Bacteriol. 55. 677–82. Mai 1948. Durham, N.C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.)

K. MAIER. 4320

Herbert E. Carter, Carol Belinsky, R. K. Clark jr., Edwin H. Flynn, Betty Lytle, G. E. McCasland und Mary Robbins, *Oxydation von Inosit durch Acetobacter sub-oxydans*. Fermentation von *meso-Inosit* (I) mit verschied. Stämmen von *Acetobacter suboxydans* ergab als Oxydationsprod. vorwiegend ein Monoketo-Deriv., *Scyllo-Inosose* (II), während Diketoinosite nicht nachgewiesen werden konnten. II gab bei längerer Behandlung mit Phenylhydrazin ein *Osazon*. Ferner wurde das Na-Salz von *I-Oxim*, das sich als zur Charakterisierung geeignetes Deriv. erwies, hergestellt. I wurde mikrobiol. unter Verwendung von *Saccharomyces carlsbergensis* bestimmt.

Versuche: Fermentation in 3%ig. I-Medium (mit 0,1% Sorbit, 0,5% *Disco-Hefeextrakt*) bei 26–30° 4–14 Tage; Behandlung mit gesätt. Pb-Acetatlg., Entfernung von Pb-Acetat durch *Ambertite IR-100*; Konzentrierung u. Methanolzusatz liefert Roh-II; Zers. bei 199–201°; Ausbeute 87%. — Aus Roh-II mit Phenylhydrazin/Eisessig II-*Phenylhydrazon*, Zers. bei 176–177°, farblos. — *Scylloinososeosazon*, durch 2tägige Einw. von Phenylhydrazin/Eisessig bei Raumtemp.;  $C_{18}H_{20}O_4N_4$ , Zers. bei 198 bis 200°, gelbe Nadeln, leicht lösl. in Pyridin, UV-Absorption bei  $\lambda_{max}$  259, 319, 399  $\mu$ , — *Pentaacetylscylloinosose*, F. 145–147° u. 211–212°. — Na-Salz von *Scylloinososeosoxim*, aus II,  $NH_2OH \cdot HCl$  u. wss. NaOH;  $C_8H_{10}O_6NNa$ , F. 138–139°, Zers., farblose Nadeln; freies *Oxim*, Zers. bei 138–139°; *Hexaacetylloxim*,  $C_{18}H_{23}O_{12}N$ , F. 111–112°, farblose Nadeln. (J. biol. Chemistry 174. 415–26. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.)

K. MAIER. 4320

Walter Eggert, Else Eggert und Lisa Meyer, *Die komplexe Wirkung der Chemotherapie mit Penicillin und Sulfonamiden*. Empfindlichkeitsbestimmungen verschied. Erreger (Typhus-Ruhrbacillen, Diphtheriebacillen, Pneumokokken, Staphylokokken u. Streptokokken) gegenüber *Penicillin* (I) u. verschied. *Sulfonamiden* (*Globucid* (II), *Pyrimal* (III), *Albucid* (IV), *Tibatol* (V)) u. Kombinationen der einzelnen *Sulfonamide* oder letzterer mit I auf 10%ig. Blut- oder Ascitesagar. Im Verlauf einer I-Behandlung kommt es meist zu einer Resistenzzunahme der Keime, bedingt durch Selektion von unempfindlichen Keimen. Gleiches gilt für die *Sulfonamidbehandlung*. Durch Kombination von II+III+IV oder II+III+V oder II+IV+V oder III+IV+V also von Mitteln mit gleichen Angriffspunkten wird keine wesentlich bessere Beeinflussung erreicht, wohl aber, wenn man Mittel verschied. Angriffspunkte kombiniert. Wird die I-Wrkg. in Ggw. von 20–30 mg-% II, III, IV oder V bestimmt, so ergibt sich ein erheblich besseres Ansprechen der resistenten Erreger. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 183–86. März 1948. Berlin, Städt. Behring-Krankenhaus u. Haupt-medizinaluntersuchungsamt.)

JUNKMANN. 4330

Thomas F. Anderson, *Der Einfluß von Temperatur und Nährstoffen auf die Lochbildung des auf Escherichia coli-Stamm B wirkenden Bakteriophagen*. *E. coli*, Stamm B, wird bei Züchtung auf synthet. Medium bei 15° gegen einige Viren, die bei 37° wirksam sind, resistent. *Bakteriophage T 4* wurde auf Agar (I) mit Ammoniumlactat als alleiniger C- u. N-Quelle u. auf *Disco-Nähragar* (II) bei 15° u. 37° untersucht. Auf II wurde keinerlei Temperaturwrkg. beobachtet, während auf I alle Phagenpräpp., mit einer Ausnahme, bei 14° nur  $\frac{1}{100}$  der Fähigkeit zur Lochbildg. wie bei 37° zeigten. Alle untersuchten Viruskulturen zeigten diese Erscheinung, einschließlich jener, welche auf I bei 37° Lochbildg. gaben. Zusatz von 20  $\gamma$  *Tryptophan*, einem „*Adsorptionsfaktor*“ für *T 4*, zu I bewirkte wieder n. Lochbildg. bei 15°. Beim Bakterienstoffwechsel in einem „*Minimalmedium*“ entsteht anscheinend bei 37° für die Aktivierung von *T 4* ausreichend *Cofaktor*, jedoch nicht bei 15°. Ähnliches Verh. zeigten *T 1* u. *T 7*. Bei *T 1* förderten bestimmte Aminosäuren, wie *Isoleucin* (III), *Methionin* (IV) u. *Norleucin* (V), bei *T 7* III, IV, V u. *Leucin* die Fähigkeit zur Lochbildung. Virusresistenz von Wirtszellen wird vielleicht teilweise durch deren Stoffwechsel bestimmt. (J. Bacteriol. 55. 659–65. Mai 1948. Philadelphia, Pa., Univ., Eldridge Reeves Johnson Foundation.)

K. MAIER. 4331

H. R. Olivier und P. Drutel, *Untersuchung über die antibiotische Wirkung von Penicillin auf den homogenen Bacillus Koch*. Das Minimum an bakteriostat. wirkendem *Penicillin*, das das Wachstum einer durch Überimpfen von 0,1 cm<sup>3</sup> einer 4 Tage alten

Kultur von homogenem *Bacillus Koch* auf 10 cm<sup>3</sup> Kalbfleisch-Glycerinbouillon erhaltenen Kultur 4 Tage lang hemmt, entspricht 40 Oxford-Einheiten/cm<sup>3</sup> oder 240  $\gamma$  Normal-Penicillin. — Ein Stamm von homogenem *Bac. Koch* wurde durch Überimpfen in Abständen von 4 Tagen 7 Monate auf einer Kalbfleisch-Glycerinbouillon, die 2 Einheiten Penicillin pro cm<sup>3</sup>, also  $\frac{1}{20}$  der bakterioostat. Dosis, enthielt, ohne Veränderungen zu erleiden, gezüchtet. Hierdurch wurde also die geringste Penicillin-Resistenz dieses Stammes nachgewiesen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 455 bis 456. April 1948.) CARLS. 4340

Nicolas Stamatin, Cecilia Serbanescu und Marie Vladeanu, *Die Giftwirkung der Lysate, die durch die Wirkung von Penicillin auf junge Kulturen von Pasteurella avicida erhalten wurden*. 50—200 Einheiten/cm<sup>3</sup> Penicillin bewirken bei Zugabe zu 3—5 Stdn. alten, gut sichtbaren Kulturen von *Pasteurella avicida* bei Raumtemp. im diffusen Licht in 10—20 Tagen Aufslg. der Bakterienzellen u. Klärung des Mediums. Sehr junge Kulturen wurden rascher gelöst als ältere. Die so erhaltenen Lysate enthalten eine thermostabile, für Kaninchen tox. Substanz. 1—2 cm<sup>3</sup>, intravenös injiziert, wirken in 1—2 Stdn. tödlich durch Atmungshemmung (Asphyxie), die durch Blockierung der Lungengefäße durch polynucleare Zellen veranlaßt wird. Bei geringeren Gaben tritt zunächst Leukopenie, dann Leukocytose auf. Nach 2—3 Tagen wird das Blutbild allmählich wieder normal. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2022—23. 14/6. 1948.) CARLS. 4340

Walter Kocholaty, Renate Junowicz-Kocholaty und Albert Kelner, *Actinomyces A, das von einer mit Actinomyces antibioticus nicht identischen, im Boden vorkommenden Actinomycesart produziert wurde*. Aus einem nicht gedüngten Boden wurde *Actinomyces A-18* isoliert, der nicht mit *A. antibioticus* ident. ist. *A-18* zeigte gutes Wachstum auf verschied. Medien u. bildete einen gelben bis orangefarbenen Farbstoff (*antibioticus* braun!). Optimale Wachstumstemp. 25°. Reichliche Bldg. von *Actinomyces A (I)* erfolgte auf dem Medium: 5 g *Bacto-trypton*, 10 g *Cerulose*, 2 g *K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>*, 2 g *NaCl* auf 1000 cm<sup>3</sup> *H<sub>2</sub>O*; die maximale Entw. war nach 6—8 Tagen erreicht. Die Wrkg. von I war gegen *Bacillus mycoides*, *B. subtilis* u. *Sarcina lutea* 5—10mal größer als gegen *S. aureus*. (Arch. Biochemistry 17. 191—93. April 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Physiol. Chem. and Bacteriol.; Pepper Labor. of Clinical Med.) ERXL. 4340

Joseph Thibaut und Maurice Welsch, *Schwefelwasserstoffbildung und Bildung eines Hofes in einem Nährboden mit Cystin und Kaliumtellurit zum Nachweis des Loeffler-Bacillus*. Die *H<sub>2</sub>S*-Bldg. ist bei den Corynebakterien, ausgenommen *Corynebacterium diptheriae (I)*, selten, ist jedoch nicht auf I beschränkt. Der diagnost. Wert des braunen Hofes, der sich auf Tellur-Blut-Nährboden mit 0,02% *l-Cystin (II)* u. 0,03% *Na-Thio-sulfat (III)* um die Kolonien von I bildet, wurde erwiesen. Die Zugabe von II u. III zu Blutnährboden oder zu Hämoglobin-Nährboden ermöglicht das Erkennen des Hofes u. die Unterscheidung der I-Typen gravis, mitis u. intermedius. Gleichzeitige u. kombinierte Beimischung von LOEFFLER-Nährboden u. „G. C.T.“- bzw. „G.H.T.“ (Blutnährböden) sollen einen raschen Nachw. akuter Fälle gestatten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 558—60. April 1948. Liège, Univ., Labor. de Bactériol. et Parasitol., u. Inst. Ernest Malvoz, Service de Bactériol.) CARLS. 4350

Ernest F. Gale, *Die spezifische Decarboxylasemethode zur Bestimmung von Aminosäuren*. Aus Bakterien lassen sich Enzympräpp. herstellen, die Aminosäuren (I) unter *CO<sub>2</sub>*-Abspaltung in Amine überführen. Die Enzyme einiger Mikroorganismen sind spezif. für nur eine bestimmte Aminosäure, deren quantitative Best. dadurch ermöglicht wird. Davon sind bisher 6 auf ihre prakt. Anwendbarkeit geprüft worden. Es sind dies: *Bact. coli 7020* für *Arginin*, *Bact. cadaveris 6578* für *Lysin (II)*, *Strept. faecalis 6783* für *Tyrosin*, *Cl. welchii BW 21, 6785* für *Histidin*, *Cl. welchii SR 12, 6784* für *Glutaminsäure* u. *Cl. septicum P III, 547* für *Ornithin (III)* (Herst. LISTER INSTITUTE, Elstree, England). Die Nährlsgg. enthalten 3% Casein (mit Trypsin hydrolysiert) u. 2% Glucose. Nach 24std. Bebrütung werden die Bakterien mit Aceton extrahiert u. getrocknet. Die Best. der I geschieht durch Messen des entwickelten *CO<sub>2</sub>* in der WARBURG-, BARCROFT- oder VAN SLYKE-Apparatur. Die Ergebnisse erreichen 96 bis 98% der Theorie, bei II u. III nur 92%. Es werden nur die *l*-Verbb. erfaßt. (Eiweiß-Forsch. 1. 145—55. 1948. Cambridge, England, Biochem. Labor.) LOCH. 4360

Jean Basset, *Antikörper und Proteine der Immunsera; theoretische Betrachtungen und therapeutische Anwendungen*. Nach Ansicht des Vf. ist bei allen bakteriellen Infektionen die erworbene (akt. oder passive) Immunität antitox. Natur. — Während in einem Antimikrobenserum u. in einem antitox. Serum das *Immunisin* vorwiegend

an das *Albumin* (I) gebunden ist, verhält sich das *Agglutinin* nicht so regelmäßig. Im Antitrotaufserum fand Vf. es an I gebunden. Dagegen war es in einem antisymptomat. Serum fast ganz an die *Globuline* gebunden. Da I den Hauptteil der immunisierenden Antikörper enthält u. nicht hypersensibilisierend wirkt, zieht Vf. eine ausschließliche I-Anwendung der Verwendung von Gesamtserum in der Humanmedizin vor. I läßt sich im Vakuum bei niedriger Temp. trocknen, durch Kälte konservieren, aufbewahren u. in die Tropen versenden. Es ist in physiol. NaCl-Lsg. u. in aq. dest. leicht löslich. Bei Tieren, bei denen die Gefahr des anaphylakt. Schocks nicht besteht, kann die übliche Anwendung im Gesamtserum in der Veterinärmedizin beibehalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226 2025—27. 14/6. 1948.) CARLS. 4370

Ernest Kun, *Die Hemmung der Phosphorylierung von Glucose durch Meningokokkenendotoxin*. *Meningokokkenendotoxin* (I) hemmt in vitro die Verwertung von *Glucose* (II) durch Rattenmuskelextrakte. Bei Zusatz von *Zn-freiem Insulin* zum Rk-Gemisch trat die Hemmung nicht auf. Da die II-Verwertung unter den gewählten Bedingungen als Maß der *Hexokinase* (III)-Aktivität betrachtet werden kann, schließt Vf., daß I III hemmt. Die Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels beim Menschen u. beim toxiäm. Kaninchen infolge Meningokokkenmeningitis kann durch direkte I-Wrkg. auf enzymat. Rkk. im Wirtsorganismus gedeutet werden. (J. biol. Chemistry 174. 761—62. Juni 1948. Chicago, Univ., Dep. of Pharmacol. and Med.)

K. MAIER. 4370

American Public Health Association, Diagnostic Procedures for Virus and Rickettsial Diseases. N. Y. City. 1790 Broadway. 1948. (VII+347 S. m. zahlr. Abb.) 24s.  
S. A. Waksman, Antagonismes microbiens et substances antibiotiques. Paris: Sédès. 1948.

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

A. L. Kurssanow und K. M. Dshemuchadse, *Gallussäure als Bestandteil des Teetannins*. *Gallussäure* (I) in veresteter Form ist zu 16% in den essigesterlösl. Gerbstoffen grusin. Teesorten enthalten. Dies wurde durch Freisetzen der I aus dem Teetannin (II) mittels eines Tannasepräp. aus *Asp. niger* nachgewiesen. Rechnet man diese Menge I auf *Catechingallat* (III) um, dann ergibt sich, daß das III in grünen Teeblättern ca. 40% der Gesamt-Gerbstoffe ausmacht. Während der Verarbeitung von Teeblättern auf schwarzen Tee wird die gebundene I nicht abgespalten. Sowohl III als auch freies Catechin unterliegen während dieser Zeit oxydativen Veränderungen. Neben der gebundenen I ist in Teeblättern auch freie I enthalten, die in II-Präpp. aus grünen Teeblättern 1—2% ausmacht. Sie konnte durch die Farb-Rk. mit KCN nachgewiesen, mit A. aus dem II extrahiert u. titrimetr. bestimmt werden. Bei der Verarbeitung der Blätter zu schwarzem Tee unterliegt die freie I offenbar keinen wesentlichen Veränderungen, da ihre Menge, bezogen auf 100 g Material, dabei fast unverändert bleibt. (Биохимия [Biochimia] 13. 61—65. Jan./Febr. 1948. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

FRANKE. 4420

A. Bondi und H. Meyer, *Lignine in jungen Pflanzen*. Vf. untersuchten die Lignine einiger Gramineen (*Eragrostis tef*, *Pencilaria*, *Selaria italica*, *Hordeum murinum*) u. Leguminosen (*Trifolium alexandrinum bersem*, *T. alexandrinum fahli*, *Lathyrus ochrus*, *Arachis hypogea*) u. die Faeces von Schafen, die nur mit den genannten Pflanzen gefüttert waren. Extraktion der Lignine (I) erfolgte mit heißer wss. 0,5nNaOH. Zur Trennung von mittelstößen Polysacchariden u. Hemicellulosen (II) wurde durch Ansäuern gefällt, wieder in Alkali gelöst u. mit Überschuß von schwach angesäuertem A. versetzt. Die A.-lösl. I enthielten noch 20% II, die durch milde saure Hydrolyse entfernt wurden. Alle I zeigten einen nicht zufälligen N-Geh., die I aus Leguminosen ca. 5%, die aus Gramineen ca. 10% OCH<sub>3</sub>. Methylierung mit *Diazomethan* verdreifachte den OCH<sub>3</sub>-Geh. der Leguminosen-I, verdoppelte den der Gramineen-I. Etwas höhere Werte wurden durch Behandlung mit *Dimethylsulfat* erhalten. Mol.-Gew. für alle untersuchten I (kryoskop. in  $\beta$ -Naphthol) ca. 600. Die Pflanzen-I wurden mit *Nitrobenzol* in Alkali oxydiert unter Bldg. von *Vanillin* u. *p-Oxybenzaldehyd* im Verhältnis 2:1. Bei Oxydation der Faeces-I entstanden keine Aldehyde. Durch Alkalisichelze entstanden aus allen I *Catechin* u. *Protocatechinsäure*. Behandlung mit 3%ig. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (170—180° unter Druck) gab bei den Pflanzen-I 1-[4'-Oxy-3'-methoxyphenyl]-propan-1,2-dion (identifiziert durch das Ni-Salz des *Diozims*; vgl. KULKA, HAWKINS u. HIBBERT, C. 1942. I. 1884), bei allen I außerdem *Phenol*, *Guajacol* u. eine saure Fraktion, aus der durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *Vanillinsäure* u. *p-Oxybenzoesäure* erhalten wurden. Die erwähnten Abbauprod. der I der einjährigen Pflanzen stehen in Einklang mit den Resultaten aus Holzligninen. (Biochemie. J. 43. 248—56. 1948. Rehovot, Palästina, Agricult. Res. Stat.)

ERXLIEBEN. 4420

**Jaques R. Ansiaux**, *Untersuchungen über eine ökologische Funktion: der osmotische Druck bei den Pflanzen*. Ausführlich wird der osmot. Druck als Problem pflanzenphysiol. Forschung diskutiert u. vor allem auf die Streuung u. statist. Analyse der Ergebnisse, die Standardisierung der Befunde in graph. Darst. sowie die Gültigkeit einer vergleichenden Meth. hingewiesen. (Acad. roy. Belgique, Cl. Sci., Mém., Collect. 8° 21. 7—54. 1948.)  
MOEWUS. 4450

**B. A. Rubin, Je. W. Arzichowskaja und O. T. Lutikowa**, *Die Besonderheiten des Stoffwechsels der glattkernigen und der runzligen Erbsen während der Keimung*. Der Zerfall der Reservestoffe in den Kotyledonen bestimmt die Richtung des Stoffwechsels beim Keimen der Samen. Beide Formen der Erbsen zeigen verschied., wohl ausgeprägte Eigenheiten ihres Stoffwechsels. Die glattkernige Erbse enthält in ihren Samen vorwiegend Stärke (I), die Erbse mit runzligen Kernen Saccharose (II). Das Verhältnis der Koeff. II/Monose bzw. I/Zucker bleibt bei beiden Sorten dauernd erhalten. Der Anteil von II unter den lösl. Zuckerarten bleibt in den Keimlingen der runzligen Sorte um das vielfache höher als bei der glatten Sorte. Der Transport der plast. Stoffe aus den Kotyledonen in die Keimlinge geht bei der runzligen Sorte schneller vor sich als bei der glatten. Die Wanderung der N-haltigen Stoffe bleibt bei der glatten Sorte wesentlich hinter der Wanderung der Kohlenhydrate zurück. Ein umgekehrtes Verh. ist der runzligen Erbse eigen. Das Keimen in der Dunkelheit ist von einem bedeutenden Verlust an plast. Stoffen — bes. hoch bei der runzligen Sorte — begleitet. Der starke Rückgang des Geh. an I u. Protein in den Kotyledonen der runzligen Sorte ist durch die steigende Aktivität der Fermente bedingt. Die Fermente der glatten Sorte bewahren die hohe synthet. Aktivität gegenüber dem Protein u. I. Die Folge davon ist eine geringe Beweglichkeit der Reservestoffe u. eine sehr langsame Entw. der Keimlinge. Die hohe synthet. Aktivität der Gewebe der glatten Sorte hat eine schnelle Reife der Kerne zur Folge. Der Kern der runzligen Sorte bleibt demgegenüber gewissermaßen dauernd unreif. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 103—106. 1/1. 1948.)  
DU MANS. 4455

**G. Ss. Iljin**, *Synthese von Alkaloiden in isolierten Tabakpflanzensprossknospen*. Tabak, gepflanz auf Tomatenpflanzen, entwickelt sich vollkommen normal. Er enthält jedoch kein Nicotin (I). Die Wurzeln der fremden Pflanze sind also nicht instande, sämtliche Funktionen der Tabakpflanze auszuführen. Nachdem die Tabakpflänzlinge sich auf der Tomate voll entwickelt hatten, wurden sie wieder abgenommen u. in Nährböden gebracht. Die Verss. wurden mit *Nicotiana rustica*, *N. glauca* u. *N. glutinosa* ausgeführt. Die wieder selbständig gewordenen Pflanzen entwickelten eigene Wurzeln, u. ihre Blätter enthielten von nun ab wieder I. Bei umgekehrter Versuchsanordnung enthalten die Tomatenpflänzlinge auf Tabakpflanzen I. Sie verlieren es, wenn sie wieder selbständig gemacht werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1325—28. 1/3. 1948.)  
DU MANS. 4460

**G. Iljin**, *Die Methylierung des Nicotins in der Pflanzenzelle*. Das Amphidiploid *Nicotiana rustica* × *Nicotiana glauca* enthält in seinen Wurzeln Nicotin (I) u. Anabasin (II), in seinen Blättern Nornicotin u. II. Eine auf *Nicotiana glutinosa* gepfropfte Tomatenpflanze enthält statt Nornicotin I. Um den chem. Vorgang zu untersuchen, wurde I in die von verschied. Pflanzen abgetrennten Blätter eingeführt. I wurde dabei in Nornicotin u. II umgewandelt. Vf. nimmt ein spezif. Fermentsyst. an, das die Entmethylierung des I bewirkt. Die Gruppe =N—CH<sub>3</sub> erwies sich als am meisten aktiv. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 99—102. 1/1. 1948. Bach-Inst. für Biochemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)  
DU MANS. 4460

**S. W. Kolesnik**, *Einfluß von Heteroauxin auf die Kallusbildung*. Vf. wandte Heteroauxin bei Rebenstecklingen an, u. zwar wurden die Unterlage u. das Pfropfreis kurze Zeit mit einer Lsg. von 0,05% behandelt. Es zeigte sich, daß sowohl die Bewurzelung der Stecklinge als auch der Pfropfungsverlauf günstig beeinflußt wurden. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 5. 21—23. Mai 1948 Ukrain. wiss. Forschungsinst. für Weinbau u. Weingewinnung.)  
ECKE. 4485

**François Nysterakis**, *Andere Beweise für die Absonderung von Auxinen durch gewisse Insekten*. Ein neuer, sehr empfindlicher Test zur Prüfung der Wuchsstoffe. In früheren Arbeiten (vgl. C. 1949. I. 512) bestätigte Vf., daß die histolog. Unordnung, die sich durch Geschwülste äußert, u. die Wachstumshemmungen der vegetativen Organe, die von gewissen Insekten angegriffen worden sind, auf die Einw. der von den Parasiten in die gestochenen Gewebe injizierten Auxine zurückzuführen sind. 1946 wurde bemerkt, daß *Anuraphis helychrisi* Kalt  $\beta$ -Indolelessigsäure ausschied, die bekannte

Störungen des Wachstums der Zellen u. der Organe des Pflaumenbaumes u. anderer angegriffener Pflanzen hervorrief. Zu weiteren Beweisen für die Absonderung von Auxinen wurden die Ranken u. Blütenachsen von Weinreben der Varietät „Chasselas“ benutzt. 1 g lebende Insekten wurde sofort mit 2 g reinem Lanolin vermisch u. die M. sorgfältig zerquetscht; die gleiche Menge Insekten wurde vorher fein gemahlen u. dann mit 2 g Lanolin vermengt. Nach Ablauf von 2, 12, 24, 48 u. 96 Stdn. wurden kleine Kügelchen der Paste von 2–5 mm Durchmesser einseitig auf das Gewebe des Weins aufgetragen. Einen Teil der Kontrollen ließ man unbehandelt oder trug reines Lanolin auf bzw. Lanolin, welches in gleicher Weise gefärbt war wie das insektenhaltige. Aus den Ergebnissen der Verss. geht hervor, daß die Intensität der Rk. durch die zwischen dem Zerquetschen der Insekten u. dem Auftragen des Gemisches verflossene Zeit u. bes. durch die Temp. des Milieus beeinflußt wird. Bei den im Freiland bei Temp. von 22° u. einer Feuchtigkeit von 60% durchgeführten Verss. begannen die Ranken u. Blütenachsen sich 10–15 Min. nach dem Auftragen der Lanolin-Insekten-Paste zu krümmen. Nach 1 Stde. erreichte die Krümmung der Ranken einen Winkel von 70–80° u. der Blütenachsen von 45°, nach 14 Stdn. betrug sie für beide 90–120°, worauf sie stationär blieb u. nur in einigen Fällen 180 u. 360° erreichte. Die Kontrollen blieben völlig gerade. Diese Einw. sind daher auf durch die Insekten ausgeschiedene Auxine zurückzuführen. Über Verss. mit den gleichen Testen in Dunkelkammern bei konstanter Temp. u. Feuchtigkeit soll später berichtet werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1917–19. 7/6. 1948.) KARST. 4486

K. Je. Owtsharow, *Die Anwendung der Wuchsstoffe bei Bekämpfung der ägyptischen Sommerwurz Orobanche aegyptiaca Pers.* Das Unkraut *Orobanche aegyptiaca Pers.* (O. ae.) wurde während des Blühens mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I),  $\beta$ -Naphthoxyessigsäure u.  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure in Konz. von 0,001, 0,01 u. 0,1% bespritzt. Die Wrkg. trat bei stärkeren Konz. bereits innerhalb von 3–4, sonst von 9–15 Tagen ein. Pflanzen mit stark entwickelten Blüten erwiesen sich widerstandsfähiger. Die Veränderungen betreffen nicht nur die oberird. Teile, sondern auch die Wurzeln. Damit wird die Bldg. von neuen Pflanzen unterbunden. Die auf Tomaten parasitierende O. ae. geht bereits bei solchen Konz. der Wuchsstoffe zugrunde, die die Tomatenpflanze zu einer vermehrten Bldg. der Früchte anregen. Diese Verss. widerlegen den Standpunkt, daß die Wuchsstoffe durch Hemmung der Photosynth., wodurch die Pflanze verhungert, wirken, denn O. ae. erhält die Kohlenhydrate von der Wirtspflanze. Am wirksamsten erwies sich I in einer Konz. von 10 mg auf 1 Liter Wasser. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 183–85. 1/1. 1948. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4495

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

H. Süllmann und G. Vollmer, *Über das Albumoid der Augenlinse.* Das aus der entkapselten Rinderlinse gewonnene Albumoid läßt sich durch eine 8 mol. Lsg. von Harnstoff (4 mol. von Guanidinhydrochlorid, 3–4 mol. von Na-Salicylat oder 6–8 mol. von Ammoniumhydrid) vollständig oder bis auf einen geringen Rest in Lsg. bringen. Das so gelöste Albumoid gibt positive Nitroprussidnatrium-Reaktion. In W. suspendiertes oder in Guanidin-HCl gelöstes, dann mit Jod oxydiertes Albumoid gibt nach Fällung mit Trichloressigsäure u. Lösen in Guanidin-HCl negative Nitroprussid-Na-Reaktion. In Ggw. von 1n KJ in Phosphatpuffer pH 6,5 bei 0° durchgeführte Jodtitration läßt annehmen, daß nur ein Teil des im Albumoid vorhandenen S in einer mit J<sub>2</sub> oxydierbaren Form vorliegt. Hier wie bei Eialbumin u. Tabakmosaikvirus hängt die Nachweisbarkeit der SH-Gruppen vom Zustand des Proteins u. vom verwendeten Reagens ab. Im elektr. Feld wandert in 0,025–0,05n NaOH oder in Rhodanid unter Zusatz von 0,1% NH<sub>3</sub> gelöstes Albumoid nach Dialyse gegen Veronalacetat- oder Glykokollpuffer wie ein einheitlicher Eiweißkörper, etwa mit der Geschwindigkeit des  $\alpha$ -Kristallins. Behandlung mit Alkali oder Rhodanid kann aber wesentliche Veränderung des elektrophet. Verh. bewirken. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. C 66–68. Sept. 1948. Basel, Univ., Augenklinik u. Med. Klinik.) HELLMANN. 4520

Marcel J. Dallemagne, *Die Theorie der primären Calcifikation im Knochen.* Vf. bespricht krit. die Literatur, die sich mit der Theorie der prim. Calcifikation des Knochens von KRAMER u. SHEAR (vgl. J. biol. Chemistry 79. [1928.] 147) auseinandersetzt. Aus den Unters. des Vf., die die Neutralisationsbedingungen von H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> durch Kalk (vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 566), das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper u. Phosphatlgg. (vgl. MELON, C. 1948. II. 1162) u. bes. das Studium des Brechungsindex des Calciumphosphats im prim. verkalkten Taubenknochen (vgl. C.R.

Séances Soc. Biol. Filiales 141. [1947.] 539) zum Gegenstand haben, geht hervor, daß nicht *Brushit*, sondern  $\alpha$ -*Tricalciumphosphathydrat* gebildet wird. In gleicher Richtung sprechen auch Röntgendiffractionsuntersuchungen. Die Änderungen des Ca:P-Verhältnisses im Knochen während des Verkalkungsprozesses werden mit einer Bindung von Phosphorsäure an organ. Material erklärt. Der dem *Brushit* entsprechende Wert von 1,29 für dieses Verhältnis verdankt seine Entstehung dem Zufall. (Nature [London] 161. 115—17. 24/1. 1948. Liège, Univ., Labor. of Exper. Surgery.)

JUNKMANN. 4525

H. Stauffer, *Ein Fall von Citronensäuredermatitis*. Mitteilung eines Falles von spezif. Citronensäure-Überempfindlichkeit mit Hautveränderungen wie durch eine konz. Säure. Dabei handelt es sich nicht um eine Säurewrkg., denn andere Säuren mit gleichem  $p_H$  geben keine Reaktion. Die Latenzzeit beträgt ca. 30 Stdn., dann tritt die Rk. fast explosiv auf. Eine befriedigende Erklärung kann noch nicht gegeben werden. (Dermatologica [Basel] 97. 121—25. 1948. Aarau.)

DOSSMANN. 4551

David P. Nicholson, *Lugolsche Lösung bei mangelhafter Lactation*. Wiederholung der Verss. von ROBINSON (C. 1947. 1469). Tägliche Gabe von 2mal 6 Tropfen LUGOL'scher Lsg. beeinflusste mangelhafte Milchleistung in den ersten 12 Tagen nach der Entbindung nicht. Vorangehende Behandlung mit kleinen *Stilböstrog*gaben hatte ebenfalls keinen Einfl. auf die Milchsekretion. Die Befunde stehen im Gegensatz zu den Befunden von ROBINSON. (Brit. med. J. 1948. I. 1029—30. 29/5. Farnborough, Kent, County Hosp., Paediatric Unit.)

JUNKMANN. 4555

Otto Pflugfelder, *Atypische Gewebsdifferenzierungen bei Stabheuschrecken nach experimenteller Störung der inneren Sekretion*. Transplantation der *Corpora allata* (I) junger Stabheuschrecken auf ältere Tiere führt zu schweren Störungen des Hormon-(II)-Stoffwechsels infolge erhöhter II-Produktion der stark wachsenden Implantate, bes. bei Wirtstieren, denen vorher die eigenen I genommen worden sind. Es kommt im Follikel-Epithel zu überstürzter Zellteilung u. massiven *Chitin*-Ablagerungen, schließlich zu atyp. Gewebswucherungen mit infiltrierendem Wachstum. (Z. Krebsforsch. 56. 107—20. 1948. Jena, Univ., Zool. Inst.)

SCHLOTTMANN. 4558

L. F. Bereskina, *Die Einwirkung des Geschlechtshormons auf die Knochenregeneration*. Die Verss. wurden an 70 zwei Monate alten Ratten, denen die linke Tibia gebrochen wurde, durchgeführt. Bei kastrierten Ratten war die Regeneration des Knochens verzögert. Diese Hemmung konnte durch Einführung des entsprechenden Geschlechtshormons — bei ♂ Kastraten des *Testosterons*, bei ♀ des *Ostrons* (I) — behoben werden. I erwies sich auch bei ♂ Kastraten als wirksam. Zuführung der Geschlechtshormone beschleunigte auch bei n. Tieren die Regeneration. In diesem Falle waren jedoch nur die dem eigenen Geschlecht entsprechenden Hormone wirksam. Qualitative Unterschiede im Regenerationsprozeß konnten bei verschied. Vers.-Kombinationen nicht beobachtet werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 147—50. 1/1. 1948. Inst. für Evolutionsmorphologie der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Histogenese.)

DU MANS. 4559

Ch. Meystre, E. Tschopp und A. Wettstein, *Über 11-Dehydroprogesteron, das wirksamste Gestagen*. Die histolog. Unters. an insgesamt 50 kastrierten ♀, mit Östron vorbehandelten Kaninchen ergab, daß die subcutane Schwellendosis von *11-Dehydroprogesteron* bei total 0,2mg liegt, während von *Progesteron* mindestens 0,6mg nötig sind. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. C 60—61. Sept. 1948. Basel, Ciba A.-G.)

HELLMANN. 4559

Robert A. Kimbrough und S. Leon Israel, *Gebrauch und Mißbrauch von Östrogen*. Vff. besprechen krit. die physiol. u. pharmakol. Voraussetzungen einer Östrogenbehandlung. Eine solche macht von folgenden Wrkkg. der Östrogene Gebrauch: Wachstumswrkg. auf das weibliche Genitale (senile Kolpitis, sek. Amenorrhöe), vorübergehende Hemmung der Hypophysenvorderlappensekretion (Behandlung der Milchstauung u. der Ausfallserscheinungen der Menopause), Hemmung des Wachstums von Metastasen des Prostatacarcinoms u. Milderung postoperativer Erektionen bei plast. Operationen am Penis. Die Behandlungstechnik für diese Indicationen u. die Dosierung der Östrogene (*Diäthylstilböstrol*, *Ostronsulfat*, *Östradiolbenzoat*, *Athinylöstradiol*, dazu *Progesteron*) werden geschildert. Als Mißbrauch wird die zeitlich unbegrenzte u. wahllose Anwendung bes. bei klimakter. Beschwerden bezeichnet, weiter die Behandlung von Regelstörungen u. bes. der Vers., Ausfallserscheinungen nach Kastration wegen Endometriose mit Östrogenen zu behandeln. Obwohl die Östrogene für sich allein nicht carcinogen sind, ist von der Verwendung bei erblich Belasteten abzuraten. Benigne Tumoren der Mammae oder des Genitales u. Leberinsuffizienz bilden eine

Kontraindication für Östrogene. (J. Amer. med. Assoc. 138. 1216—20. 25/12. 1948. Philadelphia, Pa., Univ., Graduate School of Med., Dep. of Gynecol. and Obstetrics.)

JUNKMANN. 4559

Otto Teichmann, *Versuche mit drei neuen Organ-Hormonpräparaten in der veterinären Sterilitätsbekämpfung*. Mitteilung orientierender Verss. mit den Präpp. *Gynorgan*, *Testain* u. *Testovar* bei 15 Kühen, 3 Stuten u. einigen Schweinen. Bes. bei den zuerst genannten wurden mehrfach aufmunternde Erfolge gesehen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 265—67. 1/9. 1948. Löbau, Sachsen.)

JUNKMANN. 4559

W. W. Petropawlowski, *Die Therapie des Zurückhaltens der Nachgeburts bei Kühen und Ziegen mit Follikulin*. Die Zurückhaltung der Nachgeburts ist eine häufige Erkrankung der Kühe, sie führt häufig zu langwierigen Entzündungen der Gebärmutter mit Erniedrigung der Produktivität u. Reproduktionsfähigkeit u. wird vermutlich durch ein nicht ausreichendes Follikulin (I)-Niveau im Organismus hervorgerufen. Durch I-Injektionen in Dosen von 500—2000 ME bei Kühen bzw. 600—1000 ME bei Ziegen wird die Nachgeburts vollständig u. selbständig nach durchschnittlich 36,5 Stdn. bei Kühen bzw. 18 Stdn. bei Ziegen abgestoßen. Wegen der Einfachheit u. Wirksamkeit der I-Behandlung kann die Verwendung von I in allen Fällen des Zurückhaltens der Nachgeburts, sofern sie nicht infektiösen Ursprungs sind, empfohlen werden. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 1. 22—24. Jan. 1948. Uljanowsk, Landwirtschaftl. Inst.)

V. PEZOLD. 4559

Gustav Kuschinsky, *Über die Wirkung von embryonalem Herzextrakt auf Herz- und Nebennierenhypertrophie im Schwimmversuch*. Ratten, die täglich bis zur Eröffnung schwimmen müssen, entwickelten ebenso wie Tiere in Lauftrommelverss. (vgl. C. 1948. I. 370) nach 18 Tagen eine deutliche Herzhypertrophie u. Zunahme des Nebennierengewichts u. eine Zunahme des Gewichts der Gastrocnemii, die durch 4 Tage vor den Schwimmverss. einsetzende Behandlung mit täglich 1 cm<sup>3</sup> *Corhormon* (СРЕМЛЕВЕРК ХОМБУРГ) (vgl. Törö, C. 1939. II. 902) verhindert werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 424—28. 1948. Prag, Univ., Pharmakol.-Pharmakognost. Inst.)

JUNKMANN. 4569

F. Thedering jr., *Die Bedeutung von Resorptionskurven nach Eisenbelastungen für die Beurteilung von Eisenmangelanämien*. Das WILDERSche Ausgangswertgesetz gilt auch für die Tagesschwankungen des Serumeisens. Aus 31 eigenen Beobachtungen u. unter Heranziehung von 27 Tagesserumeisenkurven der Literatur ergab sich bei Bldg. von Mittelwerten, daß bei mittleren Fe-Ausgangswerten (80—139  $\gamma$ -%) die Neigung zu Tagesschwankungen gering ist. Bei niedrigen Ausgangswerten (unter 80  $\gamma$ -%) besteht Neigung zum Anstieg in den späten Nachmittags- u. Nachtstdn.; bei hohen Fe-Ausgangswerten (über 140  $\gamma$ -%) besteht umgekehrt Neigung zu Senkung in der gleichen Zeit. Während bei mittlerem Serumeisenausgangswert eine Belastung mit *Ferrosalz* per os zu einem Ansteigen des Serumeisens mit einem Maximum 4 Stdn. nach der Verabreichung führt, kann bei hohem Ausgangswert der Belastung eine Senkung des Fe-Spiegels oder mindestens nur eine stark abgeschwächte Steigerung nachfolgen. Bei niedrigen Ausgangswerten besteht umgekehrt Neigung zu stärkerer Serumeisenerhöhung nach Belastung. Da im Lauf einer Behandlung bei gut resorbierenden Anämien diese Überhöhung abnimmt, kann man annehmen, daß die Überhöhung ein Ausfluß des WILDERSchen Ausgangswertgesetzes ist. Abweichungen von dem erwarteten Verlauf der Resorptionskurve lassen sich erklären. So verhindert bei Blutungsanämie das rasche, durch den Fe-Mangel der Gewebe bedingte Abströmen des Fe aus dem Blut in die Gewebe die erwartete überhöhte Resorptionskurve. Auch die Resorptionsgröße der Darmschleimhaut u. Einfl. der Leber können modifizierend eingreifen. So besteht bei der Chlorose eine reversible Resorptionsstörung. Diese gestörte Resorption führt hier u. bei der chron. Blutungsanämie ebenso wie bei bestimmten Fällen von Fe-Verwertungsstörungen zu einer Verzögerung der Retikulo-cytenkrise. So erklärt sich das Verh. des Fe-Blutspiegels: Bei akuter Blutungsanämie hohe Werte nach peroraler Fe-Belastung (gute Resorption), relativ niedrige nach intravenöser Gabe (starker Fe-Hunger der Gewebe); bei der Chlorose niedrige Werte nach oraler Gabe (gestörte Resorption), n. nach intravenöser; bei der perniziösen Anämie flache orale Kurve (gestörte Resorption) u. Abflachung der intravenösen Belastungskurve (schneller Abstrom aus dem Blut bei gestörter Eisenverwertung). Ein Fall einer endokrin bedingten Fe-Verwertungsstörung u. seine Beeinflussung durch *Präphyson* wird beschrieben, ebenso die Verbesserung der Fe-Resorption durch *HCl* bei der essentiellen hypochromen Anämie. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiet 3. 547 bis 557. Sept. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN. 4572



Elfi Speckenbach, *Veränderungen der Erythrocytengrößen durch chronische Unterernährung*. Unterss. an 17 Fällen mit alimentären Ödemen unter direkter Ausmessung der Blutkörperchen mit Messokular. 10 zeigten Makro- bzw. Megalocytose, 5 vermutlich mit gleichzeitigem Fe-Mangel zusammenhängende Mikrocytose u. nur 2 zeigten eine n. Blutkörperchengröße. Die Mikrocytose war durch Fe-Zufuhr zu beheben. Die entfernt perniciosoähnlichen Blutbilder haben mit Perniciosa nichts zu tun. Beziehungen zur megalocytären Anämie werden diskutiert u. die verschied. therapeut. Beeinflussungsmöglichkeiten der verschied. Anämieformen besprochen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 188—90. März 1948. Berlin, Univ., Charité, I. Med. Klinik.)

JUNKMANN, 4573

Alexander B. Gutman, *Die Plasmaproteine im Krankheitsfall*. Zusammenfassende Darstellung. Besprechung der hauptsächlichsten Fraktionierungsmethoden wie Ausfällen, Fällung durch organ. Mittel bei niedriger Ionenstärke u. tiefer Temp., Elektrophorese, Ultrazentrifugierung u. immunchem. Technik. Ergebnisse der Plasmafraktionierung bei zahlreichen Krankheiten u. Besprechung der Abnormitäten in den Plasmaprotein-Diagrammen. 386 Literaturzitate. (Advances Protein Chem. 4. 155 bis 250. 1948.)

HELLMANN, 4574

H. Gohr und H. Langenberg, *Untersuchungen über eine in der Klinik verwendbare Methode zur Bestimmung des Serumweißbildes*. Vff. beschreiben eine sedimetr. Meth. zur Best. der Ammonsulfatsättigungskurve. Die Eiweißkörper des Serums werden zunächst mit steigenden Ammonsulfatsättigungskonz. gefällt u. der Nd. bei 3000 Touren abzentrifugiert. Das in der überstehenden Fl. noch in Lsg. befindliche Eiweiß wird anschließend im KAFKA-Röhrchen quantitativ mit Natriumwolframat u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt u. bei der gleichen Tourenzahl zentrifugiert. Die Höhe der entstehenden Eiweißsäule ist dann ein Maß für die nicht durch Ammonsulfat gefällten Eiweißkörper. Aus der Differenz zwischen Gesamteiweiß u. der indirekten Fällung läßt sich die wirkliche Konz. der jeweiligen Eiweißfällung berechnen. Zweckmäßigerweise wird sie in Gesamteiweißprozenten ausgedrückt, wozu eine kjeldahlometr. Ermittlung des Gesamteiweißwertes erforderlich ist. Kontrollunterss. ergaben gute Übereinstimmung zwischen der sedimetr. u. der gravimetr. Meth., außerdem ist es auch möglich, auf diese Weise Verschiebungen der Eiweißfraktionen in patholog. Seren zu erkennen, was durch einige Beispiele (Hungerödem u. Leberkrankheiten) belegt wird. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete. 3. 224—28. April 1948. Köln, Univ., Med. Klin.)

U. JAHN, 4574

H. Staub, G. Vollier und M. Müller, *Viscosimetrische, elektrophoretische und immunologische Untersuchung der Plasmaeiweißkörper des Kalbes nach Formoldenaturierung*. Der Einfl. der Hitze einw. auf das formolbehandelte Plasma des Kalbes wurde mit verschied. physikochem. Methoden untersucht. Die Viscosität steigt mit Dauer u. Höhe der Hitze einw. an (gemessen im OSTWALDSchen Viscosimeter bei 20° in Veronal-Acetat-Puffer). Im Gegensatz zur Harnstoffdenaturierung wurde eine Umkehrung des A/G-Quotienten, d. h. eine Abnahme der nach Phosphatfällung bestimmbaren Albuminfraktion beobachtet, die bei längerem Erhitzen in Ggw. von Formol sehr niedrige Werte erreicht. In Elektrophoreseverss. erkennt man allmähliches Zusammenfließen sämtlicher Eiweißfraktionen zu einer oder 2 Hauptkomponenten. Da mit der Vereinheitlichung des Elektrophoresediagramms eine stetige Abnahme der chem. bestimmbaren Albuminfraktion einhergeht, kann als Folge der Hitze einw. eine ziemlich feste Bindung des Albumins an die denaturierten Globuline angenommen werden. Fibrinogen kann im formoldenaturierten Plasma nach Recalcifikation nicht mehr zur Gerinnung gebracht werden, u. zwar schon nach 2std. Stehenlassen des 0,35% Formol enthaltenden Plasmas bei Zimmertemperatur. Der HANGER-Test, der im Gegensatz zur TAKATA-Rk. beim n. Kälberplasma positiv ausfällt, wird bei Erhitzen in An- oder Abwesenheit von Formol negativ. Nach Immunisierungsverss. scheint der durch intracardiale Injektion von unbehandeltem Kälberplasma hervorgerufene anaphylakt. Schock nur bei Meer-schweinchen auszubleiben, die mit erhitztem Formolplasma (2 Stdn. bei 100°) sensibilisiert wurden; zwischen der 2std. Formolbehandlung bei Zimmertemp. u. derjenigen bei 70° ergaben sich in immunolog. Hinsicht keine signifikanten Unterschiede. — Ob durch den zugesetzten Formaldehyd Vernetzungen mit Methylengruppen stattfinden, kann noch nicht entschieden werden; die Elektrophoresediagramme zeigen aber, daß der Formolzusatz die durch Hitze einw. bedingte Vereinheitlichung der Eiweißfraktionen um mehrere Stdn. hinauschiebt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. C 63—66. Sept. 1948. Basel, Univ., Anstalt f. anorgan. Chem., u. Med. Klinik.)

HELLMANN, 4574

B. A. Kudrjaschow, *Über eine neue Komponente in dem Prozeß der Blutgerinnung*. Bei Durchspülung der isolierten Leber findet Vf. einen die Blutgerinnung stark beschleunigenden Faktor.

nigenden Stoff, der bis dahin unbekannt war. Vf. nennt diesen Stoff *Thrombotropin* (I). Er ist in bedeutenden Mengen in Blutplasma u. Serum der Ratte enthalten. Seine Synth. geschieht unter Kontrolle des *Vitamins K*, u. seine Wrkg. auf die Blutgerinnung ist Folge einer Aktivierung der Thrombokinasen. I ist ein Protein, das durch Aceton u. A. zum Teil gefällt wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1469—72. 11/6. 1948. Moskau, Univ., Inst. für Zoologie.)

DU MANS. 4574

W. Ss. Iljin, *Fibrinogenase*. Leichenblut (nach plötzlichem Exitus) bzw. -plasma löst *Fibrin* (I). Beim Schütteln eines solchen Leichenblutes bzw. des aus ihm erhaltenen Plasmas, das kein Fibrinogen (II) enthält, mit Frischblut tritt zunächst sehr schnell Gerinnung ein, die nur durch das II des letzteren verursacht sein kann. Nach  $\frac{1}{2}$ —3 Std. bei 37—38° sind die Blutgerinnsel restlos aufgelöst. Nach Zugabe von *Citratplasma* (III) zum Leichenblut verschwindet das vorher darin best. II in kürzester Zeit. Ferner löst dieses Leichenblutplasma auch das aus III +  $\text{CaCl}_2$  erhaltene I auf, die lyt. Fähigkeit geht durch Erwärmen auf 56° (30—40 Min.) verloren. Der thermolabile Faktor kann nicht das *Antithrombin* sein, da ein Lösungsprozeß mit diesem Ferment im Gegensatz zu dem beschriebenen lyt. Vorgang reversibel ist. Das von JÜHLING u. WÖHLISCH „*Fibrinogenase*“ u. vom Vf. „*Fibrinogenodestruktase*“ genannte Ferment (IV) muß schon im lebenden Organismus enthalten gewesen sein, doch wird seine Wrkg. hier offenbar gebremst, oder aber die ständige Bldg. von II wirkt diesem Ferment entgegen. Ein aus der Lunge eines plötzlich gestorbenen Menschen gewonnener IV-Extrakt löst II in 2—3 Min., also viel schneller als das Blut oder das aus diesem gewonnene Plasma aus derselben Leiche. Vf. schließt, daß neben der biol. Synth. des II in der Leber eine biol. Synth. des IV in der Lunge stattfindet. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 26. 853—62. Nov./Dez. 1948. Leningrad.) H. JÜRGENS. 4574

E. Lederer und J. Polonsky, *Über die Säuren im Harn trächtiger Stuten*. Aus hydrolysiertem Harn schwangerer Stuten wurden folgende Säuren isoliert: Aliph. Dicarbonsäuren: *Azelainsäure* u. *Decan-1,10-dicarbonsäure* (I). I kann durch Oxydation aus *Erucasäure* gebildet sein. Aromat. Säuren: *Benzoessäure*, *Phenyllessigsäure*, *Zimtsäure* (II), *o*-, *m*-(III), *p*-*Oxybenzoessäure*, *m*-*Methoxybenzoessäure* (IV), *Vanillinsäure*, *p*-*Cumarinsäure* (V), *Dihydroferulasäure* (VI), *Ferulasäure* (VII), u. zwei *Phenolsäuren* (F. 117 u. 208°), die noch identifiziert werden müssen. Die Isolierung von III ermöglicht die Erörterung einer *m*-Oxydation der *Benzoessäure* in vivo, wie sie von DAKIN u. HERTER (1907) in vitro bereits diskutiert wurde. Die Ausscheidung ungesätt. Säuren (II, V u. VII) im Harn war bisher nur nach starker Überdosierung beobachtet worden. I, III u. VI ( $\beta$ -[3-Methoxy-4-oxyphenyl]-propionsäure) sind bisher nicht aus Naturprod. isoliert worden. (Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) 2. 431—38. Okt. 1948. Paris, Inst. de Biol. physico-chimique.) CARLS. 4577

A. Bangerter, F. Ludwig und J. v. Ries, *Der Einfluß der Placenta auf die embryonale Entwicklung*. An Seeigeleiern, Kaulquappen u. keimenden Weizenkörnern wurde der Einfl. von wss. Placentaextrakten bzw. Placentatrockenpulver untersucht. Das Gastrulastadium der Seeigeleier wurde doppelt so schnell erreicht, die Kaulquappen-Metamorphose wurde außerordentlich beschleunigt, u. auch Keimung u. Wachstum der Weizenkörner werden durch Zusatz von Placenta angeregt. Es wird darauf hingewiesen, daß die gewaltige Wachstumssteigerung während des embryonalen Lebens durch Wirkstoffe hervorgerufen wird, welche in der Placenta vorkommen u. welche möglicherweise auch therapeut. von Interesse sind. (Schweiz. med. Wschr. 78. 37—38. 17/1. 1948. Bern, Engeriedspital.) HOHENADEL. 4583

Michael Begg und Forbes W. Robertson, *Nahrungsbedarf von Drosophila melanogaster*. Verss. zur Anreicherung eines wachstumsfördernden Faktors aus Hefeautolysat, der auf einem Basalmedium (vgl. C. 1950. I. 998) wirksam ist, werden beschrieben. Bei erschöpfender Extraktion des Autolysates, das durch Behandlung von lebender Hefe mit 1%  $\text{NH}_3$  enthaltendem Ae. bei 37° C erhalten worden war, mit Ae. oder A. bleibt die Aktivität im Rückstand. Der akt. Faktor löst sich in bis zu 70% ig. Alkohol. Er kann dem Autolysat durch Extraktion mit Eisessig entzogen werden; Zusatz von A. oder Ae. zum Extrakt fällen ihn wieder aus. Die lösl. Fraktion des Autolysates kann vollständig ersetzt werden durch den Rückstand, der bei erschöpfender Extraktion von unbehandelter Hefe mit 0,2N HCl verbleibt, oder durch denjenigen nach Autolyse mit 1%  $\text{NH}_3$  enthaltendem Essigester. Das akt. Material im unlösl. Rückstand nach HCl-Extraktion wird durch Soxhletextraktion mit A., Ae., Pyridin oder Eisessig weder extrahiert noch zerstört. Es wird auch nicht zerstört durch  $\text{KMnO}_4$  oder verd. Salpetersäure, wohl aber durch Kochen mit 10% ig. HCl u. durch 0,2N NaOH. (Vgl. auch C. 1950. II. 787.)

(Nature [London] 161 769—70. 15/5. 1948. Edinburgh, Univ., Genetics Dep. u. Res. and Genetics Org., Genet. Labor. of Animal Breeding.) HELLMANN. 4584

J. Glover, T. W. Goodwin und R. A. Morton, *Untersuchungen über Vitamin A*. 6. Mitt. *Überführung von Vitamin A-Aldehyd (Retinen) in Vitamin A<sub>1</sub> in vivo*. (5. vgl. Biochemic. J. 42. [1948.] 516; 4. vgl. C. 1948. II. 332.) In Verss. an Ratten wird geprüft, ob der *Vitamin A-Aldehyd* (I) im Organismus durch Dünndarm u. Leber in *Vitamin A<sub>1</sub>* (II) verwandelt werden kann, u. ob I an sich eine II-Wirksamkeit besitzt. (I-Darst. vgl. 5. Mitt.) Das Präp. enthielt 75% I, jedoch kein II. I wurde peroral in Öl-Lsg. angewendet, parenteral in Propylenglykol. Die Best. von I u. II erfolgte spektrophotometr. bei den charakterist. Absorptionsmaxima von 368  $\mu$  für I in Cyclohexan u. bei 664  $\mu$  für I mit dem  $SbCl_3$ -Test, für II entsprechend bei 326  $\mu$  u. 617  $\mu$ . Junge Ratten erhielten 21—28 Tage Vitamin A-Mangelkost. Leber- u. Darmextrakte erwiesen sich nach dieser Zeit frei von II; verschied. Versuchstiere erhielten peroral 1—8 mg I. Im Magen-Darm-Inhalt konnte nur noch unresorbiertes I, nie dagegen II festgestellt werden. Die Darmwand enthielt dagegen immer II, nie I. II fand sich in der Darmwand hauptsächlich in veresterter Form. Andere II-Mangel-Ratten erhielten 4,2 mg I, in Öl gelöst, subcutan injiziert. Die Tiere wurden nach 1 u. 5 Tagen u. nach 5 Wochen getötet. In der Leber fand sich nur II, ebenso an den Injektionsstellen nur II, kein I. Es wird deshalb in der Darmwand wie auch im Subcutangewebe einmal eine Reductase angenommen, die I schnell in II überführt, ferner eine Esterase, die II verestert. Die II-Wrkg. von I wird mit der schnellen Red. von I erklärt. (Biochemic. J. 43. 109—14. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) HANSON. 4587

T. W. Goodwin und R. A. Gregory, *Untersuchungen über Vitamin A*. 7. Mitt. *Carotinstoffwechsel bei Pflanzenfressern*. (6. vgl. vorst. Ref.) An Schafen, Kaninchen u. bes. an Gänsen wurden Verss. angesetzt, um den Weg von abomasal, oral oder duodenal verabfolgtem *Carotin* (I) zu verfolgen u. den Ort der Umwandlung in *Vitamin A* (II) zu finden. Um Störungen der Resorption durch Narkosen u. Traumen zu vermeiden, wurden den Tieren die an verschied. Stellen entnommenen Untersuchungsproben ohne Bewußtseinsbeschränkung durch Kanülen u. Fisteln entzogen. Wenn I als ölige Lsg. verabfolgt wurde, schieden es die Tiere faecal aus, in wss. Emulsionen wurde es gut resorbiert. Doch war weder in der Vena cava noch in der Pfortader I im Plasma nachzuweisen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß I bereits in der Darmwand in II umgewandelt wird, u. daß dieses auf der Lymphbahn zur Leber gelangt, wo es gespeichert wird. Das II der Lymphe liegt hauptsächlich in veresterter Form vor. Die mitunter vertretene Ansicht, daß I in anderen Organen gespeichert wird u. dort eine spezif., von II verschied. Wrkg. ausübt, konnte insofern widerlegt werden, als in Nebennieren, Ovarien, Leber u. im Knochenmark I nicht nachgewiesen werden konnte. In der Lymphe von Gänsen, die mit frischem Gras gefüttert waren, wurde noch ein weiterer gelber, nicht carotinoide Farbstoff gefunden, der auf Grund seines Absorptionsspektrums u. seiner Alkaliunbeständigkeit als *Chlorophyll-Deriv.* angesehen wird. (Biochemic. J. 43. 505 bis 512. 1948.) LOCK. 4587

J. Glover, T. W. Goodwin und R. A. Morton, *Untersuchungen über Vitamin A*. 8. Mitt. *Umwandlung von  $\beta$ -Carotin in Vitamin A in den Eingeweiden der Ratte*. (7. vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten, die eine genügende *Vitamin A*(I)-Reserve in der Leber besaßen, konnte in der Dünndarmwand I nicht nachgewiesen werden, wenn sie 4 Tage vitaminfrei ernährt wurden. 4—6 Stdn. nach Fütterung mit *Carotin* enthielt die Dünndarmwand I, das jedoch 16—20 Stdn. nach der Fütterung kaum mehr nachgewiesen werden konnte. Diese Befunde bewiesen, daß die Dünndarmwand der Sitz der Umwandlung von Provitamin in I ist. *Carotin* gelangt nur in die Leber oder in das Blut, wenn ein Überangebot vom Enzymsyst. der Darmwand nicht sofort verarbeitet werden kann. (Biochemic. J. 43. 512—18. 1948.) LOCK. 4587

D. D. Penketh, *Glycerindichlorhydrin und Vitamin A*. Die zur Best. von *Vitamin A* von SOHEL u. WERBIN (C. 1947. 1001 u. 1291) eingeführte Rk. mit *Dichlorhydrin* (I) gibt wohl einen stabilen Farbstoff, jedoch von geringerer Extinktion als die nach CARR-PRICE. Es ist vorgeschlagen worden, I durch Dest. mit 1—2%  $SbCl_3$  zu aktivieren, wodurch die Empfindlichkeit der Rk. erhöht wird. Da der Effekt durch geringe Mengen abgespaltener HCl hervorgerufen wird, kann er auch durch Dest. mit 2% konz. HCl bewirkt werden. Die Empfindlichkeit wird durch Lagern noch erhöht. Es scheint jedoch, daß die Intensitätssteigerung auf Kosten der Stabilität des Farbstoffes geht. (Nature [London] 161. 893. 5/6. 1948. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers and Unilever, Ltd.) LOCK. 4587

T. W. Gorb und S. P. Sementschenko, *Die Bedeutung des Vitamins A in der Schafzucht und Vitamintherapie*. Verss. zeigten, daß ein nicht ausreichender Geh. an Vita-

min A (I) häufig Erniedrigung der Fruchtbarkeit u. schwere Erkrankungen der Mutter- schafe nach der Geburt, die oft zum Tode des Tieres führen, sowie die Geburt schwacher, kaum lebensfähiger Lämmer, die durchweg von Lungen-, Magen- u. Darmerkrankungen befallen werden, verursacht. Durch Erhöhung der Rationen I-armen Futters, sowie durch sog. „Konzentrate“ werden diese patholog. Erscheinungen nicht nur nicht beseitigt, sondern noch verschärft, da sich der I-Bedarf bei Erhöhung des Nahrungsumsatzes steigert. — Schafe besitzen in hohem Maße die Fähigkeit, Carotin (II) in I umzuwandeln u. in beträchtlicher Mengen in der Leber aufzuspeichern, weswegen die Tiere während der Weideperiode ausreichende Mengen I- bzw. II-haltigen Grünfutters erhalten müssen, um für die Stallperiode das Maximum an Depot-I erreichen zu können. Im Winter müssen die Schafe mit I- bzw. II-reichem Futter, wie Mohrrüben, frühzeitig gemähtem Heu u. dgl. genügend versorgt werden. Es empfiehlt sich, den während der Stallperiode zur Welt gekommenen Lämmern innerhalb des 1. Monats I-Präpp. zu geben, da der I-Geh. der Milch im Winter u. Frühjahr sehr gering ist u. auch durch I- u. II-haltiges Futter nur unbedeutend erhöht wird. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25 Nr. 1. 29—33. Jan. 1948. Allunions-Inst. für Tierzucht.) v. PFZOLD. 4587

Rud. Huber, *Dysfunktion des Stoffwechsels, ihre Behebung mit Vitamin-B-Komplex und Nebennierenrindenhormon unter besonderer Berücksichtigung des Blutzuckerspiegels*. Bericht über Erfahrungen an 200 Fällen nach schwerer qualitativer Unterernährung durch einseitige Kohlenhydratkost mit verschied. Vitamin-B-Präparaten. Es erwies sich als nützlich, die Behandlung durch intravenöse Verabfolgung von Vitamin B<sub>1</sub> einzuleiten, da im Anfang eine Verwertungsstörung für die Vitamine bestand. Später wurde mit peroraler Darreichung verschied. Präpp., bes. aus Hefe, ferner mit Aminosäuren, Lactoflavin u. gelegentlich Nicolinsäureamid fortgefahren. Bei refraktären Fällen bewährte sich Nebennierenrindenhormon, 3mal wöchentlich 5 mg. Bei Fällen mit unternormalem Blutzucker waren 10000 I. E. Vitamin B-Komplex oder Lactoflavin ohne Einfl. auf die Blutzuckerhöhe. Bei niedrigen n. Blutzuckerwerten erfolgte durch die gleichen Präpp. eine deutliche Blutzuckersteigerung mit nachfolgender Senkung. Analog verhielten sich Fälle mit mittleren Blutzuckerwerten. Bei Gesunden sind die Präpp. unwirksam auf den Blutzuckerspiegel. Nicolinsäure war ohne Wrkg. auf den Blutzucker. Durch die Behandlung wurden die Störungen (Untergewicht, mangelnder Hautturgor, Hautaffektionen, Bradykardie, Ödeme, Magensekretionsstörungen, Obstipation, Anämien, Pollakisurie, Leberparenchym Schäden, beschleunigte Blutsenkung u. psych. Störungen), günstig beeinflusst. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 151—53. März 1948. Kassel, Bezirkskrankenhaus.) JUNKMANN. 4587

Curt C. Porter, Irwin Clark und Robert H. Silber, *Die Wirkung von Vitamin B-Mangel auf den Tryptophanstoffwechsel bei der Ratte*. Bei Verabfolgung von Tryptophan an Ratten unter Riboflavin-Mangel ist die Ausscheidung von Xanthurensäure (I), Kynurensäure (II) u. Kynurenin 2—3fach gegenüber Normaltieren erhöht; dabei ist die II-Ausscheidung bes. stark. Bei Aneurin-Mangel ist die Gesamtausscheidung der Tryptophanmetaboliten nicht erhöht, aber zugunsten von I verschoben. Pyridoxinmangel hat 7fache I- u. 5fache Kynurenin-Ausscheidung zur Folge, während die ausgeschiedene II-Menge unverändert bleibt. Fehlen von Riboflavin bei Pyridoxin- oder Aneurinmangel vermindert die Ausscheidung von I u. vermehrt diejenige der II. Die Aneurin- u. Pyridoxinmangeleffekte sind nicht additiv. Verabfolgung von Galaktoflavin (1 mg pro Ratte) beeinflusst nicht die Wrkg. des Riboflavinmangels. Das n-Butylanaloge des Aneurins verstärkt jedoch den Aneurinmangel, u. 4-Desoxyypyridoxin führt bei Pyridoxinmangel zur Ausscheidung der gesamten Tryptophandosis als I, II u. Kynurenin. (Arch. Biochemistry 18. 339—43. Aug. 1948. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeutic Res.) HELLMANN. 4587

George H. Hitchings, Gertrude B. Elion, Henry Vander Werff und Elvira A. Falco, *Pyrimidinderivate als Antagonisten von Pteroylglutaminsäure*. Pteroylglutaminsäure (I) bildet nach STOKES (J. Bact. 48. [1944.] 201) sowie nach LAMPEN u. JONES (C. 1948. I. 711) die prosthet. Gruppe des Enzyms, welches die Synth. von Thymin bzw. Thymin u. Purin oder deren Äquivalenten katalysiert. Es wurde jetzt gefunden, daß die Hemmung des Wachstums von *Lactobacillus casei* durch I eine Eig. fast aller 2,4-Diaminopyrimidine, der meisten 2-Aminopyrimidine u. mehrerer 2-Amino-4-oxypyrimidine ist. (J. biol. Chemistry 174. 765—66. Juni 1948. Tuckahoe, N. Y., Wellcome Res. Labors.) HESSE. 4587

F. T. Ssuchenko, *Einfluß von Blut auf die Oxydation der Ascorbinsäure*. In Ggw. verd. (1:50) Menschen- oder Kaninchenbluts oxydiert sich Ascorbinsäure (I) in wss. Lsg. (pH ca. 6) bei Zimmertemp. nur wenig (Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol); der I-Schwund lag nach 18 Stdn. zwischen 10 u. 15%. Geht die Oxydation in Phosphatpuffer (pH 6,0 u. 7,2) vor sich, dann beträgt der I-Schwund nach der gleichen Zeit 25

bzw. 15%. Zusatz von krist.  $CuSO_4$  (1 mg%) zu I-Lsg. ohne Blut bewirkt, daß die gesamte I nach 3,5—7 Stdn. in Ggw. wie in Abwesenheit von Puffer verschwunden ist. Ist gleichzeitig Blut vorhanden, dann sind zu diesem Zeitpunkt noch 44—68% der eingesetzten I vorhanden. In Ansätzen ohne Blut verursacht der Cu-Zusatz einen momentanen I-Schwund in Höhe von 20—25% der Ausgangsmenge, offenbar auf Grund von Oxydation. Weniger ausgeprägt tritt dieser Anfangsschwund auch in den Ansätzen mit Blut (mit oder ohne  $Cu^{++}$ ) ein. Die hemmende Wrkg. von Blut auf die Cu-Katalyse geht wahrscheinlich auf  $Cu^{++}$ -Bindung durch Bluteiweiß zurück; vielleicht bildet I mit solchen Proteinen auch einen oxydativ schwerer angreifbaren Komplex. (БЮХИМИЯ [Biochimia] 13. 169—72. März/April 1948. Nowosibirsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Biochemie.)

FRANKE. 4587

Erich Heinz, Ernst Müller, Erich Rominger, *Citronensäure und Rachitis*. (Erster Nachtrag zu der mit der gleichlautenden Überschrift 1947 erschienenen Arbeit.) (Vgl. C. 1948. II. 226.) Aus rechner. Überlegungen läßt sich ableiten, daß die Bldg. des Ca-Citrat-Komplexes (HASTINGS-Komplex) mit steigenden Ca-Konz. wesentlich höherer Citrat-Konz. fordert, ferner, daß die Komplexbldg. bei neutraler Rk. die größte Rolle spielt, während bei alkal. Rk. das Gleichgew. durch Bldg. von tert. Ca-Citrat gestört wird u. andererseits bei zunehmend saurer Rk. die Bldg. saurer Citrate, die allerdings auch die Löslichkeit begünstigen, in den Vordergrund tritt. In der Frauenmilch reicht der Citratgeh. aus, um das vorhandene Ca in Lsg. zu halten, in der Kuhmilch mit ihrem hohen Ca-Geh. ist dies nicht der Fall. Die Citratwrkg. bei der Ca-Resorption im Darm ist je nach dem p<sub>H</sub> des Darminhalts einmal mehr von der Komplexbldg., das anderemal mehr von der Bldg. saurer Salze beherrscht. Sie entspricht der Wrkg. von Vitamin D. Durch Zusatz best. Citratmengen zur Säuglingsnahrung kann diese antirachit. wirksam werden. (Z. Kinderheilkunde 65. 637—45. 1948. Kiel, Univ., Kinderklinik.)

JUNKMANN. 4587

W. Jankowsky, *Über die Ursachen der perniziösen Anämie*. Vf. diskutiert die Fragen, die sich aus der unterschiedlichen Wirksamkeit der Leberpräpp. bei verschied. Fällen von perniziöser Anämie ergeben. Ebenso geben die wechselnde Beeinflussbarkeit durch andere Präpp., wie verschied. Vitamine, u. die verschied. Ursachen, die für die Entstehung der perniziösen Anämie verantwortlich gemacht werden, zu denken. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß bei manchen Fällen hohe Lebertran-Gaben (3mal täglich ein Eßlöffel), vermutlich infolge des Vitamingeh. des Trans, sich günstig auswirken. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete. 3. 154—56. März 1948.)

JUNKMANN. 4587

H. Jaeger, *40 Fälle von Lupus vulgaris, die mit Vitamin behandelt wurden. Wirksamkeit und Eigenschaften des Präparates*. Behandlung von 40 Lupus vulgaris-Fällen, die mit hohen Dosen Vitamin D<sub>2</sub> (Calciferol) behandelt wurden. Mitt. der therapeut. Ergebnisse, der histolog. Kontrollen u. der Nebenwirkungen. In 3 Fällen trat während der Behandlung ein Lupuscarcinom auf, 2 Recidive, 1 prim. Epitheliom. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 97. 44—56. 1948. Clinique Dermatologique.)

DOSSMANN. 4587

Theodore Cornbleet, *Kombination von Streptomycin und Calciferol bei Lupus vulgaris*. Vf. bestätigt die auch anderwärts gemachten guten Erfahrungen mit langdauernder Calciferol-(I)-Behandlung des Lupus vulgaris mit Tagesgaben von 100 000 bis 150 000 Einheiten. Es wird über 5 Fälle berichtet, die auf diese I-Behandlung innerhalb 5 bis 12 Monaten nicht genügend ansprachen. Sie wurden mit zusätzlichen Gaben von Streptomycin (II) (Tagesgaben von 1 g intramuskulär in unterteilten Dosen alle 4 Stdn.) 6—9 Wochen lang weiterbehandelt. Dadurch wurde Inaktivität der Läsionen u. reizlose Vernarbung erzielt. 2 weitere Fälle wurden vom Anfang an mit I + II kombiniert behandelt. Sie verliefen in 7 bzw. 6 Wochen zufriedenstellend. (J. Amer. med. Assoc. 138. 1150—53. 18/12. 1948. Chicago, Ill., Univ., Coll. of Med., Dep. of Dermatol., u. Cook County Hosp.)

JUNKMANN. 4587

O. Käser, *Serumtocopherolbestimmungen in der normalen Schwangerschaft und bei Aborten*. Bei der Frau ist die Bedeutung des Vitamin E (I)-Mangels als Abortursache noch keineswegs geklärt. Bestimmungen des Serumtocopherolspiegels ergaben, daß der I-Geh. des Blutes in der 2. Hälfte der Schwangerschaft ansteigt. Vergleichende Untersuch. bei n. Schwangerschaften in den ersten 5 Monaten u. bei Aborten in demselben Zeitraum ergaben gleiche Durchschnittswerte. Der Minimalwert von 0,32 mg-% kam bei beiden Gruppen gleich häufig vor. Auch die Durchschnittswerte bei patholog. Abort-eiern ergaben die gleichen Resultate. Der I-Mangel spielt nach dem von Vf. untersuchten Material als Abortursache keine Rolle. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 535—36. 5/6. 1948. Basel, Univ., Frauenklinik.)

DOSSMANN. 4587

W. Stich, *Zur Behandlung von Eiweißmangelkrankungen mit Globulin und Plasmaprotein*. Durch ein Bluteiweißpräp. (Globulin u. Plasmaprotein) wurden bei der Behandlung von Hungerödemen, akuten u. chron. Blutverlusten u. bei Eiweißmangelanämien gute Wrkgg. erzielt. Die Anwendung des Präp. wird durch seine helle Farbe, sowie die Geruch- u. Geschmacklosigkeit erleichtert. (Therap. Gegenwart 1948, 121—24. München, Univ., 1. Med. Klinik.)  
EBERLE. 4589

A. Neuberger, *Der Stoffwechsel der d-Aminosäuren bei den Säugetieren*. Zusammenfassender Vortrag. (Biochem. Soc. Symposia Nr. 1, 20—32, 1948, London, Nat. Inst. for Med. Res.)  
HELLMANN. 4589

Felix Hatz, *Der Einfluß zugeführter natürlicher Aminosäuren auf den Blutgehalt an freiem Alanin und Brenztraubensäure beim Kaninchen*. Zufuhr von 14 natürlichen Aminosäuren (Histidin, Tryptophan, Phenylalanin, Valin, Lysin, Leucin, Isoleucin, Arginin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Glykokoll, Prolin, Tyrosin u. Cystin) bewirkt einen deutlichen Anstieg des Geh. des Blutes an freiem Alanin (I) bei Verabfolgung in wss. neutralisierter, körperwarmer Lsg. intravenös, subcutan oder mit Magensonde. Der Anstieg erreichte sein Maximum 15—30 Min. nach der Verabreichung. Der I-Geh. geht nach 2—3 Stdn. auf die Norm zurück. Der Brenztraubensäure-Geh. des Blutes steigt in 80% der Verss. bei allen 3 Verabreichungsformen, aber nicht so deutlich u. regelmäßig wie der I-Gehalt. Der Blutgeh. an freiem I nach Zufuhr von natürlichem I selbst steigt bis 4mal so stark an wie nach Zufuhr der übrigen Aminosäuren. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6, C 55—56, Sept. 1948, Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)  
HELLMANN. 4589

A. M. Kaschpur, *Die Gesetzmäßigkeiten in der Änderung des Chemismus der Muskulatur unter dem Einfluß des Trainings*. Unter den üblichen Bedingungen des Trainings (10—30 Min. täglich während 2—3 Wochen) ist eine Zunahme des Glykogens um das 2—3fache, des Fe-Geh. (Maximum bei Hunger nach 15—16 Tagen) um das 1,5—2fache, der Geschwindigkeit der spontanen Red. von Methylenblau um das 1,5—2,5fache, eine Abnahme des Mg-Geh., der Adenosinphosphorsäure u. des Kreatins (gewöhnlich nicht über 15%) leicht zu erreichen. Der K-Geh. nimmt bei Hunden zu, bei Kaninchen 24 Stdn. nach dem Training ab, um nach einer Erholung von 3 Tagen wieder anzusteigen. Eine Anreicherung erfahren nur Stoffe, deren Geh. in der roten Muskulatur höher als in der weißen ist. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 26, 863—74, Nov./Dez. 1948, Dnepropetrowsk.)  
H. JÜRGENS. 4595

Olov Lindberg und L. Ernster, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel in homogenisierten Seegeleiern*. Homogenisierte Eier von *Strongylocentrotus droebachiensis* können Glucose (I) oxydieren. Diese Oxydation wird durch *Diphosphopyridinnucleotid* u. *Pycocyanin* deutlich beschleunigt u. durch *Monojodessigsäure* (II) nicht gehemmt. Die Geschwindigkeit der I-Oxydation ist der der *Hexosemonophosphat*-Oxydation mindestens gleich u. beträchtlich schneller als die der Oxydation von *Hexosediphosphat* (III). III zeigte mit homogenisierten Eiern bei Ggw. von II keine Bldg. von *alkali-labilem Phosphat*. Die Oxydation von I ist mit der Veresterung von *Phosphat* verbunden. Die Homogenisierung der Eier erfolgte mit einem Phosphatpuffer  $pH$  7,7 (50 cm<sup>3</sup> 3%ig. NaCl, 50 cm<sup>3</sup> 3%ig. KCl u. 2 cm<sup>3</sup> mol. Kaliumphosphat) bei 0°. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch wurde im WARBURG-Apparat gemessen. (Biochem. biophysica Acta (Amsterdam) 2, 471—77, Okt. 1948, Stockholm, Wenner Gren-Inst.)  
CARLS. 4596

Ss. Je. Ssewerin, W. I. Iwanow, N. P. Karusina und R. Ja. Judelowitsch, *Der Einfluß von Carnosin auf den Kohlenhydrat-Phosphat-Stoffwechsel im Muskel*. Carnosin (I), in der Konz. von ca. 10 mg/cm<sup>3</sup> zu Froschmuskelprei (250 mg/cm<sup>3</sup>) in Mg<sup>++</sup>-haltigem Phosphatpuffer ( $pH$  ca. 7,5) bei Ggw. von Glykogen (13 mg/cm<sup>3</sup>) zugesetzt, beschleunigt die Veresterung anorgan. Phosphats u. die Glykogenolyse im ganzen. I, *Histidin* (II) u. *Anserin* katalysieren bei Zusatz zu Muskelextrakt die Umwandlung von Hexose-1-phosphat in Hexose-6-phosphat. Die gleichen Zusätze beschleunigen beim gleichen Enzymmaterial auch die Veresterung anorgan. Phosphats bei der cozymasebedingten Dehydrierung von Phosphoglycerinaldehyd. Schließlich fördern I,  $\beta$ -Alanin u. (in geringerem Maße) II bei Zusatz zu einem dialysierten Muskelextrakt die Umphosphorylierung zwischen Adenosintriphosphat u. Kreatin. I u. zu Teil auch seine Homologen u. Spaltprodd. greifen also an 3 verschied. Stellen in die Glykogenolyse ein. (Биохимия [Biochimia] 13, 158—68, März/April 1948, Moskau, Med. Inst. des Gesundheitsmin. der RSFSR, Lehrstuhl für med. Chemie.)  
FRANKE. 4596

Dwight J. Ingle und James E. Nezamis, *Der Einfluß der Adrenalektomie auf die Toleranz der eviscerierten Ratte für intravenös applizierte Glucose*. Eviscerierten Ratten wurden in Zeiträumen von 4 u. 24 Stdn. per infusionem verschied. Mengen Glucose (I) verabfolgt, zum Teil unter gleichzeitigem Insulin(II)-Zusatz. Im 4-Stdn.-Vers. waren

die Blutzuckerdurchschnittswerte stets niedriger, wenn die Versuchstiere gleichzeitig adrenalektomiert waren. Bei 24 Stdn. Vers.-Dauer blieben die Blutzuckerwerte der nebennierenlosen Tiere nur dann niedriger als die der normalen, wenn kleine I- u. II-Dosen gegeben wurden. Nach Zufuhr größerer I- u. II-Mengen war der Blutzucker bei adrenalektomierten Tieren höher als bei nicht adrenalektomierten. Die Zuckertoleranz viscerierter u. adrenalektomierter Ratten war also dann am größten, wenn wenig oder kein II zusätzlich verabfolgt wurde. (Amer. J. Physiol. 152. 598—602. 1/3. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) KRONEBERG. 4596

J. R. Stern, *Kohlensäure-Fixierung in tierischem Gewebe*. Im Taubenhirn, in Leber, Herz, Hirn, Milz, Pankreas u. Lunge von Schafen, in Leber, Nierenrinde u. Muskel von Ratten u. in Leber u. Hirn von Meerschweinchen konnte keine Fixierung von CO<sub>2</sub> durch Pyruvat festgestellt werden. Die Bldg. von Citrat in Taubenleber nach  $\alpha$ -Keto-glutarat (I) war lebhaft, hörte aber nach wenigen Min. auf. Auch Taubenbrustmuskel, Leber von Meerschweinchen, Ratten u. Schafen, sowie Herz u. Nierenrinde von Schafen bildeten Citrat aus I. Die Citratbldg. war abhängig von der Konz. von I, CO<sub>2</sub> u. Bicarbonat u. wurde durch Fumarat begünstigt, durch Lactat beeinträchtigt. (Biochem. J. 43. 616—24. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem.) EBERLE. 4596

Santiago Grisolia und Philip P. Cohen, *Untersuchung der Fixierung von Kohlendioxyd bei der Synthese von Citrullin*. Die Stellung von Citrullin (I) in dem Kreislauf Ornithin → Citrullin → Arginin im Laufe der Synth. von Harnstoff scheint durch die Befunde von COHEN u. HAYANO (C. 1949. II. 83) gesichert. Die Rolle von I als Zwischenprod. konnte jetzt weiter gesichert werden durch Verss. mit <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, da die spezif. Aktivität des isolierten I von der gleichen Größenordnung gefunden wurde wie die des zugesetzten <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>. — Die Umwandlung von I, welches <sup>14</sup>C in dem Carbonyl enthält, mit Hilfe von Leberhomogenat führt zu Harnstoff, welcher dieselbe spezif. Aktivität hat wie I. (J. biol. Chemistry 176. 929—33. Nov. 1948. Madison, Univ. of Wisc., Labor. of Physiol. Chem.) HESSE. 4596

W. I. Rosengart und Je. I. Bernardelli, *Über die Bildung von Kreatinin aus Phosphokreatin*. Es wurde die Entstehung von Kreatinin (I) aus Phosphokreatin (II) sowohl in Ggw. als in Abwesenheit von Muskelpräpp. (III) (aus Kaninchen oder Meerschweinchen) verfolgt. Die Best. des I erfolgte stufenphotometr. (gegebenenfalls im Trichloressigsäurefiltrat) auf Grund der Farben-Rk. mit Pikrinsäure, die Best. des II als Differenz von Gesamt-P-Geh. u. P-Geh. nach Ausfällung des anorgan. P mit CaCl<sub>2</sub> nach der Meth. von FISKE u. SUBBAROW. Als III kamen Brei oder wss. Extrakt (frisch oder gekocht) zur Anwendung. Vers.-Temp. 38°, Vers.-Dauer meist 1 Stunde. Ein Teil der Verss. lief in Ggw. von 0,05—0,08 mol. NaF. — In einer Vers.-Reihe lieferten Muskelbrei, Extrakt u. gekochter Extrakt folgende I-Mengen (in % des eingesetzten II): 7,7, 9,6 u. 8,7; mit NaF: 10,0, 16,3 u. 9,8. Auch in Abwesenheit von III wurde I aus II mit vergleichbarer Geschwindigkeit gebildet, die im pH-Bereich zwischen 5 u. 9 mit u. ohne NaF prakt. konstant war. NaF beschleunigt in Ggw. von III den Zerfall des II (maximal auf etwa das 3fache). Im gleichen Maße steigt auch die I-Bldg. an. Letztere machte jedoch nur etwa 1/5—1/6 des II-Zerfalls aus. Vff. kommen zu dem Schluß, daß der I-Bldg. aus II ein spontaner Vorgang zugrunde liegt, der nicht von irgendwelchen Enzymsystemen des Muskels abhängig ist. (БЮХИМИЯ [Biochimia] 13. 35—38. Jan./Febr. 1948. Leningrad, Allunions-Sanitär-Chem. Inst., Biochem. Labor.) FRANKE. 4596

G. Schubert, W. Maurer und W. Riezler, *Radioaktive Indicatoren bei Untersuchungen über den Kupferstoffwechsel*. 2. Mitt. *Absorption, Speicherung und Ausscheidung des Radiokupfers im Tierexperiment und beim Menschen*. (1. vgl. C. 1948. I. 244.) Unterss. nach subcutaner Gabe physiol. Dosen von Cu als Sulfat an Ratten (0,005 mg), Meerschweinchen (0,025 mg), Hunden (0,6 mg per os oder 1,6 mg intravenös) u. Menschen (0,7 mg intravenös, 1,2 mg subcutan oder 3,8 mg per os). Best. des Cu durch Zählrohrmessungen nach Veraschung der Organe u. Isolierung. Cu wird nach intravenöser Injektion rasch von den Geweben aufgenommen, u. der Geh. des Blutes sinkt rasch in den ersten Stdn. auf 4% der zugeführten Menge. Schließlich stellt er sich auf 5—6% der Gesamtgabe ein; das gleiche erfolgt auch nach subcutaner Gabe. Im Plasma bleibt der Cu-Geh. konstant, während er in den Blutzellen langsam auf Kosten des Gewebeskupfers zunimmt. Als Hauptspeicherstätte des Cu erweist sich die Leber, der erst in weitem Abstand Niere, Knochenmark, Milz, Darm, Lunge u. Muskulatur folgen. Die Ausscheidung erfolgt vorwiegend durch die Galle u. den Kot (beim Menschen Kot:Cu: Harn:Cu = 60:1 nach Injektion, nach peroraler Gabe 600:1). 5 Tage nach parenteraler Gabe sind noch 80% des Cu im Körper, nach oraler Gabe 20%. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 170—77. März 1948. Göttingen, Univ., Frauenklinik.)

JUNKMANN. 4596

G. Schubert, W. Maurer und W. Riezler, *Indicatorenuntersuchungen mit Radio-kupfer*. 3. Mitt. *Der Mechanismus der Kupferabsorption bei Zufuhr verschieden hoher physiologischer Kupferdosen und nach Vorbehandlung mit Kupfer oder Eisen*. (2. vgl. vorst. Ref.) An Ratten u. Meerschweinchen wird das Verh. des Cu-Geh. von Blut, Plasma u. Organen nach Verabreichung verschied. hoher Gaben von <sup>64</sup>Cu sowie nach Vor- u. Nachbehandlung mit Cu oder Fe untersucht. Es ergeben sich daraus Gesichtspunkte hinsichtlich der Verteilung u. Hinweise auf die Möglichkeit, Radioaktivität in best. Organe zu lenken. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 178—83. März 1948.)

JUNKMANN. 4596

Walter Brenner, *Beiträge zur Kenntnis des Eisen- und Kupferstoffwechsels im Kindesalter*. 1. Mitt. *Die Eisen- und Kupferkurve*. Mit einer modifizierten Meth. wird mittels Phenanthrolin bzw. Diäthylthiocarbamat der Fe- bzw. Cu-Geh. des Blutes verschied. Altersklassen von Kindern bestimmt. Die gefundenen Werte in  $\gamma$ -% waren für Kinder sofort nach der Geburt 175 Fe u. 59 Cu, 3 bis 8 Min. später 142 Fe bzw. 52 Cu, im Alter von 15—30 Tagen 76 Fe bzw. 140 Cu, im Alter von 4—12 Monaten 73 Fe bzw. 137 Cu, im Alter von 13—18 Monaten 111 Fe bzw. 147 Cu, im Alter von 19 Monaten bis 4 Jahren 112 Fe bzw. 145 Cu u. im Alter von 7—13 Jahren 114 Fe bzw. 129 Cu. Die rasche Abnahme des Serum-Fe nach der Geburt konnte nicht befriedigend erklärt werden. Der Anstieg des Fe nach dem 5. Lebenstag steht mit dem um diese Zeit erhöhten Blutzerfall im Zusammenhang, dem auch die Serumbilirubinwerte entsprechen. Der niedrige Fe-Spiegel während des Endes des ersten Lebenshalbjahres scheint physiol. zu sein. Er begünstigt das Auftreten von Anämien in diesem Lebensalter. Der Serum-Fe-Spiegel ist ein Gradmesser des Gesamt-Fe-Geh. des Organismus. Der während der ganzen Kindheit hohe Cu-Spiegel wird als Ausdruck der intensiven Stoffwechselforgänge gewertet. (Z. Kinderheilkunde 65. 727—48. 1948. Bonn, Univ., Kinderklinik.)

JUNKMANN. 4596

Walter Brenner, *Beiträge zur Kenntnis des Eisen- und Kupferstoffwechsels im Kindesalter*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) *Unterss. an 58 Kindern*. Bei akuten u. chron. Infekten des Kindesalters wird ebenso wie beim Erwachsenen eine Senkung des Serum-Fe u. eine gleichzeitige Steigerung des Serum-Cu beobachtet. Bei den rheumat. E-krankungen ist die letztere ausgesprochenere als die erstere, bei der kongenitalen Lues überwiegt die Fe-Erniedrigung. Den Werten kann eine diagnost. u. prognost. Bedeutung zukommen. Nach Vaccination mit kombiniertem *Diphtherie-Scharlach-Impfstoff* werden analoge Veränderungen beobachtet. Die gleichen Beobachtungen nach Encephalographie deuten auf die Bedeutung zentraler Regulationen für ihr Zustandekommen hin. (Z. Kinderheilkunde 66. 14—35. 1948.)

JUNKMANN. 4596

A. V. Hill, *Über die für Diffusionen benötigte Zeit und ihre Beziehung zu Vorgängen im Muskel*. Es wird erörtert, wie schnell chem. Rkk., die innerhalb des Muskels stattfinden, außerhalb des Muskels festgestellt bzw. bestimmt werden können, wenn die Reaktionsprod. ausdiffundieren. In genügend dünnen Gewebs- u. Fl.-Schichten zwischen Muskelfasern u. anzeigender Oberfläche können chem. Veränderungen festgestellt werden; eine quantitative Best. nach Erreichung des Endzustandes ist aber nur möglich, wenn diese Gewebs- u. Fl.-Schichten wenige Mikron dick sind. — Wahrscheinlich ist der Erregungsvorgang auf die Faseroberfläche beschränkt. Es wird weiter erörtert, ob die Diffusion einer bei der Erregung auf der Oberfläche gebildeten chem. Substanz schnell genug ist, um in jedem Punkt des Faserinneren die Kontraktion auszulösen. Während einer Einzelzuckung kann die hypothet. chem. Substanz nur in etwa die Hälfte des Faserinneren eindiffundieren. Dem entspräche, daß das Verhältnis der Muskelspannung bei einer Einzelzuckung u. bei einem Tetanus gewöhnlich erheblich kleiner als 1 ist. Der beträchtliche Unterschied zwischen den Temp.-Koeff. der Diffusionsgeschwindigkeit u. der Kontraktion zeigt aber, daß der Zeitverlauf der Kontraktion nicht durch einen Diffusionsvorgang bestimmt sein kann. Die für die Diffusion berechneten Zeiten sind jedoch kurz genug für die Annahme, daß der Kontraktionsprozeß an einem Punkt beginnt, wenn dort die Konz. irgendeiner hypothet. Substanz, die während der Erregung an der Oberfläche frei wird u. nach innen diffundiert, einen krit. Wert erreicht. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B. 135. 446—53. 1947/48. London, Univ. Coll., Biophys. Res. Unit.)

LORMANN. 4597

M. Dubuisson und L. Mathieu, *ATP und Extraktibilität der Myosine*. ATP (Adenosintri-phosphorsäure; I) hat keinen Einfl. auf die Löslichkeit der Myosine (II). Es verzögert jedoch die Dissoziation der II-Komplexe innerhalb der Muskelfibrillen. Die Löslichkeitsabnahme der II in gereizten Muskeln kann daher nicht durch einen Mangel an I erklärt werden, da der Zusatz von 0,3% I zu einem Extrakt aus bis zur Er-



schöpfung gereizten Muskeln die Menge an gelösten II nicht ändert. (Experientia [Basel] 4. 152—53. 15/4. 1948. Liège, Univ., Fac. des Sci., Labor. de Biol. générale.) LOHMANN. 4597

I. Chang und Y. W. Yeh, *Die Resynthese von Phosphagen im Krötenmuskel durch Oxydation von Lactat, Pyruvat, Succinat und Malat*. An *Gastrocnemius*-Paaren von Kröten (ca. 50 Verss.) in RINGER-Lsg. (pH 7,6—7,8; lebhafter O<sub>2</sub>-Strom) wird am ruhenden u. arbeitenden (Elektroschock) Muskel die Werteverchiebung von Phosphagen (I), Orthophosphat, Pyrophosphat, lösl. u. unlösl. Phosphorsäureester unter acroben Bedingungen bestimmt. Ergebnisse: 1. Vergiftung des Muskels mit Jodacetat (II) (Konz. 10<sup>-4</sup>) bewirkt erhebliche Verminderung von I bei annähernd entsprechendem Anstieg des Hexosemonophosphats, u. zwar bes. im arbeitenden Muskel. 2. Zusatz von Lactat, Pyruvat, Succinat oder Malat (Konz. 1:200) hemmt diese Wrkg. von II u. bringt auch nach eingetretener Vergiftung den Wert für I wieder auf die ursprüngliche Höhe. Offenbar wird die bei der Oxydation der zugesetzten Substanzen freiwerdende Energie vom Muskel für die Resynth. von I ausgenutzt. (Chin. J. Physiol. 16. 469—80. 1/12. 1948. Shanghai, Nat. Med. Coll., Dep. of Biochem.) SCHLOTTMANN. 4597

Fritz Knüchel und Fritz Ball, *Cholestenon-Test an Stelle des Kephalin-Tests zur Leberfunktionsdiagnose*. An Stelle des Kephalin-Cholesterin-Reagens wurde mit Erfolg ein Cholestenonsulfosäure-Cholesterin-Reagens verwendet. Bei ausgedehnten Leberparenchym-schädigungen wurde bisher kein negativer Ausfall der Rk. beobachtet, während bei Teilschädigungen n. Ausfall festgestellt wurde. Vorschrift für Herst. der Lsg. u. Ausführung des Tests wird gegeben. (Arztl. Forsch., Arbeits- u. Problemberichte 2. 131. 10/11. 1948. Karlsruhe, Med. Klinik der Städt. Krankenanstalten.) EBERLE. 4597

Ch. Ss. Koschtojanz, I. A. Keder-Stepanowa und W. A. Schidlowski, *Mikrophysiologische Untersuchung der Besonderheiten der Ausscheidung von Calciumionen in das Herz bei Reizung der Sympathicusnerven*. Vff. haben mit dem isolierten, mit Alizarinrot „S“ (I) gefärbten Herz gearbeitet. I gibt mit Ca einen roten Niederschlag. Nach der Reizung des Sympathicus erschien auf der Innenfläche des Herzens eine feine Netzstruktur von roter Farbe. Vff. nehmen an, daß dabei in dem Endothelialgewebe intracellulär eine Dissoziation des Ca-Proteinats eintritt. Das Ausbleiben des sympath. Effekts infolge der Bindung des ausgeschiedenen Ca durch I spricht für die Beteiligung des intracellulär gelegenen Ca an dem Zustandekommen der Wrkg. der sympath. Nerven auf das Herz. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 199—201. 1/1. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ., Labor. für allg. u. vergleichende Physiol.) DUMANS. 4598

Carl Schwarz-Wendl und Wilhelm Auerswald, *Kurze Anleitung für die physiologischen Übungen*. 2. Aufl. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1948. (VIII+146 S. m. 60 Abb. 1. Text.) 8°. 820,—.  
Warren T. Vaughan, *Practise of Allergy*. 2nd ed., rev. by J. Harvey Black. St. Louis: The C. V. Mosby Company; London: Henry Kimpton. 1948. (1132 S. m. 333 Abb.) \$ 15,—, oder £ 3 15s.  
B. W. Zwifach and E. Shorr, *Factors regulating blood pressure*. New York: Josiah Macy. 1948. (170 S.) \$ 2,75.

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

R. Wepf, *Über den Resorptionsweg subcutan verabfolgter Substanzen*. Verss. am Kaninchen mit Perabrodil u. Tannin, beim Menschen mit Tannin u. Indigocarmin zeigen, daß die Resorption dieser körperfremden Stoffe aus dem subcutanen Bindegewebe fast ausschließlich durch das Blutcapillarsyst. erfolgt. Mit einem körpereigenem Stoff, dem Gewebsthrombokinin, kommt man zu dem gleichen Ergebnis. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 537—39. 5/6. 1948. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.) DOSSMANN. 4600

J. Ufer, *Die Bedeutung der Jodöldepoibildung im Eileiter nach Hysterosalpingographie und ihre Behebung*. Bericht über einen Fall, bei dem Jodipin(I)-Darst. der Eileiter bei einer schlecht durchgängigen Tube zum Zurückbleiben von Kontrastmittleresten in der Tube u. schließlich, wie durch nachfolgende Operation bestätigt, infolge der dadurch verursachten Entzündung zu vollkommenem Verschuß u. Verschlechterung der Operationsaussichten führte. Zur Vermeidung derartiger, nicht allzu seltener Vorkommnisse wird vorgeschlagen: Bevorzugung der Luftdurchblasung bei Ausschluß entzündlicher Adnexerkrankungen. Exakte Indikationsstellung der I-Anwendung bei Verdacht auf Eileiterverschuß unter Beachtung der Kontraindikationen (Tumorverdacht, Adnexitis, Schwangerschaft, Blutungen) u. unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades der Scheide. Übliche Technik unter Röntgenkontrolle unter sparsamer Anwendung des Kontrastmittels (8—12 cm<sup>3</sup>). Kontrolle nach 24 Std., wobei operable

Fälle umgehend der Operation unterworfen werden, wenn sich Kontrastmittelreste finden. Bei operablen Fällen wird durch bimanuelle Massage das I aus der Tube entfernt. (Zbl. Gynäkol. 70. 593—96. 1948. Potsdam, Städt. Krankenhaus.)

JUNKMANN. 4601

**Günther Badtke, Ultraschallschwingungen am lebenden Auge.** Ultraschall (US) wirkt in einigen Fällen behandlungsresistenter Augenerkrankungen günstig. Bei Beschallungen (max. 1 Watt/cm<sup>2</sup>) mit bewegtem Sendekopf konnten Glaskörperblutungen behoben werden. Entzündliche Trübungen reagierten nicht einheitlich. Bindegewebige Glaskörperschwarten blieben unbeeinflusst, wobei auch eine Netzhautablösung beobachtet wurde. Hornhautnarben konnten durch US aufgehellt werden, am Lidrand lokalisierte kleine Gerstenkörner reagierten günstig. Vf. tritt für Verss. auf breiterer Basis ein (vgl. C. 1950. II. 1973). (Elektron. Wiss. Techn. 2. 310—11. Dez. 1948. Frankfurt/Oder.)

DOSSMANN. 4601

**F. Lichtenstein, Eierschalen zur peroralen Kalktherapie.** Um dem Mangel an fabrikmäßig hergestellten Ca-Präpp. zu begegnen, schlägt Vf. vor, Eierschalen zu sammeln, durch Kochen zu sterilisieren u. nach der Trocknung zu pulverisieren. Die Einnahme erfolgt wie die jedes anderen med. Pulvers. (Zbl. Gynäkol. 70. 346—48. 1948. Leipzig.)

DOSSMANN. 4606

**J. Rechenberger und L. Ther, Zur Prüfung von Eisenpräparaten im Test am Menschen.** Im Anschluß an ein Probefrühstück werden bei 3 Vers.-Personen verschied. Fe-Präpp. in einer Dosierung, die 50 mg Fe entspricht, gereicht. Durch fraktionierte Sondenentnahme werden anschließend der Geh. des Mageninhaltes an Fe<sup>++</sup>, manchmal auch an Fe<sup>+++</sup>, u. das p<sub>H</sub> bestimmt. Mittlere Fe-Maximalkonz. (40—80 γ-%) wurden erzielt durch: FeSO<sub>4</sub>, Ce-Ferro, FeCl<sub>2</sub> (Ferrostabil) u. Tinctura ferri pomati, hohe gelegentlich durch Ferrostabil u. Ce-Ferro (bis 200 γ-%). Niedrige Werte (0,5—10 γ-%) wurden beobachtet nach: Ferrum reductum, Ferrum oxydatum saccharatum u. FeCl<sub>2</sub>. Werte unter 0,5 γ-% wurden erhalten nach: Ferrum albuminatum u. Tinctura ferri aromatica. Danach empfehlen sich in erster Linie die gut lösl. Ferrosalze, darunter bes. das relativ gut haltbare FeSO<sub>4</sub>. Ferrum reductum ist nur in sehr großen Gaben, die ihrerseits schädlich auf die Phosphatresorption wirken können u. daher unzuweckmäßig sind, wirksam. Präpp. vom Typ des Ferrum oxydatum saccharatum oder des Ferrum albuminatum sollten als Arzneimittel gestrichen werden, ebenso Hämogloblinpräparate. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 147—50. März 1948. Erfurt, Städt. Krankenanst., Med. Klinik.)

JUNKMANN. 4606

**F. Bergel, Pharmakologische Eigenschaften von d- und l-Aminosäuren und ihren Derivaten.** Zusammenfassender Vortrag. (Biochem. Soc. Symposia Nr. 1. 78—85. 1948. Welwyn Garden City, Roche Products Ltd., Res. Dep.)

HELLMANN. 4607

**Gotthart Schettler, Urethan und experimentelles Mäuseamyloid.** Es werden eingehend die Beobachtungen der Literatur diskutiert, die dafür sprechen, daß das Urethan (I) nicht nur den Zellteilungsmechanismus beeinflusst. In Verss. an größeren Mäusegruppen, die verschied. lange Zeit mit täglichen subcutanen Injektionen von 0,5 cm<sup>3</sup> 2%ig. Lsg. von Hefenucleinsäure in 0,25%ig. NaOH behandelt wurden, zeigt ein gewisser %-Satz der Tiere Amyloid (II) in Leber, Niere u. Milz. In der Dosierung u. in der Zeitdauer der Anwendung variierte zusätzliche Behandlung mit I verhindert weitgehend die Neigung zur Amyloidose, ohne jedoch die durch die Nucleinsäure bedingten Abscesse u. Gewebszerstörungen zu beeinflussen. Je nachdem, welcher Theorie der II-Entstehung man den Vorzug gibt, hätte man diese I-Wrkg. durch eine Hemmung der zur II-Füllung notwendigen Stoffe, durch Beeinflussung einer Antigen-Antikörper-Rk. oder durch Schädigung der Mesenchymzellen, die für die Bldg. der Paraproteine in Anspruch genommen werden, zu erklären. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 557—64. Sept. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN. 4607

**Werner Bickenbach, Max Heß und Arnold Loeser, Methylthiouracil und Schwangerschaft.** Verss. mit 4-Methylthiouracil (I) an Ratten mit durch Schlundsonde verabfolgten Tagesgaben von 0,1 g je kg, 0,5 g je kg täglich wurden nicht ertragen. Die Behandlung führt, gleichgültig ob sie vor oder nach dem Deckakt oder auch erst in der 2. Schwangerschaftshälfte einsetzt, zu keiner Störung des Schwangerschaftsverlaufs. Konzeptionsfähigkeit, Zahl der geworfenen Jungtiere u. deren Zustand sind normal. Wird die Behandlung während der Stillperiode fortgesetzt, so zeigen die Jungtiere deutliche Zeichen von Kretinismus, erhöhte Sterblichkeit bei histolog. akt. Schilddrüsen. Die Erscheinungen sind, sofern die Tiere überleben, nach dem Absetzen rückbildungsfähig. Die Muttertiere zeigen außer geringer Freßunlust nichts Nachteiliges. Als Erklärung der Befunde wird angenommen, daß durch die Behandlung bei den Muttertieren keine volle Ausschaltung des Schilddrüsenhormons herbeigeführt wird, die Stö-

rungen des Graviditätsverlaufs bedingen müßte, daß dagegen das I mit der Milch auf den Fetus übergeht u. bei dem bes. empfindlichen jugendlichen Organismus die Erscheinungen des Kretinismus auslöst. Vielleicht spielen auch beim Kleintier ungenügende Gegenregulationen eine Rolle. Vor der Anwendung schwefelhaltiger Thyreostatica während der Lactation wird gewarnt. (Arch. Gynäkol. 176. 301—19. 1948. Münster, Univ., Pharmakol. Inst. u. Frauenklinik.) JUNKMANN. 4607

F. Blum und R. Schmid, *Zum Wirkungsmechanismus der  $\alpha$ -oxybenzylphosphinigen Säure beziehungsweise ihres Na-Salzes (Phos)*. Im Kaninchenvers. verringert Phos (I) deutlich die durch Insulin (II) hervorgerufene Senkung des Blutzuckers u. des Blutglykogens u. die dadurch bedingte Blockierung der Gewebsversorgung mit Zucker in Ausmaß u. zeitlichem Ablauf. Am überlebenden Zwerchfell der Ratte stimuliert I den Glykogenanbau — hier gleichsinnig mit II. Auch die nächste Oxydationsstufe, die entsprechende Phosphinsäure (III), wirkt anbauend auf den Glykogenbestand, wobei Vff. an Phosphorylierungsprozesse durch jede der beiden P-Verbb. denken. I als Zusatz bei Hefegärung erwies sich als deutlich beschleunigend. Die Red. von Alloxan zu Alloxantin durch Ascorbinsäure u. durch Cystein wird auch von der  $\alpha$ -phosphinigen Säure zwar langsamer, aber regelmäßig bewirkt, nicht dagegen von III. Bei der weitgehenden Unschädlichkeit des I konnten durch reichliche Mengen bes. bei Kaninchen sicher diabetogene Dosen von Alloxan unwirksam gemacht werden, woraus hervorgeht, daß I auch als H-Donator in die Oxydoreduktionsprozesse im Organismus eingreifen kann. — Auf Grund der Förderung des glykoneogenet. Kohlenhydrataufbaus, der günstigen Einw. auf enzymat. Lebensvorgänge u. der milden H-Übertragung bei vollständiger Unschädlichkeit bezeichnen Vff. I als Repräsentanten einer „Assimilatoria“ zu benennenden Arzneigruppe. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 6. C 49—50. Sept. 1948. Zofingen, A. G. vorm. B. Siegfried.) HELLMANN. 4607

Paulette Gaudin, *Acanthosis durch Chrysarobin, Vaseline und durch Reibung*. Es wurde festgestellt, daß man auf der Haut von Meerschweinchen allein durch Reiben dieselben Erscheinungen erzielen kann wie durch Einreiben von Vaseline oder Chrysarobinvaseline. Alle 3 Einfl. rufen an der Haut analoge Veränderungen hervor: Acanthosis u. das Auftreten zahlreicher pyknot. Mitosen nach Colchicin-Injektion, die sich nur durch die Intensität unterscheiden. Sie ist bei Chrysarobin am ausgeprägtesten, bei Reibung am schwächsten. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 97. 208—15. 1948. Genf, Univ., Clinique dermatologique.) DOSSMANN. 4607

P. B. Marshall und E. W. Rogers, *Bestimmung des Chinin-Abbauproduktes im Blut und seine Resorption im Küken*. Chinin-Abbauprod. (Chinincarbostyryl, aus Chinin (I) durch Behandlung mit Rattenlebersuspension erhalten) kann auf Grund seines phenol. Charakters von I getrennt u. dann ebenso gut wie dieses nach der Bromthymolblau-Meth. bestimmt werden. Es zeigte sich, daß die Konz. von I u. die seines Oxydationsprod. in Kükenerythrocyten während 7 Stdn. nach oraler Verabfolgung annähernd gleich sind. Die höhere Antimalariaaktivität des I ist demnach seiner größeren Wrkg. gegen die Parasiten u. nicht seiner stärkeren Resorption zuzuschreiben. (Biochemic. J. 43. 414—16. 1948. London, Wellcome Labor. of Tropical Med.) HELLMANN. 4610

Felix Sagher, *Lepra, ein Überblick über die Literatur von 1946 und 1947 und eines Teiles der Literatur von 1945*. Es werden u. a., bezugnehmend auf 345 Literaturangaben, die Aetiologie, Tierexperimente sowie der Erfolg u. die Behandlung mit modernen Medikamenten besprochen. (Dermatologica [Basel] 97. 227—43. 1948. Jerusalem, Univ., Rothschild-Hadassah-Hosp.) DOSSMANN. 4610

P. F. Telenkow, *Erfahrungen bei der Behandlung von Brucellosekranken mit Ichthyol und Ichthyolpräparaten*. Brucellosekranke, bei denen die polyvalente Vaccine versagt hat, werden mit Ichthyol-Injektionen bzw. mit Ichthalbin u. Albychthol per os behandelt. Die Glieder- u. Muskelschmerzen gehen daraufhin schnell zurück, es stellt sich das Wohlbefinden bei einem guten Appetit u. n. Schlaf ein. Die Arbeitsfähigkeit der Kranken ist gewöhnlich bald wiederhergestellt. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 3. 26. März 1948. Tschita, Kreis-Brucellosestation, Klin. Abt.) DU MANS. 4610

Annemarie Maier, *Ein Beitrag zur modernen Sulfonamidtherapie*. Nach einleitenden Bemerkungen über die Penicillin- u. Sulfonamid-Behandlung wird über die Behandlung einer Reihe von Fällen mit Supronal (I) berichtet. 5 Fälle von subakuter bakterieller Endocarditis (davon nur einer mit Nachw. von Streptococcus viridans) wurden mit Gesamtgaben von 74 g in 3 Wochen, 74 g in 10 Tagen + Penicillin, 80 g in 12 Tagen + 30 g in 5 Tagen + 64 in 9 Tagen, 92 g in 9 Tagen bzw. nach erfolgloser Sulfadiazin- u. Penicillinbehandlung mit 92 g in 14 Tagen behandelt. Nur ein Fall war ein durchschlagender

Erfolg. Bei den 3 Todesfällen erklärte der Sektionsbefund die schlechten Wirkungsmöglichkeiten der Therapie. Anschließend wird noch über einen Fall von Infarktpneumonie berichtet, der nach dem 1. I-Stoß von 32 g in 4 Tagen gebessert, durch einen 2. Stoß u. *Neosalvarsan*, verbunden mit Bluttransfusionen, weiter gebessert wurde. Ein Fall von Lungenabscess wird durch 60 g in 10 Tagen + 24 g in 4 Tagen gut beeinflusst, ein auf *Albucid* nicht ansprechender Fall von Bronchiektasien wurde durch 32 g I + *Neosalvarsan* weitgehend gebessert. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 129—39. März 1948. Berlin, Charité, I. Med. Univ.-Klinik.) JUNKMANN. 4610

**E. Knopf**, *Erfahrungen mit sehr hoher Sulfonamid dosierung im Säuglings- und Kleinstkinderalter. Zugleich ein Beitrag zu den Schädigungen durch Eubasin*. Vf. hält die übliche Dosierung der Praktiker für Sulfonamide für zu niedrig (0,1—0,2 g je kg u. Tag). *Globucid* (I) bewährte sich in einer Dosierung von 0,75 g je kg u. Tag durch 5—6 Tage bei der Behandlung von Hautphlegmonen u. multiplen Abscessen. Zusätzliche Bluttransfusionen waren erforderlich. Nebenwrkkg. fehlten bis auf ziemlich starke, aber als ungefährlich betrachtete Cyanosen. Gaben von 0,2—0,4 g je kg u. Tag waren nicht ausreichend wirksam. Sepsisfälle konnten auch durch 1 g I je kg u. Tag nicht geheilt werden. 0,6—0,5 g je kg u. Tag durch 3 Tage gefolgt von 0,4—0,3 g je kg durch weitere 2 Tage, bei Kleinstkindern 0,4 g je kg u. Tag u. anschließend 0,3 g bewährten sich ohne Schäden bei Masern- u. Keuchhustenpneumonien. In einer Dosierung von 0,3—0,6 g je kg u. Tag wurde *Eubasin* (II) bei 20 Fällen verwendet u. führte dabei sehr häufig zu Nebenwrkkg. (Erbrechen, allg. Blässe u. Cyanose, allg. Unruhe, die sich gelegentlich zu starken Erregungszuständen steigerte. *Eleudron* bzw. *Cibazol* (III) waren in einer Dosierung von 0,5 g pro kg u. Tag bei Säuglingen u. von 0,4 g bei älteren Säuglingen u. Kleinkindern bei Erysipel, Gonorrhöe u. bei 300 Fällen von Säuglingsdyspepsien ohne Nebenerscheinungen gut wirksam. Bei *Albucid* (II) beschränkten sich die Nebenwrkkg. auf harmlose Cyanosen. Angewendet wurde IV bei Pyurien, Dyspepsien u. Pyodermien 0,5 g pro kg u. Tag, bei älteren Säuglingen 0,4 g, bei Meningitiden beginnend mit 0,75 g je kg u. Tag langsam red. auf 0,4 g innerhalb 10 Tagen. (Z. Kinderheilkunde 65. 655—69. 1948. Arnstadt, Städt. Säuglingskrankenhaus.)

JUNKMANN. 4610

**Karl-August Dölle**, *Über die Behandlung der Vulvovaginitis gonorrhoeica infantum mit Eleudron (Cibazol) und Progynon*. Die Arbeit, die den Stand der Erkenntnis bis zum Juli 1943 berücksichtigt, will einen Beitrag zu den bis dahin noch nicht geklärten Fragen der Dosierung u. Wirksamkeit der Sulfonamide (*Eleudron*, *Cibazol*, *Albucid*) bei der Behandlung der Vulvovaginitis geben. 11 Fälle, Kinder im Alter von 2 bis ca. 9 Jahren. Nach 3 Wochen Krankenhaus wurden die Kinder ambulant weiter behandelt. Für den Heilerfolg scheint die Höhe der Tagesdosis wichtiger zu sein als die Gesamtmenge des verwandten Heilmittels. Wenn selbst hohe Dosen nicht zum Erfolg führen, dann hilft ein Ovarialhormonpräp. wie *Progynon*. Der Nachtrag der Arbeit berücksichtigt kurz die neueren Erfahrungen: u. a. die Penicillintherapie u. die Erkenntnis, daß die Wrkg. der Ovarialhormone in der erhöhten Durchblutung der Schleimhäute besteht. — Schrifttum. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 8—14. Mai 1948. Freiburg/Br., Univ., Kinderklinik.)

DOSSMANN. 4610

**A. W. Derjabin** und **G. T. Schabrow**, *Die Anwendung von Sulfanthrol (S-55) bei Paratyphus-Gelenkrheumatismus der Fohlen. Sulfanthrol (I) hat bei Paratyphus-Gelenkrheumatismus der Fohlen einen guten therapeut. Effekt*. Am 1. Behandlungstage werden 0,2 g pro kg Körpergewicht in 4 Portionen per os verabfolgt, am 2. Tage  $\frac{3}{4}$  der Dosis in 3 Portionen, am 3. Tage  $\frac{1}{2}$  der Dosis in 3 Portionen u. am 4. Tage  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Dosis. Mit dieser Meth. konnten von 25 erkrankten Tieren 22 geheilt werden. — Vergleichsvers. mit anderen chemotherapeut. Präpp. ergaben, daß die Sterblichkeit bei der I-Behandlung 5mal geringer ist. — Vff. weisen darauf hin, daß I nur per os in Pulverform dargereicht wirksam ist; die bei anderen Erkrankungen üblichen intravenösen Injektionen einer 4%ig. Lsg. sind bei Paratyphus-Gelenkrheumatismus ergebnislos. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 1. 17—18. Jan. 1948. Tschkalowsk, Landwirtschaftl. Andrejew-Inst., Lehrstuhl für Epizootologie.)

v. PEZOLD. 4610

**G. S. Schik**, *Sulfonamidpräparate und ihre Anwendung bei Erkrankungen der Kälber*. Sulfonamide (*Sulfidin*, *Disulfan*, *Prontalbin*) können bei coli-typhösen Erkrankungen sowie Diplokokken- u. Streptokokkensepsis mit gutem therapeut. Effekt per os verabfolgt werden. Bei Anwendung dieser Präpp. bei Kälbern u. Ferkeln beobachtete Vf. jedoch in direkter Abhängigkeit von der Dosierung Nebenwrkkg. auf Herz, Blut, Harnausscheidungsorgane, Nervensyst. u. andere Organe u. Systeme. Beim Auftreten von Symptomen wie Arrhythmik, erschwerter Harnausscheidung, Erbrechen u. Schüttelfrost muß

die Sulfonamiddosis sofort red. werden, worauf die tox. Erscheinungen ebenfalls zurückgehen. Während der Sulfonamidkur müssen die behandelten Jungtiere reichlich zu trinken erhalten; die Darreichung von S-haltigen Substanzen (Glaubersalz u. a.) sowie Säuren (HCl, Milchsäure u. a.) ist zu unterlassen, nicht aber die Verwendung von Seren u. Vaccinen. — Die besten Ergebnisse werden beim Einsetzen der Therapie in den ersten Tagen der Erkrankung erzielt; die Behandlung muß noch 3—5 Tage nach Temp.-Rückgang zwecks Vermeidung von Recidiven durchgeführt werden. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 10. 35—39. Okt. 1948. Sowchos-Ministerium der RSFSR, Wiss.-Industr. Labor. für Bekämpfung von Jungviehkrankheiten.) v. PEZOLD. 4610

W. W. Shurawlew, *Die Behandlung von Diplostreptokokkeninfektion der Kälber mit Disulfan*. Disulfan (I) hat bzgl. Diplostreptokokkeninfektion eine hohe therapeut. Wirksamkeit, wird jedoch wegen seiner schlechten Löslichkeit nur langsam aufgenommen u. wirkt daher nicht sofort. Während der Behandlung muß eine konstante I-Konz. im Blut aufrechterhalten werden. Die Hauptwrkg. von I ist bakterioostat. Natur, d. h. I verhindert Wachstum u. Entw. der Kokken sowie kürzt u. erleichtert den Ablauf der Infektion. I wirkt auf Strepto- u. Diplokokken ebenso wie auf Staphylokokken u. wird sehr langsam in geringen Mengen im Harn wieder ausgeschieden. — Die Dosierung von I beträgt für bis 15 Tage alte Kälber 0,5—0,7 g, für 15—30 Tage alte 1,0 g u. für ältere 1,5 g 5—6mal täglich. Höhere Dosen können zu schädlichen Nebenerscheinungen führen, da I auf die blutbildenden Organe wirkt u. die Menge der Formelemente des Blutes verringert. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 1. 13. Jan. 1948. Woronesh, Tierzucht-Trust.) v. PEZOLD. 4610

H. Behrens, *Beitrag zur Behandlung der Moderhinke der Schafe*. (Marfanil-Prontalbin-Puder und Tannoformstrepupuder (33%) aa.) Nach entsprechender chirurg. Behandlung wurde bei kranken Tieren das infizierte Gebiet dick mit Marfanil-Prontalbin-Puder eingestäubt u. ein in Abständen von 4—8 Tagen zu wechselnder Klauenverband angelegt. Dadurch wurde die Infektion beherrscht. Meist waren nur 3—4 Verbände notwendig. Dabei wurde eine die Hornneubldg. verzögernde Wrkg. der Medikation festgestellt, die durch rechtzeitiges Wechseln auf 33%ig. Tannoform-Strepupuder ausgeschaltet wurde. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 262—63. 1/9. 1948. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Med.-Forens. Klinik.) JUNGMANN. 4610

N. A. Gowssejew und A. Ja. Minz, *Toxische medikamentöse Polyneuritis (durch Sulfonamide)*. Bericht über fünf Fälle von Sulfonamid-Polyneuritis, die, wenn auch langsam, in Heilung übergingen. (Терапевтический Архив [Therap. Arch.] 20. Nr. 6. 54—56. Nov./Dez. 1948. Kiew, Psychoneurolog. Forschungsinst., I. Neurolog. Klinik.) DU MANS. 4610

R. Schuppli, *Die Syphilis. Literaturübersicht des Jahres 1947*. Unter Berücksichtigung von ca. 150 Literaturangaben behandelt Vf. die Serodiagnostik, die klin. Fälle, die Therapie mit Penicillin, Arsen u. Wismut, sowie die Nebenerscheinungen der Syphilis. (Dermatologica [Basel] 97. 244—56. 1948. Basel.) DOSSMANN. 4611

W. Ja. Schlapoberski, *Veränderungen des Krankheitsbildes unter dem Einfluß der Penicillintherapie und einige praktische Folgerungen daraus*. Penicillin verändert gleichzeitig mit der Einw. auf den Erreger das gesamte Krankheitsbild. Bei Kranken mit eitrigen Prozessen tritt Besserung des Befindens ein, der allg. Lebenstonus steigt, der Schlaf wird besser, auch der Appetit — u. zwar auch dann, wenn lokale Erscheinungen nicht beeinflußt werden. Auch der Temp.-Abfall tritt unabhängig von dem lokalen Befund ein. Die Zahl der Leukocyten geht häufig zurück, ohne daß die Formel sich dabei ändert. Das Zusammentreffen solcher Erscheinungen kann zur Verschleierung des Krankheitsbildes u. somit zu diagnost. Schwierigkeiten führen. Besondere diagnost. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Verwendung von Penicillin nach schweren Operationen im Bereiche der Bauchhöhle. Die evtl. sich entwickelnden Komplikationen können dann vollkommen atyp. Bilder zeigen. Vf. empfiehlt daher, beim Verdacht auf eitrig-prozessartige Prozesse der inneren Organe bzw. Körperhöhlen mit Penicillintherapie bis zur Klärung der Diagnose zu warten, ebenso bei Kranken mit postoperativen Komplikationen. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 11. 64—69. Nov. Moskau, II. Staatl. Med. Stalin-Inst., Chirurg. Hosp.-Klinik.) DU MANS. 4611

Alfred Marchionini, *Neuere Probleme und Ergebnisse der Penicillinanwendung in der Dermato-Venereologie*. Bei 6 Fällen von prim. u. sek. Syphilis wird mittels alleiniger Penicillin (I)-Anwendung das Verschwinden sämtlicher klin. u. serolog. Symptome erzielt. 1½ Jahre nach Abschluß der Behandlung ergaben sämtliche Kontrollen ein negatives Resultat. Trotzdem wird die Kombination von I mit der Salvarsan-Wismut-Behandlung als allein sicherer Weg zur Heilung der Syphilis vorgeschlagen. Neue Indi-

kationsgebiete für I sind die Dermatitis gangraenosa infantum u. Aene conglobata. Es werden Nebenerscheinungen beschrieben, die bes. bei Depotbehandlung mit Wachs-Öl-Suspensionen auftraten. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 97. 57—63. 1948. Ankara u. Hamburg, Univ., Hautkliniken.) DOSSMANN. 4611

Emanuel Rechter, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Penicillin, in Öl und Wachs respektive in physiologischer Kochsalzlösung, auf Gonokokken*. Zum Vgl. der beiden Methoden wurden je 20 Fälle frischer, unkomplizierter männlicher Gonorrhöe mit einer einzigen Injektion von 300 000 E Penicillin in Öl-Wachs (I) resp. in physioll. Kochsalz-Lsg. (II) behandelt. Im Urethralsekret nach 2 Stdn. bei beiden Lsgg. keine Gonokokken mehr, was auch mit Ergebnissen der Literatur übereinstimmt. Daher läßt es sich verantworten, jede frische, auch weibliche Gonorrhöe mit 300 000 E. II anzugehen, da II bei gleicher Wirksamkeit wie I einfacher u. billiger als die I-Therapie ist. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 97. 81—88. 1948. Basel, Univ., Dermatol. Klinik.) DOSSMANN. 4611

Je. I. Kwater und I. I. Kaganowitsch, *Die örtliche Anwendung von Penicillin in der Behandlung der weiblichen Gonorrhöe*. Die örtliche Penicillin-Anwendung bei nicht ascendierter weiblicher Gonorrhöe ist sehr effektiv. Mit dieser Therapie werden bessere Erfolge erzielt als mit der Meth. der wiederholten intramuskulären Injektion. Bei der örtlichen Therapie bestehen nur 7,1% Versager, während bei der intramuskulären Therapie 16,2% Versager bestehen. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 1948. Nr. 12. 26—27. Dez. Moskau, I. Med. Inst., Klinik für Geburtshilfe u. Gynäkol.) SIELER. 4611

K. W. Konstantinowa, *Intraarterielle Einführung von Penicillin bei komplizierten Schußverletzungen der Extremitäten*. VI. behandelte 25 Verwundete durch intraarterielle Einführung von Penicillin (I). 22 Kranke hatten Sepsis. Bei 20 lag eine Verletzung von Knochen vor. Nebenrkk. als Folge der intraarteriellen Injektion von I wurden (außer Schüttelfrost in wenigen Fällen), nicht beobachtet. Es wurden bis zu 100 000 O.E. pro Injektion u. 300 000 pro Tag verabreicht. Ein Teil der Kranken erhielt zusätzlich I intramuskulär oder in die eitrigen Höhlen. Nur einer von den Patienten erlag der Sepsiskämie. Bei allen übrigen trat gleich nach den ersten Injektionen eine merkliche Besserung ein, bei 19 konnte eine Amputation vermieden werden. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 11. 59—61. Nov.) DU MANS. 4611

A. F. Essellier, B. J. Koszewski und F. O. Gundersen, *Erfahrungen mit neuen wachsfreien Depotpenicillin-Präparaten in der inneren Medizin*. Erfahrungen mit einer Penicillin-Adrenalin-Ölemulsion „Intracillin“ (I), das intramuskulär verabreicht werden muß. Mit I wurden 45 Fälle von Infektionskrankheiten, darunter 39 Pneumonien, behandelt. Es traten nur in 3 Fällen Komplikationen auf, Pneumonetodesfälle waren nicht zu verzeichnen. Vff. halten das von ihnen vorgeschlagene Behandlungsschema — täglich eine Injektion von 600 000 E. I bis zur Entfieberung, dann noch 300 000 E. während 2—4 Tagen — für ebenso wirksam wie das in 3std. Intervallen verabreichte wasserlös. Penicillin. Infolge seiner einfachen Applikationsart stellt I einen Fortschritt gegenüber der bis dahin üblichen Penicillintherapie dar. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 334—339. 10/4. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik.) DOSSMANN. 4611

W. A. Jakowlew, *Die Behandlung der septischen Thrombose des kavernenösen Sinus mit Penicillin*. Ein Patient mit Furunkel erhielt 15 Tage lang 180 000 O.E. Penicillin pro Tag und 7 Tage lang die Hälfte. Die Behandlung wurde — wegen hinzugetretener Pneumonie — mit Sulfonamiden ergänzt. Langsame Besserung u. Genesung. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 11. 57—58. Nov. Zentr. Truppen-Hosp. des Kriegsministeriums der UdSSR.) DU MANS. 4611

O. Ss. Nikonowa, *Die Behandlung der septischen Thrombose des Sinus ethmoidalis mit Penicillin*. 16 Kranke mit sept. Thrombose des Sinus ethmoidalis wurden mit Penicillin (I) in Dosen von etwa 1—3½ Millionen O.E. behandelt. Bei 12 davon wurden außerdem Sulfonamide (II) verwendet. Es starben nur 2 von den Kranken. Auch I allein, allerdings in Dosen von 3½ bis ca. 8 Millionen O.E., genügte zu einer vollständigen Heilung der Kranken. Dosen unterhalb von 3 Millionen auch bei Kombination mit II reichten nicht aus, um Restzuständen, vor allem Atrophie der Optici u. Störungen der Augenmuskulatur, vorzubeugen. Im Falle einer bereits eingetretenen Meningitis muß die Dosierung noch weiter erhöht werden. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 11. 16—17. Nov. 1948. Botkin-Krankenhaus, Nervenabt.) DU MANS. 4611

K. Weisse, *Penicillinbehandlung der okkulten Mastoiditis mit akuter Ernährungsstörung*. (Vgl. Z. Kinderheilkunde 65. [1947.] 4.) Die okkulte Mastoiditis, die unter den Symptomen eines rapiden Gewichtssturzes, Erbrechen, schlechter Stühle u. Toxikose

verläuft, hat eine sehr schlechte Prognose. Die Häufung der Fälle in den Monaten November bis April kann die Diagnose erleichtern. Es werden 8 Fälle von Säuglingen geschildert, bei denen durch *Penicillin*-behandlung (ein bis zwei Behandlungsstöße von 10mal 20 000 E. innerhalb jeweils 3 Tagen) die Operation vermieden u. ein glatter Heilungsverlauf erzielt werden konnte. (Z. Kinderheilkunde 66. 121—28. 1948. Frankfurt a. M., Univ., Kinderklinik.) JUNKMANN. 4611

E. A. Ssimanowitsch, *Penicillinsalben in der Pädiatrie*. Vf. verwendet folgende *Penicillinsalbe*: 45,0 Pflanzenöl, 5,0 Bienenwachs, 2,0 Gelatine, 48,0 Aq. dest. u. 500 O.E. *Penicillin* auf 1 g Salbe. Bei Aufbewahrung bei 8° hält sich die Salbe 4—6 Wochen unverändert. 56 Kinder mit Hauterkrankungen — 4 davon mit Gesichtserysipel — wurden mit der Salbe behandelt. Die Salbe wurde 2—3mal am Tage aufgetragen. In allen Fällen trat eine schnelle Heilung ein. (Педнатрия [Pädiatrie] 1948. Nr. 2. 68. März/April. Moskau, Städt. Gesundheitsamt, 64. Poliklinik, Kinderabt.) DU MANS. 4611

Manson Meads, Roland V. Long, Sherman H. Pace und George T. Harrell, *Caronamid und Penicillin*. Verss. an 17 herz-, niere- u. lebergesunden Rekonvaleszenten. Alle erhielten durch 7 Tage alle 4 Stdn. 100 000 E. *Penicillin G* (I) intramuskulär. 7 von ihnen erhielten von 2. bis 4. Vers.-Tag zusätzlich alle 4 Stdn. 2 g *Caronamid* = 4'-*Carboxyphenylmethansulfonamid* (II) per os, die 10 übrigen 4 g II. Blutspiegelbestimmungen täglich 4 Stdn. nach der I- bzw. I + II-Gabe (I bakteriolog. in Reihenverdünnungen an Streptokokken, II nach ZIEGLER u. SPRAGUE (vgl. J. Lab. clin. Med. 33. [1948.] 96)). 2g-Dosen von II waren nicht in allen Fällen für eine Wrkg. ausreichend. Um die Konz. von I im Blut auf das Doppelte zu erhöhen, war ein II-Blutspiegel von 25 mg-% erforderlich. Ein II-Blutspiegel von 30 mg-% u. mehr erhöhte den I-Blutspiegel auf das 4- bis 7-fache. Die Spitzkonz. von I werden am 2. Tag der II-Behandlung erreicht. II kumuliert, so daß beilängere Anwendung Vorsicht am Platz ist. Kumulation ist schon nach 2 g alle 4 Stdn. feststellbar. 4 Patienten zeigten unter II Nausea oder Erbrechen bei Blutspiegeln von 47—50 mg-% II. Therapeut. u. tox. II-Blutspiegel liegen also nahe beieinander. Durch zusätzliche Anwendung von II kann somit, bes. in Fällen, wo mit I allein kein genügend hoher I-Blutspiegel zu erzwingen ist, ein Erfolg erzielt werden. Vorsicht im Hinblick auf die Kumulationsgefahr u. auf die Gefahr sonstiger tox. Nebenwrkgg. des II ist am Platz. Die Notwendigkeit weiterer Verss. am Menschen mit 4stündlichen II-Gaben von 3—4 g wird betont. (J. Amer. med. Assoc. 138. 874—77. 20/11. 1948. Winston-Salem, Wake Forest Coll., School of Med., Dep. of Internal Med., u. North Carolina Baptist Hosp.) JUNKMANN. 4611

Jenő Molnár und László Zador, *Die Wirkung des Penicillins auf die Spermatozoen und die Spermatogenese*. Es wurde die Einw. von *Penicillin* auf menschliche Spermatozoen in vivo u. in vitro sowie im Tiervers. auf die Hoden von Ratten untersucht. Dabei konnte auch bei Überdosierung keine wesentliche schädliche Beeinflussung festgestellt werden. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 664—67. 10/7. 1948. Budapest, Univ., Clinique d'Urologie.) DOSSMANN. 4611

Ch. Ss. Martinsson, L. M. Petschuk und I. Ss. Dergatschew, *Der Verlauf der tuberkulösen Meningitis bei mit Streptomycin behandelten Kindern*. 30 Kinder im Alter von unter 1 bis 12 Jahren mit tuberkulöser Meningitis wurden mit *Streptomycin* (I) (suboccipitale Punktion) behandelt. 3 Kinder genasen, 19 starben u. 8 waren z. Zt. der Veröffentlichung krank an chron. Form der tuberkulösen Meningitis. Die Gruppe der Fälle, die sich durch die Behandlung nicht beeinflussen ließen, wird von Kindern unter dem 3. Lebensjahr, hauptsächlich Säuglingen, gebildet. Die suboccipitale Injektion von I wird von einer kurzen — 1—2 Tage — Rk. begleitet (Hyperthermie, Steigerung des Meningismus, Vermehrung von Eiweiß u. Zellen im Liquor, manchmal ton. Krämpfe). Die ersten Anzeichen der Besserung traten gewöhnlich nach 3—9 Injektionen ein. Die Besserung wurde manchmal durch Rückfälle, die bis zu 4 Monaten dauern konnten, unterbrochen. Der Meningismus ging beinahe bei allen Kranken zurück, die encephalit. Herderscheinungen ließen sich demgegenüber schlecht beeinflussen. Der oben erwähnte chron. remittierende Verlauf der tuberkulösen Meningitis ist eine neue, bis jetzt unbekannt klin. Form, die sich unter der Einw. der I-Behandlung ausgebildet hat. (Педнатрия [Pädiatrie] 1948. Nr. 5. 49—55. Sept./Okt. Inst. für Pädiatrie der Akad. der Med. Wiss., Tuberkulose-Abt. u. Abt. für allg. Pathologie.) DU MANS. 4611

R. L. Sissman, *Zur Frage der Behandlung der tuberkulösen Meningitis von Erwachsenen mit Streptomycin*. Ein 44jähriger Kranker mit tuberkulöser Meningitis erhielt innerhalb von 64 Tagen 1 550 000 E. *Streptomycin*. Es gelang, den Prozeß zu heilen, wobei die KOCHSchen Stäbchen aus dem Liquor verschwanden u. der Liquorstatus n. wurde.

Der gleichzeitig bestehende kavernöse Lungenprozeß blieb unbeeinflusst. Seit dem Abschluß der Behandlung war bis zur Veröffentlichung etwa 1 Jahr vergangen. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 5. 31. Mai 1948. Moskau, Wiss. Kreisforschungsinstitut für Tuberkulose, u. II. Med. Stalin-Inst., Lehrstuhl für Physiologie.)

DU MANS. 4611

N. Markoff, *Die Streptomycinbehandlung der Darmtuberkulose*. Vf. bezeichnet *Streptomycin* als ein wertvolles Mittel zur Behandlung der Darmtuberkulose, die aber nur in Kliniken vorgenommen werden sollte. Es wurde neben der allg. entgiftenden Wrkg. einwandfreie Besserung des Darmbefundes festgestellt. Röntgenol. konnte eine Geschwürheilung nachgewiesen werden. Die Beobachtungszeiten waren aber für ein endgültiges Urteil noch zu kurz. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 329—32. 10/4. 1948. Chur, Kantonsspital.)

DOSSMANN. 4611

Ch. Haddad und A. Valero, *Streptomycin bei Beulenpest*. Bericht über eine kleine Epidemie von 16 Fällen. Die meisten davon wurden durch Sulfonamidbehandlung (*Sulfadiazin*, *Sulfathiazol* oder *Sulfapyridin*) gut beeinflusst. 3 nicht ansprechende Fälle erhielten 3stündlich 200 bzw. 300 mg *Streptomycin* mit gutem Erfolg zusätzlich zu der Sulfonamidbehandlung. (Brit. med. J. 1948. I. 1026—27. 29/5. Palestine, Dep. of Health.)

JUNKMANN. 4611

Sidney Ross, Emanuel B. Schoenbach, Frederic G. Burke, Morton S. Bryer, E. Clarence Rice und John A. Washington, *Aureomycinbehandlung des Rocky Mountain-Fleckfiebers*. Klin. Bericht über die Anwendung von *Aureomycin* (I) = *Duomycin* (AMERICAN CYANAMID CO., LEDERLE LABORATORIES DIV.) bei 13 Fällen von Rocky Mountain-Fleckfieber = Q-Fieber. Perorale Einzelgaben von 2—12 mg je kg, Gesamtgaben von 2,3—16,3 g innerhalb 4½—9 Tagen. Vorläufig werden als optimale Tagesdosis 30—60 mg I je kg empfohlen. Rasche Entfieberung, rasches Verschwinden des Ausschlags, Verkürzung des Krankenhausaufenthaltes, Ausbleiben von Komplikationen u. Todesfällen, sowie das Fehlen von Nebenwrkgg. von I empfehlen diese Behandlung vor der rein symptomat. Behandlung (30 Vergleichsfälle mit 10% Todesfällen, 26% Komplikationen u. durchschnittlich 20tägiger stationärer Behandlung) u. auch vor der Behandlung mit *p-Aminobenzoessäure* (17 Vergleichsfälle mit 17,6% Komplikationen u. 12tägiger stationärer Behandlung). (J. Amer. med. Assoc. 138. 1213—16. 25/12. 1948. Washington, Children's Hosp., Res. Found., u. Johns Hopkins Univ., Dep. of Preventive Med.)

JUNKMANN. 4611

E. G. Ewert, *Über die Fieberreiztherapie nach Erfahrungen im Kreiskrankenhause Perleberg*. Bei der Fieberreiztherapie der Gonorrhöe mittels *Typhusimpfstoff* zeigt sich, daß bei dem hervorgerufenen Schüttelfrost das Blutbild die stärksten Abweichungen von der Norm zeigt. Er ist zur Heilung der Krankheit sehr wesentlich u. tritt bedeutend heftiger auf als nach *Pyrufer*. (Zbl. Gynäkol. 70. 396—401. 1948.)

DOSSMANN. 4616

G. L. Osstapowitsch und A. A. Popowa, *Die Behandlung der peripheren Facialislähmung mit Eserin*. Vff. behandelten 38 Kranke mit peripherer Facialislähmung. Bei 33 handelte es sich um Folgen einer Erkältung. Alle Patienten wurden mit Injektionen in die Schultermuskulatur einer Lsg. von *Physostigminum salicylicum* (MERCK) (1:1000) behandelt. Die Nebenerscheinungen waren selten u. gering. Die Dosis betrug 0,6 bis 0,8 mg, je nach dem Alter des Patienten. Sie wurde mit jeder Injektion um 0,2 erhöht. Es wurden insgesamt 2—15 Einspritzungen appliziert. ½ Stde. nach der Injektion wurde der Kranke aufgefordert, die gelähmten Muskeln zu bewegen, bei vollständiger Lähmung mit Hilfe der Hand. Es gelang, 32 Kranke zu heilen, 16 davon vollständig. Rein infektiöse Lähmungen ließen sich am schlechtesten oder gar nicht beeinflussen. Eserin wirkte auch ohne Zuhilfenahme der Elektrotherapie. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 11. 17—18. Nov. 1948. Woronesh, Med. Inst., Nervenklinik.)

DU MANS. 4620

Hans Rohkrämer, *Zur Frage der toxischen Wirkungen der Lokalanästhetica*. Intravenöse *Novocain* (I)-Injektion nach subcutaner *Adrenalin* (II)-Injektion bei der Asthmabehandlung führt öfter zu unerwarteten Zwischenfällen (Atemstörungen, Tachykardie, Kreislaufkollaps u. Begleiterscheinungen), die bei isolierter Injektion von I oder II nicht auftreten. Das Zustandekommen dieser Störungen wird auf Grund der vorliegenden klin. u. pharmakol. Beobachtungen zu deuten versucht u. dabei der Annahme einer sensibilisierenden Wrkg. der Lokalanästhetica für die II-Wrkg. der Vorzug vor anderen Deutungsmöglichkeiten gegeben. Auch Komplikationen im Verlauf von Lokalbetäubungen lassen sich, abgesehen von ihrer Begünstigung durch den Injektionsort (Halsgebiet, bes. günstige Resorptionsverhältnisse, Nähe vegetativer Nerven und Rezeptoren), auf einen solchen Wirkungsmechanismus zurückführen. Zusätzlich scheinen je-



doch auch allgemein nervöse Einfl. eine Rolle zu spielen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 532—40. Sept. 1948. Wuppertal-Barmen, Städt. Krankenanst.)

JUNKMANN. 4621

Karl Evelbauer, *Lachgas (N<sub>2</sub>O) in Geburtshilfe und Gynäkologie*. Die neuerliche Zugänglichkeit des N<sub>2</sub>O u. das Erscheinen eines handlichen u. zweckmäßigen Narkoseapp. der DRAEGER-Werke bilden die Veranlassung, Vor- u. Nachteile der Lachgasbetäubung u. die Grenzen ihrer Anwendung in der Gynäkologie kurz zu besprechen. (Zbl. Gynäkol. 70. 607—13. 1948. Rendsburg, Städt. Frauenklinik.)

JUNKMANN. 4621

W. Hinz, *Die Lachgasnarkose in der klinischen Geburtshilfe*. Auf Grund eigener Erfahrungen wird die N<sub>2</sub>O-Kurzbetäubung als ideale Meth. der Schmerzstillung während des Durchtrittsstadiums bei der n. Geburt u. im Anschluß an die Geburt bei notwendigen kleineren operativen Eingriffen (Versorgung von Dammrissen u. anderes) empfohlen. Bes. das Fehlen einer stärkeren Excitation u. die außerordentlich rasche Erholung, sowie die geringe Beeinflussung von Atmung u. Kreislauf lassen dieses Verf. der Anwendung von Chloräthyl oder Ae., sowie der Evipan-Betäubung überlegen erscheinen. (Zbl. Gynäkol. 70. 614—17. 1948. Paderborn, Landesfrauenklinik u. Hebammenlehranst.)

JUNKMANN. 4621

H. Wollmann, *Die mit „Scophedal“ stark kombinierte Lumbalanästhesie bei gynäkologischen Operationen*. Vf. bespricht die Vorteile, die sich durch eine Kombination der Lumbalanästhesie mit Pantocain oder Tropicocain mit Scophedal, (I; MERCK) ergeben: Beseitigung der Unruhe der Patientinnen, retrograde Amnesie, ausreichende Schmerzstillung, lange Schmerzfreiheit nach der Operation, günstige Kreislaufverhältnisse, günstige Beeinflussung der Darmmotilität u. Erleichterung des Operierens im kleinen Becken durch weniger störendes Verh. des Darms, geringe Nachwirkungen. Einleitung durch intramuskuläre Injektion von „I-stark“, anschließend Lumbalanästhesie. Nachlassende oder unzureichende Wrkg. kann durch Nachinjizieren von „I-schwach“ bekämpft werden. Nur bei älteren geschwächten Patientinnen empfiehlt sich Einleitung mit „I-schwach“, da hier beim Nachspritzen mit Atemstörungen zu rechnen ist, wie 4 einschlägige Fälle beweisen. Es wurden mit dieser Technik 136 Laparatomien u. 64 vaginale Operationen durchgeführt. Ein Todesfall an eitriger Meningitis. (Zbl. Gynäkol. 70. 601—07. 1948. Berlin, Krankenhaus der Polizei, Geburtshilf.-Gynäkol. Abt.)

JUNKMANN. 4621

Dietrich C. Smith, Robert H. Oster, Linda Snyder und Leah M. Proutt, *Unmittelbare Wirkungen von Ather und Nembutal auf einige Blutbestandteile bei der Katze*. (Vgl. OSTER u. SMITH, C. 1948. I. 1222.) Unterss. an einer Anzahl erwachsener männlicher Katzen teils 10—15 Min. nach Eintritt einer Ae.-Narkose, oder einer durch intraperitoneale Injektion von 25 mg Nembutal (I) je kg erzeugten Narkose. Nach Ae. nahmen die Hämatokritwerte, Plasmaproteinwerte u. die Zahl der roten u. weißen Blutkörperchen sowohl im Herzblut als auch im Ohrvenenblut zu (Bluteindickung). Der Blutzucker stieg deutlich an. Die Vermehrung betraf gleichmäßig polynucleäre Leukocyten u. die Lymphocyten. Nach I wurde bei allen Werten eine Abnahme beobachtet, nur der Blutzucker nahm unbedeutend zu. Auch hier blieb das Verhältnis Polynucleäre/Lymphocyten unverändert. Herzblut u. Ohrvenenblut stimmten weitgehend überein, doch trat nach Ae. u. I die Zunahme der Lymphocyten im Herzblut rascher in Erscheinung. Unter I war auch die Zunahme der Leukocyten u. Polynucleären im Herzblut früher zu beobachten als im Ohrvenenblut. (Amer. J. Physiol. 152. 6—10. 1/1. 1948. Baltimore, Md., Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Physiol.)

JUNKMANN. 4621

Sidney Scherlis, *Salicylatherapie bei Rheumatismus*. Vf. kritisiert die Ergebnisse von COBURN (J. Amer. med. Assoc. 138. [1948.] 435. 464) wegen zu kurzer Beobachtungszeit, um auftretende Herzfehler auszuschließen, wegen mangelhafter Klassifizierung der einzelnen Fälle u. wegen des Fehlens signifikanter Unterschiede im Verh. der Blutsenkung bei unzureichend u. bei nach Ansicht des Autors ausreichend behandelten Fällen. (J. Amer. med. Assoc. 138. 1253. 25/12. 1948. Baltimore, Md.)

JUNKMANN. 4621

J. R. Frey, *Antihistaminkörper und experimentelles Kontaktekzem*. Das Kontaktekzem läßt sich beim Menschen u. beim Tier experimentell mit den gleichen Substanzen hervorrufen u. nimmt in beiden Fällen den gleichen Verlauf. Die für den allerg. Prozeß aufgestellten Kriterien werden in beiden Fällen erfüllt bis auf den Nachw. zirkulierender Antikörper. Das negative Verh. des Kontaktekzems auf die Einw. der verwendeten Antihistaminkörper ist u. U. als ein Hinweis auf die Verschiedenheit der allerg. Sensibilisierung der Epidermis gegenüber anderen Äußerungen der Allergie anzusehen. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 97. 223—26. 1948. Basel, Hoffmann-La Roche & Co.)

DOSSMANN. 4625

T. M. Turpajew, *Der Einfluß der Temperatur auf den Eintritt der Wirkung von Acetylcholin und Adrenalin auf das Herz der Säugetiere im Winterschlaf*. Die wichtige Rolle des Acetylcholins (I) u. Adrenalins (II) bei der Weitergabe der Impulse im neuromuskulären Syst. des Herzens ist bekannt. Der Einfl. der niedrigen Temp. auf die Intaktheit der enzymat. Kettenrk. wird an Murreltieren während des Winterschlafs untersucht. Die Temp. geht bei ihnen dabei bis auf 1–3° C herunter. Die II-Rk. bleibt bei verschied. Temp. die gleiche. Die I-Rk. ändert sich dagegen je nach der Temperatur. Sie fehlt bei 3–6° beinahe vollkommen, bei 10–15° tritt eine Verlangsamung ein, die bei 18–20° noch stärker ausgesprochen ist. Vf. nimmt den Ausfall irgendwelcher Fermentrkk., die die Wrkg. des Acetylcholins vermitteln, bei niedriger Temp. an. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 60. 1473–76. 11/6. 1948. Ssewerzow-Inst. für Entw. der Morphologie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4630

M. M. Pantschenkow, *Erisid — ein neues Präparat zur Behandlung von Herz- und Kreislaufdekompensation*. Erysimumarten — Pflanzen aus der Familie Cruciferae — vor allem *E. canescens*, enthalten Glykoside, die auf das Herz wirken. Das Präp. wurde an 39 schwer dekompensierten Kranken geprüft. Es gelang bei den meisten der Kranken mit linksseitiger Herzdekompensation, diese zu beheben. Die Wrkg. von *Erisid* ähnelte der von Strophanthin. Der therapeut. Effekt war jedoch größer u. die therapeut. Dosis weiter von der tox. entfernt als bei diesem. Auch besaß es keine kumulativen Eigenschaften. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 5. 23–24. Mai 1948. Moskau, I. Med. Inst., Therapeut. Klinik.) DU MANS: 4630

A. M. Schpilewskaia, *Unsere Erfahrungen in der Behandlung der Hypertonie mit Rhodankalium*. 104 Kranke im Alter von 19 bis über 60 Jahre, 61 davon Frauen, wurden mit *KSCN* behandelt. 80 davon litten an sklerot. bzw. bösartiger, 24 an vegetativer Form der Hypertonie. Es wurden durchschnittlich 0,3–0,6 g *KSCN* in 1 bis 1,5%ig. Lsg. per os verabreicht. Nur bei renitenteren Fällen wurde die Dosis auf 0,75 bis 0,9 g erhöht. Die Dauer der Behandlung betrug 1–3 Monate. Die Besserung von subjektiven Beschwerden war leicht zu erreichen u. hielt lange an. Die Kopfschmerzen gingen zurück, ebenfalls Schwindel u. Schlaflosigkeit. Der Blutdruck ließ sich demgegenüber nur unbedeutend beeinflussen. Auch die Fortentwicklung der Krankheit ließ sich nicht aufhalten. Bei der bösartigen Form sind nur höhere Dosen wirksam. Höheres Alter u. leichte Störung der Nierenfunktion bilden keine Kontraindikation. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 5. 19–22. Mai 1948. Moskau, Med. Inst. des Ministeriums für Gesundheitswesen der RSFSR, Therapeut. Fakultätsklinik.) DU MANS. 4630

Erich Hesse und Max Gaida, *Zur Diagnose und Therapie der Oxyuriasis*. Zur Diagnose der Oxyuriasis sind auch die nach salin. Abführmitteln ( $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) erzielten wss. Stuhlentleerungen heranzuziehen. Zur Therapie werden salin. Laxantia (200–300 cm<sup>3</sup> 15%ig.  $MgSO_4$ ) u. „Nematodin“ (O. BERGMANN & Co., Hamburg), das einen Rosanilinfarbstoff aus der Gentanaviolett-Methylviolett-Gruppe, Aluminiumsubacetat, Al-Sulfat, Schwefel u. Herba Tannaceti enthält, kombiniert empfohlen. Das Verf. paßt sich nach Ansicht der Vff. der augenblicklichen Rohstofflage an. (Ärztl. Wschr. 3. 566–67. 30/9. 1948. Hamburg, Krankenhäuser St. Georg u. Barmbeck.) CARLS. 4649

B. M. Bljachman, *Vinylin als Wundheilungsmittel*. Vinylin, ein Ersatz für Perubalsam, fördert bei lokaler Anwendung die Wundheilung durch Steigerung der örtlichen Abwehrkräfte. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 1948. Nr. 12. 24–25. Dez. Moskau, I. Med. Inst., Propädeut. Chir. Klinik.) SIELER. 4660

Hermann Fühner, *Pharmakologie für Pharmazeuten*. 3. Aufl. Berlin, Frankfurt a. M.: Deutscher Apotheker-Verl. 1948. (204 S.) 8°. DM 14,—.

W. D. Jenkins, *Dermatoses Among Gas and Tar Workers*. Bristol: 1948. (54 S.) 25 s.

A. Richaud et R. Hazard, *Précis de thérapeutique et de pharmacologie*. 8e éd. Paris: Masson & Cle. (1357 S.)

S. Thomas und Elizabeth Work, *The Basis of Chemotherapy*. Edinburgh; Oliver and Boyd Ltd. 1948. (435 S.) 26 s.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

F. Hammer, *Über die Sterilisation des Katgut*. Eine Lösung dieses Problems. Nach dem neuen Verf. wird die Sterilisation mit Äthylbromid (I) vorgenommen, indem das aus nicht vorsterilisiertem Faden bestehende Katgutknäuel ohne asept. Maßnahmen in die Flasche eingelegt, der Faden durch den Flaschenhals gezogen, die alkoh. I-Lsg. aufgegossen, die Flasche dicht verschlossen u. in den Thermostaten gestellt wird. Das ein-

wandfrei sterile Katgutknäuel kommt nun nicht mehr mit Händen in Berührung. In der endgültigen Umhüllung werden auch die Knäuel-Stern- u. Pattenpackungen hergestellt. (Zbl. Chirurg. 73. 897—901. 1948.)  
KANITZ. 4794

H. C. Dudley und Ray F. Garzoli, *Darstellung und Eigenschaften von Galliumlactat*. 98,5%ig. *Gallium* wird in konz. HCl durch Zugabe von wenig konz. HNO<sub>3</sub> gelöst u. in der mit W. verd. Lsg. mit NH<sub>4</sub>OH *Galliumhydroxyd* (I) gefällt. Dieses wird mit 85- bis 90%ig. Milchsäure heiß gelöst, die Lsg. verd., der Überschuß von I abfiltriert u. nach Konzentrieren durch Zugabe von Aceton *Galliumlactat*, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ga, als amorphes Pulver erhalten (88% Ausbeute). F.: Braunfärbung ab 270°. (Löslichkeiten (g/100 ml): W. 20° 8,9, 100° 21,5; 95%ig. A. 20° 1,5; wasserfreier Ac. 20° 0,015; wasserfreies Aceton 20° 0,004; p<sub>H</sub> der wss. Lsg. 2,7; für physiol. Zwecke geeignete Lsg. von p<sub>H</sub> 7,0—7,4 erhältlich durch vorsichtige Zugabe von NH<sub>4</sub>OH. Frisches Pferdeserum sowie Eialbumin werden bei p<sub>H</sub> 6—7 nicht gefällt. Akute tox. Dosis (Kaninchen, subcutan) 480 mg/kg. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3942—43. Nov. 1948. Bethesda, Md., Nat. Naval Center, Naval Med. Res. Inst.)  
K. FABER. 4806

F. W. Brauss, *Untersuchungen über neue Desinfektionsmittel mit kritischer Würdigung mehrerer Untersuchungsverfahren. Di-Baktolan* (I) (Diphenylderiv.) u. *Baktol-Neu* (II) der CHEM. FABRIK Dr. BODE (Hamburg) wurden mit *Zephirol* (III) verglichen. Zur Prüfung dienten die Suspensionsmeth. (SM), zwei verschied. Keimträgermethoden (KM), die Agarlochplattenmeth. u. der Händewaschversuch. Als Testkeime wurden *Bact. coli* u. *Staphylococcus aureus hämolyticus* benutzt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß es kaum möglich sein wird, ein Prüfungsverf. zu finden, das mit der Konstanz einer chem. Rk. abläuft u. allg. vergleichbare Werte ergibt, da man in der Biologie nicht mit Konstanten rechnen kann. Deshalb lehnt er auch den Tiervers. bei der Desinfektionsmittelprüfung ab. In Ermangelung einer brauchbaren Standardunters.-Meth. empfiehlt Vf., mehrere Verf., u. zwar die SM, die KM nach KRAMER u. den Händewaschvers. zu verwenden. I ist III überlegen u. zeigt eine starke Durchdringungsfähigkeit für Agar. I ist brauchbar u. bes. zur Desinfektion von infektiösem Material anwendbar. I übertrifft II in seiner Wirksamkeit nach der SM. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Hyg., Abt. I, Orig. 152. 503—13. 1948. Münster. Univ., Hyg. Inst.)  
CARLS. 4880

E. Billhuber Inc., Orange, N. J., übert. von: Horace F. F. Givens und Robert M. Herbst, V. St. A., *Herstellung von therapeutisch wertvollen Aminoalkoholen* von der allg. Formel I, worin R = H oder ein Alkylrest mit 1—5 C-Atomen, ein niedrigmol. Alkenylrest, Cycloalkyl- oder Aralkylrest ist. — 6-Methyl-6-oxyheptanon-2-oxim wird mit einem Pt-Katalysator hydriert. Dabei entsteht das 2-Amino-6-methyl-6-oxyheptan. — 6-Methyl-6-oxyheptanon-2 wird mit *Allylamin* in wss. alkob. Lsg. unter Red. mit akt. Al-Metall umgesetzt. Dabei entsteht 2-*Allylamino-6-methyl-6-oxyheptan*, welches z. B. mit Mucinsäure verestert wird. (A.P. 2 457 656 vom 25/9. 1945, ausg. 28/12. 1948.)  
M. F. MÜLLER. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *N-Propyl-N-propionyl-α-aminobuttersäure-dimethylamid* (I). Man behandelt α-Amino-n-buttersäuredimethylamid in Ae. mit Propionylchlorid, kocht das entstandene *N-Propionyl-α-amino-n-buttersäuredimethylamid* (Kp.<sub>0,2</sub> 170—172°) in Xylol mit NaNH<sub>2</sub>, erhitzt dann mit Propylbromid im Druckgefäß auf 150—160° u. rektifiziert I im Hochvakuum, Kp.<sub>0,2</sub> 119—120°. Leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln. Verwendung als *Therapeuticum*. (Schwz. P. 253 178 vom 18/12. 1942, ausg. 1/11. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 244 952.)  
LANGER. 4807

Boots Industrial Solvents, Ltd., und Edgar S. Pemberton, *N-Arylacetamide* erhält man durch Erhitzen eines Arylamins mit CH<sub>3</sub>COOH in Ggw. eines flüchtigen Lösungsm., wobei das Rk.-W. als binäres Gemisch mit dem flüchtigen Lösungsm. abdest. wird. Gibt man CH<sub>3</sub>COOH (I) (in 21,2%ig. Überschuß) zu einem sd. Gemisch von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (5,4% der Gesamtmenge des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>COOH-Gemisches), so erhält man *Acetanilid* (II) in 99,6%ig. Ausbeute. Die Rk. ist in 20¼ Stdn. beendet, I wird durch Dest. bei 110—130 mm wiedergewonnen. Gibt man 70% der Gesamt-I-Menge zu dem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2,7% der Gesamtmenge) u. führt die azeotrop. Dest. unter Zugabe der restlichen I-Menge durch, so erhält man II in 99,7%ig. Ausbeute in 8 Stunden. In ähnlicher Weise erhält man *o-Acetotoluidid* in 99,3%ig. Ausbeute aus *o-Toluidin* u. aus *m-Toluidin* *m-Acetotoluidid* in gleicher Ausbeute. (E. P. 598 839, ausg. 27/2. 1948.)  
ROICK. 4807

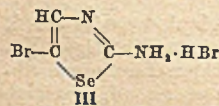
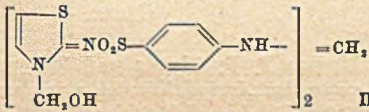
Eli Lilly & Co., übert. von: Ewald Rohrmann, Indianapolis, Ind., V. St. A., Herstellung von Aldehydderivaten von 2-Aminoalkänen von der allg. Formel I, worin  $\text{CH}_2\text{---CH---R}_1$  Gruppe ist. — 20 g Aminohexan werden bei 0° mit 21 g Benzaldehyd gemischt. Danach läßt man 5—6 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Es entsteht dabei 2-Benzalaminohexan (Kp.<sub>26mm</sub> 150—153°). — Mit 2-Aminoheptan entsteht in gleicher Weise das 2-Benzalaminohexan u. mit Propionaldehyd das 2-Propionalaminohexan. — Die Prodd. haben gefäßverengernde Eig. u. werden pharmazeut. verwendet. (A. P. 2 455 193 vom 26/7. 1944, ausg. 30/11. 1948.) M. F. MÜLLER. 4807

Aktiebolaget Ferrosan, Malmö, Schweden, (Erfinder: K.-G. Rosdahl und E. Degerholm), Herstellung eines neuen Heilmittels gegen Tuberkulose. Für die Herst. von p-Aminosalicylsäure (I) wird als neuer Weg die Behandlung von 6-Nitro- $\alpha,\beta$ -benzisoxazol-3-carbonsäure (III) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ca. 75%ig.) bei erhöhter Temp. beschrieben. Man erhält 4-Nitrosalicylsäure (II), F. 234—235°, die in bekannter Weise zu I red. wird. Die Ester oder Amide verwenden. (Schwed. P. 123 563 vom 16/4. 1946, ausg. 14/12. 1948.) J. SCHMIDT. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (Erfinder: M. Hartmann und H. Isler), Herstellung von neuen Imidazolinen. Man setzt Diphenyldicarbonssäuren oder ihre Derivv. mit Alkylen-1,2-diaminen, bes. Äthylendiamin (I), um. Die Prodd. dienen als Heilmittel, bes. gegen Trypanosomen oder als Zwischenprodd. zu deren Herstellung. Z. B. wird I mit Diphenyl-4,4'-dicarbonssäureiminoäthylätherhydrochlorid bei 0° zu 2,2'-[Diphenylen-(4,4')]bisimidazolindihydrochlorid, F. über 360°, umgesetzt. Weiter wird die Herst. von 2,2'-[Diphenylen-(4,4')]-4,4'-(bzw. 5,5')-dimethylbisimidazolin, F. 277 bis 278°, Dihydrochlorid, F. über 360°, 2,2'-[Diphenyl-(4,4')]-4,5,4',5'-tetramethylbisimidazolin, F. 325—326°, Dihydrochlorid, F. über 360°, beschrieben. (Schwed. P. 123 488 vom 13/9. 1946, ausg. 7/12. 1948. Schwz. Priorr. 2/11. 1945 u. 22/8. 1946.) J. SCHMIDT. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (Erfinder: M. Hartmann, J. Druey und O. Allemann), Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes von 2-Sulfanilamidothiazol. Man kondensiert diese Verb. mit Formaldehyd (I). Hierzu wird sie z. B. in alkoh. Suspension bei 75° mit 40%ig. I u. weiterem A. behandelt. Man erhält eine klare Lsg. die beim Abkühlen nach 24 Stdn. eine Fällung von F. 266° ergibt. Sie hat die Strukturformel II u. dient zur Behandlung von Kokkeninfektionen durch subcutane oder intraperitoneale Applikation. (Schwed. P. 123 561 vom 23/2. 1946, ausg. 14/12. 1948. Schwz. Priorr. 29/11. 1945.) J. SCHMIDT. 4807

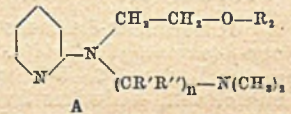
Monsanto Chemical Co., übert. von: Ferdinand B. Zienty, St. Louis, und Lucas P. Kyrides, Webster Groves, Mo., V. St. A., Bromieren von heterocyclischen Verbindungen zwecks Gewinnung von monobromierten aminosubstituierten heterocycl. Verb., welche N u. S oder Se enthalten oder von den entsprechenden Sulfanylderivv., bes. von bromiertem 2-Aminothiazol (I). — 150 g I, 300 cm<sup>3</sup> W. u. 250 g einer 48%ig. HBr werden unter Rückfluß erhitzt u. dann werden 240 g Brom innerhalb von 35 Min. zugegeben, wobei die Rückflußtemp. durch die exotherme Rk. aufrechterhalten wird. Danach wird das Gemisch auf 25° abgekühlt, das Kristallprod. abfiltriert u. an der Luft getrocknet. Man erhält das 2-Amino-5-bromthiazolhydrobromid (II), F. 144—145°. Es besitzt baktericide Eig. u. dient auch als Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen, Textilbehandlungsmitteln, fungiciden u. insekticiden Mitteln. — In 300 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin werden 25,6 g II eingetragen u. unter Rühren gelöst. In die Lsg. werden 40 g N-Acetylsulfanylchlorid innerhalb von 15 Min. eingetragen, wobei die Temp. unterhalb 5° gehalten wird. Bei dieser Temp. wird 15 Stdn. lang geführt, dann wird W. zugesetzt, das Pyridin unter vermindertem Druck abdest., der Nd. abfiltriert u. mit W. gewaschen. Man erhält das 2-N<sup>4</sup>-Acetyl-sulfanilamido-5-bromthiazol. Es dient als baktericides Mittel. Durch Verseifung wird daraus das 2-Sulfanilamido-5-bromthiazol gewonnen. — In gleicher Weise wird das 2-Aminoselenazol bromiert u. dabei das 2-Amino-5-bromoselenazolhydrobromid (III) gewonnen. Genannt sind ferner noch z. B. das 2-Amino-4-methyl-5-bromthiazol, 2-Amino-4-äthyl-5-bromoselenazol sowie die davon hergeleiteten weiteren Alkylverb. mit einer Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Heptadecenyl- oder Eicosylgruppe. (A. P. 2 457 078 vom 29/7. 1944, ausg. 21/12. 1948.) M. F. MÜLLER. 4807



**Aktiebolaget Pharmacia, Stockholm, Schweden, (Erfinder: E. E. A. Askelöf und B. Sundbeck), Herstellung von vasokonstriktorisch wirksamen Derivaten von 2-Sulfanilamido-5-methyl-1.3.4-thiodiazol.** Man läßt 2-Sulfanilamido-5-methyl-1.3.4-thiodiazol (I) mit sympathikomimet. wirksamen Aminen reagieren. Hierzu eignen sich bes. Phenylalkyl- oder Phenylalkanolamine, die 1, 2, oder 3 phenol. OH-Gruppen enthalten, ferner 2-Aralkylimidazoline oder 2-Aminoheptane u. ihre Salze. Die Rkk. werden vorzugsweise in Lösungsmitteln durchgeführt, wobei dann, wenn sie physiolog. verträglich sind, unmittelbar klin. verwendbare Lsgg. erhalten werden. — Z. B. setzt man dl-Phenylisopropylmethylaminhydrochlorid in W. einer Lsg. von überschüssigem NaOH zu, schüttelt mit Bzl. aus u. kondensiert die Bzl.-Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von I. Beim Abkühlen nach dem Eindunsten fällt *N*<sup>1</sup>-Methylthiodiazolyl-*N*<sup>1</sup>-phenylisopropylmethylammoniumsulfanilamid, F. 173—174° aus. Aus I u. dl-Phenylisopropylamin erhält man *N*<sup>1</sup>-Methylthiodiazolyl-*N*<sup>1</sup>-phenylisopropylammoniumsulfanilamid, F. 119 bis 121° (mit Kristallwasser) u. 132—133° (ohne Kristallwasser). I gibt mit Ephedrin *N*<sup>1</sup>-Methylthiodiazolyl-*N*<sup>1</sup>-phenylisopropanolammoniumsulfanilamid, F. 66—68°. — Aus I mit *d*-Phenylisopropylmethylamin in wss. Lsg. eine unmittelbar verwendbare Lsg. von *N*<sup>1</sup>-Methylthiodiazolyl-*N*<sup>1</sup>-*d*-phenylisopropylmethylammoniumsulfanilamid. —  $\beta$ -[*p*-Oxyphenyl]-isopropylmethylaminsulfat gibt mit Na-Sulfanilamidomethylthiodiazol *N*<sup>1</sup>-Methylthiodiazolyl-*N*<sup>1</sup>-[*p*-oxyphenylisopropyl]-methylammoniumsulfanilamid, F. 162 bis 163°. Die Prodd. wirken im Gegensatz zu I bei Behandlung von Infektionen der oberen Luftwege nicht reizend auf die Schleimhäute. (Schwed. P. 123 270 vom 28/12. 1946, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 4807

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (Erfinder: R. Urban), Herstellung von therapeutisch wirksamen Pyridin- bzw. Pyridiniumverbindungen.** Man setzt 3-Oxypyridine mit Carbaminsäurechloriden um, die am N-Atom durch Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Radikale substituiert sind. Gegebenenfalls werden die erhaltenen Ester anschließend durch Behandlung mit Alkylhalogeniden oder Dimethylsulfat in die entsprechenden Pyridiniumsalze übergeführt. Die Prodd. haben ähnliche physiolog. Wrkkg. wie Physostigmin, aber nicht seine Nachteile. Z. B. verestert man 3-Oxypyridin durch Kochen mit Dimethylcarbaminsäure in Xylol zum 3-Oxypyridinester der Dimethylcarbaminsäure, Kp.<sub>15</sub> 148°. Mit Methylbromid wird hieraus der *N,N*-Dimethylcarbaminsäureester des 3-Oxy-1-methylpyridiniumbromids erhalten, F. 161—152°. Weiter sind beschrieben: 3-Oxypyridin-*N,N*-diphenylcarbaminsäureester, F. 113—114°, u. (hieraus mit Dimethylsulfat) *N,N*-Dimethylcarbaminsäureester des 3-Oxy-1-methylpyridiniummethylsulfat, F. 119—120°. (Schwed. P. 123 486 vom 11/5. 1946, ausg. 7/12. 1948. Schwz. Prior. 26/7. 1945.) J. SCHMIDT. 4807

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, (Erfinder: R. Horclois), Herstellung von substituierten Diaminen.** Man setzt *N'*-Dimethylaminoalkylaminopyridin mit Halogenhydrinen von Alkyl- oder Aralkyläthern des Äthylenglykols zu Verb. der Formel A um. Hierin bedeuten R' u. R'' H oder Alkylreste, R<sub>2</sub> Alkyl- oder Aralkylreste u. n eine ganze Zahl  $\geq 2$ . Die Verb. sind Antihistamin-Heilmittel. Z. B. kondensiert man (*N'*-Dimethylaminoäthyl)- $\alpha$ -aminopyridin mit Äthoxyäthylchlorid in Toluol in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> bei 115° zu *N*-(*N'*-Dimethylaminoäthyl)-*N*-(äthoxyäthyl)- $\alpha$ -aminopyridin, Kp.<sub>17</sub> 160—165°. (Schwed. P. 122 519 vom 19/1. 1945, ausg. 31/8. 1948. F. Prior. 19/1. 1944.) J. SCHMIDT. 4807



**Galactina & Biomalz Akt.-Ges., Belp, Schweiz, (Erfinder: H. Kramer), Herstellung von neuen therapeutisch anwendbaren Hydantoinverbindungen.** Man behandelt 5.5-Alkylstyrylhydantoin mit Brom. Die Prodd. dienen zur Bekämpfung der Epilepsie. Z. B. wird 5-Methyl-5-styrylhydantoin mit Brom u. Eisessig bei 20° bromiert. Man erhält 5-Methyl-5-[1.2'-dibrom-2'-phenyläthyl]-hydantoin (I), Nadeln, F. 207°. Analog können 5-Äthyl-5-[1.2'-dibrom-2'-phenyläthyl]-hydantoin, F. 216—217°, u. die entsprechende Propylverb. hergestellt werden. Die Verb. werden als solche oder in Form ihrer wasserlösl. Alkali- oder Mg-Salze verwendet. (Schwed. P. 123 342 vom 31/12. 1946, ausg. 23/11. 1948. Schwz. Priorr. 24/8. u. 17/12. 1946.) J. SCHMIDT. 4807

**A. Wander Akt.-Ges., Bern, Schweiz, Darstellung eines basischen Athers.** Man setzt ein Alkoholat des Diäthylaminoäthanols mit 2-Chlor-4.6-dimethylchinolin um. Das erhaltene 2-Diäthylaminoäthoxy-4.6-dimethylchinolin ist ein farbloses, dickes Öl vom Kp.<sub>10</sub> 185°. Es ist leicht lösl. in verd. Säuren u. soll als Pharmazeutikum Verwendung finden. (Schwz. P. 251 021 vom 1/8. 1945, ausg. 16/7. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

**Ernst A. H. Friedheim, New York, N. Y., V. St. A., Herstellung von p-[2.4-Dichlor-1.3.5-triazinyl-(6-amino)-phenyl]stibinsäure.** Man setzt Cyanurtrichlorid mit einem

Salz der p-Aminophenylstibinsäure um. Die neue Verb. ist ein weißes Pulver, das in wss., verd. Lsgg. von Alkalien lösl. ist. Therapeut. Bedeutung, bes. bei der Behandlung von Krankheiten, die durch Protozoen, wie Trypanosomen u. Leishmania sowie Spirochaeten verursacht werden. (Schwz. P. 249 868 vom 26/9. 1945, ausg. 18/5. 1948.)

BRÖSAMLE. 4807

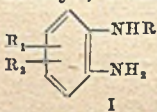
Ernst A. H. Friedheim, New York, N. Y., V. St. A., *Darstellung von p-[2.4-Diamino-1.3.5-triazinyl-(6)]-aminophenylarsenoxyd*. Man setzt Chloreycyanurdiamid mit p-Aminophenylarsenoxyd in salzsauren wss. Rk.-Medium um u. wandelt das gebildete 2.4-Diamino-1.3.5-triazinaminophenylarsendichlorid mit Lauge in das entsprechende Oxyd um. Dieses stellt ein weißes Pulver dar, das sich in wss. Lsgg. von Alkalihydroxyden unter Salzbdg. klar auflöst. Es dient vor allem zur *Bekämpfung von Spirochäten u. Trypanosomen*. (Schwz. P. 254 164 vom 16/11. 1946, ausg. 1/12. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 245 837.**)

BRÖSAMLE. 4807

**Kärnbolaget Aktiebolag**, Stockholm, Schweden, (Erfinder: A. M. Jonströmer), *Erhöhung der Haltbarkeit von Aneurinlösungen für Injektionszwecke*. Man setzt diesen Lsgg., die auch andere Verbb. der Vitamin B-Gruppe enthalten können, reduzierende Stoffe zu, welche die Oxydationswrkg. des Aneurins kompensieren. Die Zusatzstoffe sollen das Redox-Potential auf höchstens +200 Millivolt gegenüber der H-Elektrode begrenzen. Als Zusatzstoffe sind geeignet: 1-Ascorbinsäure, d-Isoascorbinsäure, d-Araboascorbinsäure, d-Glycoascorbinsäure u. ihre Alkalisalze, 2,3-Diketo-l-gulonsäure u. ihre Alkalisalze, ferner Reducton, Reductinsäure, Cystein, oder die red. Form von Glutathion. (Schwed. P. 122 975 vom 28/3. 1946, ausg. 12/10. 1948.)

J. SCHMIDT. 4809

**Hoffmann-La Roche Inc.**, Nutley, übert. von: Leo A. Flexser, Elizabeth, und Walter G. Farkas, Palisades Park, N. J., V. St. A., *Herstellung von Riboflavin oder Vitamin B<sub>2</sub> durch Umsetzung einer Verb. der allg. Formel I, worin R ein Alkyl-, Polyoxyalkyl- oder Polyacyloxyalkylrest ist, mit Alloxan in Ggw. von Alloxantin u. eines Lösungsm., z. B. Alkohol. R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind H oder niedermol. Alkylreste. R ist z. B. der Ribityl-, Tetraacetylribityl-, wie Tetraacetylribitylrest. R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind z. B. Methylreste.*



Das Alloxan u. das Alloxantin werden in etwa äquimol. Mengen angewandt. Das Alloxantin wird dabei aus Alloxan durch Einw. von SnCl<sub>2</sub> gebildet. — 30,6 (g) 1.2-Dimethyl-4-d-ribitylamino-5-aminobenzol (0,1 Mol) werden in 300 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. suspendiert u. beim Kochen unter Rückfluß wird H<sub>2</sub>S durchgeleitet u. gleichzeitig werden 19,2 g Alloxan (0,12 Mol) in kleinen Mengen innerhalb 3 Stdn. zugegeben. Es wird noch 1½ Stdn. nachgekocht. Dabei entsteht das 6.7-Dimethyl-9-d-ribityl-isoalloxazin (Riboflavin). An Stelle von H<sub>2</sub>S kann auch mit dem Alloxan gleichzeitig SnCl<sub>2</sub> als Red.-Mittel zugegeben werden, um das notwendige Alloxantin zu bilden. (A. P. 2 456 395 vom 4/4. 1946, ausg. 14/12. 1948.)

M. F. MÜLLER. 4809

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Darstellung von 2-Amino-6-oxo-8-(oxymethyl)-pteridin*. Man läßt Dioxyaceton bei Ggw. von Hydrazin in schwach saurer Lsg. auf 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin einwirken. Die neue Verb. stellt ein mikrokrist., hellgelbes Pulver dar, das über 300° unter Zers. sintert. In W. u. den üblichen organ. Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Verwendung als Zwischenprod. für die Darst. der Folsäure. (Schwz. P. 250 660 vom 24/9. 1946, ausg. 2/8. 1948.)

BRÖSAMLE. 4809

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Folsäure*. Man setzt 2-Amino-6-oxo-8-(oxymethyl)-pteridin (I) mit SOCl<sub>2</sub> um u. kondensiert das Rk.-Prod. mit p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure. Die Kondensation wird zweckmäßig in fl. Medium unter Verwendung von Ameisensäure als Lösungsm. durchgeführt. I ist leicht zugänglich durch Kondensation von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin mit Dioxyaceton bei Ggw. von Hydrazin. (Schwz. P. 253 838 vom 10/3. 1947, ausg. 16/8. 1948.)

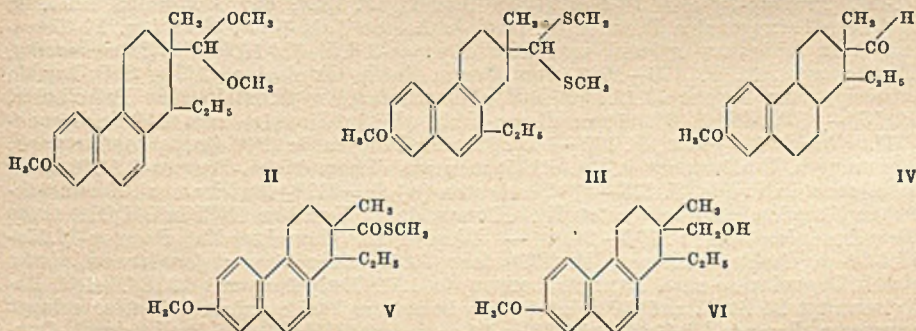
BRÖSAMLE. 4809

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von 2-[ω-Carboxybutyl]-3.4-[imidazolidon-(2')]-thiophan (I)*. Man stellt aus einem 2-[ω-Methoxybutyl]-thiophan-3.4-dicarbonsäureester über das Dihydrazid u. das Säureazid das 3.4-Diurethan her. Die alkoh. Lsg. des 3.4-Diurethans wird eingedampft (unter vermindertem Druck) u. der Rückstand in Bzl. gelöst. Aus der benzol. Lsg. trennt man durch Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule) eine mit Bzl. auswaschbare Fraktion ab u. führt eine mit CHCl<sub>3</sub> eluierbare Fraktion durch Erwärmen mit HBr in das Dihydrobromid des 2-[ω-Brombutyl]-3.4-diaminothiophans über. Dieses wird mit COCl<sub>2</sub> zu 3.4-[Imidazolidon-(2')]-2-[ω-brombutyl]-thiophan umgesetzt, das durch Behandeln mit KCN u. Verseifen des dabei entstandenen Prod. I liefert. Daraus durch Verestern (z. B. mit Diazo-

methan), chromatograph. Reinigung des Esters u. Verseifen des aus dem Eluat auskristallisierten Esters reines, krist. I. Die ster. einheitliche rac. Verb. ist in Ac. unlösl. in kaltem W. schwer, in A. u. Methanol leichter löslich. Aus W., Nadeln, F. 233—235°. Im biolog. Test zeigt I *Biotin*wirkg.; *Arzneimittel*. 1 Beispiel. (Schwz. P. 254 947 vom 2/2. 1945, ausg. 3/1. 1949.) ASMUS. 4809

Distillation Products, Inc., übert. von: Norris D. Embree und Noel H. Kuhrt, Rochester, N. Y., V. St. A., *Gewinnung eines Tocopherolkonzentrats* aus dem Schlamm, welcher beim Geruchslosmachen von Glyceridölen durch Ausblasen mit einem Trägergas erhalten wird. Beim Durchblasen wird das Tocopherol zusammen mit anderen organ. Substanzen mitgerissen u. als Schlamm abgetrennt. Dieser Schlamm wird in einem verflüssigten KW-stoffgas, wie Äthan, Propan, Propylen, Butan, Buten, Cyclopropan oder Cyclobutan, gelöst u. soweit erwärmt, daß sich zwei Fl.-Schichten bilden. Die fl. KW-stoff-Schicht enthält die Hauptmenge des Tocopherols. Beide Schichten werden voneinander getrennt u. das Tocopherol aus der KW-stoff-Schicht gewonnen. (A. P. 2 454 692 vom 31/5. 1946, ausg. 23/11. 1948.) M. F. MÜLLER. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (Erfinder: K. Miescher und J. Heer), *Herstellung von neuen Hydrophenanthrenderivaten*. Man red. Hydrophenanthren-2-carbonsäuren, die in 1- u. 2-Stellung KW-stoffreste enthalten, zu den entsprechenden Methanol- oder Methanolverb. u. wandelt diese gegebenenfalls in weitere funktionelle Deriv. um, z. B. Ester oder Äther. Die Verb. zeichnen sich durch hohe östrogene Wirksamkeit aus. — Z. B. wird *n-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* zunächst in das *Säurechlorid*, F. 143—144°, übergeführt u. dieses mit Pd-Tierkohle bei 90—100° in Xylol zu *n-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-methanal* (I), F. 92—97°, mit etwas *n-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-methanol* (VII), F. 56—60°, als Nebenprod. reduziert. Analog ist erhältlich *Iso-7-methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-methanol*, F. 105—107°. Aus I sind herstellbar II u. III. Aus *d-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthren-2-carbonsäure* erhält man analog *d-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthryl-(2)-methanol* (IV), F. 85—86°,  $[\alpha]_D^{23} + 104^\circ$ . Weiter genannt ist *7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-*



*phenanthryl-(2)-methanal*. I gibt mit Methylmercaptan in Pyridin *n-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-carbonsäureethylester* (V). I wird mit Pd zu *n-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-methanol*, F. 101—103° (VI), Acetat, F. 81,5—82,5°, reduziert. Weiter sind erwähnt: *Iso-7-methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(2)-methanol*, ölig, Acetat, F. 86 bis 87°, *d-7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthryl-(2)-methanol*, F. 71°,  $[\alpha]_D^{22} + 91^\circ$ , VII kann durch längeres Trocknen im Hochvakuum in VI umgewandelt werden. An Stelle der 7-Methoxyverb. können auch die entsprechenden 7-Propyloxy-, 7-Acetoxy-, 7-Benzoxy-, 7-Äthoxy- oder 7-Oxyverb. hergestellt werden; auch können in 1- u. 2-Stellung andere Alkyl- oder Arylgruppen vorhanden sein. (Schwed. P. 122518 vom 27/10. 1947, ausg. 31/8. 1948. Schwz. Priorr. 22/11. 1946 u. 29/8. 1947.) J. SCHMIDT. 4809

Ciba Ltd., *Gewinnung von 7-Oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*. 66 (Teile) 6-(6-Methoxy-1-naphthyl)-4-methyl-4-carbomethoxy-3-3-hexanon werden in 1500 80%ig.  $H_2SO_4$  von 0° bis zur vollständigen Lsg. verrührt, das Rk.-Gemisch auf Eis gegossen, mit Ae. extrahiert, das Extrakt bis zur Neutralität ausgewaschen u. der Ae. verdunstet, wobei als braunes Öl 21 *7-Methoxy-1-oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (I), F. 127—128° (aus A.) zurück-

bleiben. Beim Abkühlen der Mutterlauge krist. 8,4 *Epimer* von I aus, F. 152—153,5° (aus A.). Aus der restlichen Mutterlauge können durch chromatograph. Trennung die beiden isomeren 7-Methoxy-1-äthyliden-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrene, FF. 117—118° u. 134—145° gewonnen werden. (Diese kann man auch aus I durch 1½std. Jodierung in CHCl<sub>3</sub> auf dem W.-Bade erhalten.) 27 Teile eines Gemisches dieser beiden Isomeren geben mit 53 KOH, 15 W. u. 15 A. bei 170 ein Gemisch der K-Salze der beiden isomeren Säuren. Ansäuern u. fraktionierte Kristallisation gibt die beiden 2-Carboxyderiv., FF. 180—181° u. 201—202°. 15 Teile eines Gemisches hiervon werden in 700 W. u. 20 NaOH gelöst u. in Ggw. von 20 Ni bei 50° hydriert, bis die berechnete Menge H<sub>2</sub> absorbiert ist, die Lsg. angesäuert u. der Nd. aus Aceton umkrist., wobei man 12,7 des physiolog. aktiven 7-Methoxy-1-äthyl-2-methyl-2-carboxyl-2.3.4-tetrahydrophenanthrens, F. 224—226°, u. 1,3 Teile der isomeren Säure, F. 191 bis 193° erhält. 8,6 Teile der letzteren werden mit 32 KOH u. 80 Methanol im Autoklaven 7 Stdn. auf 210° erhitzt, das Rk.-Gemisch auf Eis gegossen u. mit Ae. extrahiert. Verdampfung des Ae. gibt 8 Teile 7-Oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 204—205°. (E. P. 607134, ausg. 26/8. 1948.)

KALIX. 4809

Jacob Rosin, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Progesteron*. Man läßt auf das Dibromid des Cholesterins oder eines anderen ähnlichen Sterins wie Sitosterin u. Stigmasterin Chromylchloriddämpfe bei Raumtemp. einwirken, es bildet sich eine bisher nicht bekannte Anlagerungsverb. von CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an das Dibromid, das ohne Wärmezufuhr mit viel W. oder Eisessig zers. wird. Anschließend wird in üblicher Weise, z. B. mit Zn-Staub entbromt u. dann gereinigt. Aus 1000 g Cholesterindibromid wurde so 1 g Progesteron gewonnen; nach einer etwas abgeänderten Ausführungsweise wurden 3 g erhalten. 2 Beispiele. (Schwz. P. 252650 vom 1/12. 1944, ausg. 16/10. 1948. A. Priorr. 13/8. 1943 u. 18/4. 1944.) E. PETERSEN. 4809

Tadeus Reichstein, Basel, Schweiz, *Herstellung von Verbindungen der Nebennierenrinden-Hormonreihe*. Durch Hydrieren von Pregnan-3.11.20-trion (F. 154—156°) in Eisessig bei Ggw. von Pt oder Pd bis zur Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub>, Aufarbeiten nach üblichen Methoden u. chromatograph. Reinigung, erhält man nach Umkristallisieren aus A.-Ae. Pregnan-3-β-ol-11.10-dion (I) in Nadeln, F. 152°; das Monoacetat krist. in farblosen, hexagonalen Prismen, F. 169°, in Aceton [α]<sub>D</sub> + 89°. Aus I u. Pb-Tetraacetat in Essigsäure gelangt man zum Pregnan-3.β.21-diol-11.20-dion-21-monoacetat, Platten aus Ae., F. 176—178°, von diesem durch Oxydation (2%ig. CrO<sub>2</sub>-Lsg. in Eisessig) zum Pregnan-3.11.20-trion-21-ol-acetat, farblose Kristalle aus Petroläther, F. 153—155°, durch Bromieren dieser Verb. (Br in Eisessig) zum 4-Brompregnan-3.11.20-trion-21-ol-acetat, F. 180—185°. Durch Kochen in Pyridin, chromatograph. Trennung u. Umlösen aus A.-Ae. erhält man aus diesem das Δ<sub>4</sub>-Pregnen-3.11.20-trion-21-ol-acetat in Nadeln, F. 175—178°, in Aceton [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = 211° ± 3°; ident. mit dem natürlichen Dehydrocorticosteronacetat (II). Hieraus durch Verseifen (HCl in CH<sub>3</sub>OH) freies Dehydrocorticosteron, F. 174—180°. — Werden 25 (Gewichtsteile) Pregnan-3β.11α-diol-20-on, farblose Körner, F. 255° (aus 3β.11α-Dioxybisorcholansäuremethylester durch Degradation nach BARBIER-LOGNIN) in 1200 Essigsäure mit 12 H<sub>2</sub>O u. 60 Pb-Tetraacetat 24 Stdn. auf 60° erhitzt u. in bekannter Weise aufgearbeitet, so gelangt man zum Pregnan-3β.11α.21-triol-20-on-21-monoacetat (III), öliges Prod., durch Oxydation dieser Verb. mittels Al-Phenolat in Aceton u. chromatograph. Trennung zum Pregnan-11α.21-diol-3.20-dion-21-monoacetat, Nadeln aus Ae., F. 159°, in Aceton [α]<sub>D</sub> + 128°, von diesem durch Bromieren u. Kochen in Pyridin zum Corticosteronacetat (F. 157—159°), durch Verseifen zum freien Corticosteron. — Wird III mit CrO<sub>3</sub> oxydiert, erhält man Pregnan-3.11.20-trion-21-ol-acetat, aus PAe. Nadeln, F. 153—155°, hieraus durch Bromieren u. Kochen mit Pb in Pyridin II. — Aus Δ<sub>11</sub>-21-Dicarboxypregnen-3-ol-20-on (aus Δ<sub>11</sub>-3-Acetoxyetiocolansäure, Na-Malonester u. Alkalihydroxyd) erhält man in ähnlicher Weise 11-Anhydrocorticosteronacetat. (A. P. 2 440 874 vom 27/7. 1943, ausg. 4/5. 1948. Schwz. Prior. 7/10. 1942.) GANZLIN. 4809

A. Lespagnol, *Aspects de la chimie des médicaments*. Liège: Desoer; Paris: Masson et Cle. 1948. (206 S.) 400 frs.

T. I. Williams, *De l'opium à la pénicilline. Les plantes qui guérissent*. Traduit de l'anglais par J. Le Pas. Paris: Eyrolles; Liège: Desoer. 1948. (160 S. m. 12 Taf.) fr. 280,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

B. Derjagin und G. Wlassenko, *Strömungsmethode bei ultramikroskopischen Messungen der Teilchenkonzentrationen in Aerosolen und anderen dispersen Systemen*. Be-



schreibung eines Geräts, in dem die disperse Fl. in dem Augenblick, wenn sie durch einen Lichtkegel hindurchströmt, ultramkr. beobachtet wird. Fehlerquellen, Empfindlichkeit u. Reproduzierbarkeit des Geräts bzw. der Messungen werden behandelt. Vorzüge: Zeitersparnis ( $1/100$  gegenüber anderen Methoden) u. Vermeidung von Fehlern, die durch Sedimentation u. Brownsche Bewegung entstehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 155—58. 11/11. 1948. Inst. für Physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Oberflächenkräfte.)

KIRSCHSTEIN. 5048

F. C. Steward, W. Stepka und John F. Thompson, *Ein Gerät für die Verteilungs-chromatographie auf Filtrierpapier*. Die zum Einhängen der Filtrierpapierstreifen in die Entwicklerlsgg. (wss. Phenol, Kollidin-Lutidin) dienenden Tröge bestehen aus Blechrinnen von V-förmigem Querschnitt, die an den Enden mit Dreiecksflächen verschweißt u. mit einem widerstandsfähigen Email überzogen sind; zur Führung des Papiers dienen Glasstäbe. (Science [New York] 107. 451—52. 30/4. 1948. Rochester, Univ.)

HENTSCHEL. 5062

Richard H. Wiloy und Patrick H. Hobson, *Bestimmung des Brechungsindex von Polymeren*. Überblick über die Benutzung des ABBE-Refraktometers zur Best. der Brechungsindices an opakem u. transparentem Polymeron. — 45 Literaturangaben. (Analyt. Chem. 20. 520—23. Juni 1948. Chapel Hill, N. C., Univ.) FREYTAG. 5063

H. Kaiser und G. Hansen, *Näherungsformeln für die Auflösung und die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Spaltbreite*. Entw. von Formeln zur Berechnung der Abhängigkeit der Auflsg. ( $A/A_0$ ) u. der Bestrahlungsstärke ( $E/E_\infty$ ) von der Spaltbreite. Die Formeln geben mit einem Fehler von weniger als 5% die von SEUSTER (Astrophysic. J. 21. [1905.] 197) durch Integration der FRAUNHOFERSchen Beugungsfunktion über die Breite des Spaltbildes errechneten Werte. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 433—35. Sept. 1948.)

FREE. 5063

G. Hansen, *Baugrundsätze für Prismenspektrographen*. Entw. der wissenschaftlichen u. angewandten Spektroskopie zwischen 1920 u. 1942. Nach Erklärung der Begriffe Leistung u. Dispersion werden homogene Spektrographen der Firmen BAUSCH u. LOMB, Rochester (USA), HILGER u. WATTS, London, u. CARL ZEISS, Jena, die halb- oder vollautomat. sind, beschrieben. Vielprismenapp. großer Leistung erfordern verschied. Einstellung bei verschied. Wellenlängen. Erläuterung des Mechanismus dieser gleichzeitigen Drehung an Hand neuerer Konstruktionen der ZEISS-Werke. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 397—411. Sept. 1948. Oberkochen, Zeiss-Opton.)

FREE. 5063

W. F. Meggers, *Grundlagen und Grundgesetze der spektrochemischen Analyse*. Überblick über die Entw. der Spektroskopie u. ihrer Arbeitsmethoden u. ihre Anwendung auf die spektrochem. Analyse. Die Analyse stützt sich im wesentlichen auf folgende 5 Grundgesetze: 1. Atomspektren werden durch therm. Zusammenstoß von Atomen oder Ionen, durch unelast. Zusammenstöße mit Elektronen u. durch Absorption von Strahlung hervorgerufen. 2. Jedes chem. Element ist durch so viele verschied. Spektren charakterisiert, wie es Elektronen besitzt, u. die Term-Multiplizitäten sind dementsprechend gerad- oder ungeradzahlig. 3. Die Wellenlänge ( $\lambda$ ) der Atomspektren kann prakt. als konstant gelten. 4. Unter gegebenen Bedingungen sind die relativen Intensitäten der Linien eines bestimmten Spektr. Naturkonstanten. 5. Neben  $\lambda$  (oder  $1/\lambda$ ) u. Intensität ist jede Linie durch charakterist. Anregungspotentiale der Atome oder Ionen gekennzeichnet. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 5—17. 1948. Washington, Nat. Bureau of Standards.)

FREE. 5063

H. Kaiser und W. Rollwagen, *Schlüssel zur Klassifikation der in den Spectrochimica Acta referierten Arbeiten*. Vorschläge für eine Klassifikation durch Unterteilung des Gesamtgebietes in Obergruppe u. Spektralgebiet u. 6 Unterabteilungen, in denen durch Buchstaben u. Ziffern eine weitere Unterteilung nach einem erläuternden Schema erfolgt (Beispiele). (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 105—13. 1948.)

FREE. 5063

D. M. Smith, *Fortschritte in der analytischen Anwendung der Emissions-Spektrographie in Großbritannien 1945—46*. Rückblick auf Veröffentlichungen brit. Forschungs- u. Diskussionsgemeinschaften u. Aufzählung von Arbeiten über Emissions-Spektrographie. Es werden im einzelnen behandelt: 1. Al, Cu, Pb, Mg, Pt, Zn u. deren Legierungen. 2. Verf.-Technik (Photographie, direkte Vergleichsmethoden, Beeinflussung durch Legierungsbestandteile u. Fremdelemente, metallurg. Vorbehandlung, Statistik über die Reproduzierbarkeit, App.). 3. Fe u. Stahl. 4. Lichtquellen (Funken, Bogen). 5. Agrikulturchemie (Boden, Pflanzen). 6. Reinstanzen u. seltene Erden. — 41 Literaturangaben. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 89—104. 1948.)

FREE. 5063

D. N. Iwanow, *Erhöhung der Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Elementen in der Flamme*. Zur Erhöhung der spektralen Empfindlichkeit beim qualitativen Nachw.

von Elementen in der Flamme (Acetylen-Luft) wird vom Vf. vorgeschlagen, längs der Flamme einen Hochspannungsbogen mit Wechselstrom zu überlagern. Die Spannung an den Elektroden hängt von der Konz. der Lsg. u. der Art der in die Flamme eingeführten Elemente ab; in der reinen Flamme beträgt die Spannung 25–28 kV u. fällt bei der Einführung von Elementen mit niedriger Ionisationsspannung bis auf 3–5 kV. Die Intensität der Spektrallinien steigt beim Einschalten des Bogens an, u. zwar für verschied. Elemente verschieden stark; mit ansteigender Stromstärke wächst auch die Intensität. Die Wrkg. beruht auf der Temp.-Erhöhung der Flamme durch den Bogen, die zur Vergrößerung der Menge von freien Atomen, zur Erhöhung des Dissoziationsgrades der chem. Verbb. in der Flamme u. zum Anstieg des Anteils an angeregten Atomen u. somit zur Intensitätserhöhung der Spektrallinien führt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1136–38. Sept. 1948. Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER. 5063

M. Vacher, *Vorläufige Ergebnisse einiger Untersuchungen mit dem Ziel, die Empfindlichkeit bei Mikro-Spektraluntersuchungen in der Biochemie zu erhöhen*. Es wurden App. entwickelt, um die Empfindlichkeit bei Mikrounterss. mittels der Absorptionsspektren, RAMAN-Spektren u. Fluoreszenz-Spektren zu erhöhen. Zur Anwendung gelangten Küvetten mit einem Durchmesser von 0,5 mm u. einer Länge von 100 mm. Entsprechend diesen geringen Dimensionen wurde auch die gesamte Optik der Spektrographen konstruiert. Bei der Absorptionsanalyse wurde an Stelle des Spaltes eine Zylinderlinse verwandt. Photometr. verwertbare Absorptions-Spektren konnten in 20–30 sec erhalten werden. Mit ähnlich dimensionierten Küvetten, die nur 0,04 mm<sup>3</sup> Substanz benötigten, u. einer eigenen Optik konnten RAMAN-Spektren in 10 Stdn. erzielt werden. Dieselbe Anordnung kann auch zur Messung von Fluoreszenz-Spektren benutzt werden. Nachw.-Empfindlichkeit für Fluorescein 10<sup>-11</sup> g. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 664–70. Dez. 1948. Paris, Min. de guerre, Labor. de Phys.) GOUBEAU. 5063

C. La Lau, *Die analytische Anwendung der Ultrarot-Spektralphotometrie*. Übersicht über die instrumentelle Seite der modernen Ultrarot-Spektroskopie u. über ihre Anwendung auf analyt. Probleme. Das BECKMANN-Spektral-Photometer u. der Ultrarot-Gas-Analysator (PFUND-App.) für industrielle Zwecke werden genau beschrieben. Außer zur Identifizierung von unbekanntem Substanzen, von funktionellen Gruppen u. von Isomeren sind durch Ultrarot-Absorptionsmessungen genau quantitative Analysen auch von Mehr-Komponenten-Systemen möglich; die hierbei üblichen Auswert-Verff. werden kurz geschildert. Die Ultrarotmeth. wird mit der UV-Spektralphotometrie verglichen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 734–43. Dez. 1948. Amsterdam, N. V. de Bataafsche Petroleum-Mij., Res. Labor.) A. REUTER. 5063

Jean Lecomte, *Die analytische Anwendung der Ultrarot-Spektren von Pulvern auf anorganische und kristallwasserhaltige Substanzen*. Es werden kurz die Arbeitsweise zur Erzielung von Ultrarot-Absorptions-Spektren von Kristallpulvern u. ihre Vor- u. Nachteile besprochen. An damit erzielten Ergebnissen werden erwähnt die Identifizierung bestimmter Atomgruppen, vor allem von Säure-Anionen, Unterss. von Komplexsalzen, Best. von Molekülstrukturen, bes. von Gruppierungen XO<sub>3</sub>, Prüfung von OH-Gruppen u. H<sub>2</sub>O in Moll. u. schließlich Unterss. des Polymerisationsgrades. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 727–33. Dez. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de recherche phys.) GOUBEAU. 5063

Leopold Fink, *Photographische Photometrie. Übersicht und Schrifttum*. Die Abweichung von der nichtlinearen Beziehung zwischen Beleuchtungsstärke u. photochem. Umsetzungen in lichtempfindlichen Schichten konnte jetzt gesetzmäßig so weit erfaßt werden, daß eine weitgehende Verwendung der letzteren in der Photometrie möglich ist. Die für das Verf. in Frage kommenden photograph. Vorgänge werden beschrieben u. die Grundbegriffe definiert. — 116 Literaturzitate. (Arch. techn. Mess. 1948. T 49. April.) KALIX. 5064

D. J. Coumou, *Colorimetrische und photometrische Absorptionsanalyse*. Übersicht über die colorimet. u. photometr. Absorptionsanalyse u. Erläuterung der Grundlagen für die Meßmethoden sowie der Konstruktionsfragen verschied. Instrumente. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 693–711. Dez. 1948. Amsterdam, N. V. de Bataafsche Petroleum-Mij.) HELMS. 5065

A. K. Babko, *Einfluß fremder Ionen auf die colorimetrische Bestimmung der Metalle*. Gegenstand der Betrachtung sind die chem. Verff., die zur Aufhebung des störenden Einfl. fremder Ionen auf die colorimet. Best. dienen. Der häufigste Fall — eine

gleichfalls gefärbte Komplexverb. mit dem störenden Kation — verbietet die Anwendung eines größeren Überschusses an komplexbildendem Reagens; hier helfen oft die Änderung des  $pH$ , Zusatz eines Ions mit Pufferwrkg., maskierende Reagentien u. solche zur Valenzänderung des störenden Ions. Bildet das störende Ion eine farblose Komplexverb. mit dem Reagens, so hilft ein Reagensüberschuß. Bei störender Eigenfärbung des Ions sind physikal. Trennungsverff. zu empfehlen (Auswahl eines bestimmten Spektralbereichs für die Extinktionsmessung) oder chem. Extraktion des störenden Ions. Für störende Anionen werden Verff. zu ihrer Beseitigung empfohlen. Für die angegebenen Fälle werden Beispiele gegeben u. rechner. die günstigsten Bedingungen ermittelt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1028—37. Sept. 1948.)  
v. WILPERT. 5065

J. C. Geertsma und F. A. Hutchinson, *Acidimetrie in Gegenwart von Eisen*. In Ggw. von Fe(III)-Ionen wird zweckmäßig durch Zugabe von KJ-Lsg. u. Na-Thiosulfat red. u. mit einem Mischindicator aus Bromkresolgrün u. Methylrot (im Verhältnis 3:1 der 0,1%ig. alkohol. Lsgg.) titriert. (South African ind. Chemist 2. 238. Dez. 1948. Johannesburg.)  
HENTSCHEL. 5066

P. N. Kowalenko, *Ein automatisches Gerät zur kombinierten elektrochemischen Analyse mit Kontrolle der geringsten Stromstärke*. Das vorgeschlagene Gerät beruht auf der automat. Anzeige des Minimumstromes nach erfolgter elektrolyt. Ausscheidung (Schaltschema, Frontal- u. Innenansicht). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 938—41. Aug. 1948. Rostow, Staatl. Univ.)  
AMBERGER. 5066

H. von Genderen, *Ein Rührapparat für elektrometrische Titrations in kleinen Flüssigkeitsmengen*. Die Titration kleiner Mengen Fl. (2—100 cm<sup>3</sup>) erfolgt im Bechere- oder Wägegias, das auf einer hölzernen Riemenscheibe (9 cm Ø), die durch Elektromotor angetrieben wird (2—3 U/Sek.), zentral aufgekittet ist, wobei die fest angeordnete Kalomelektrode als Rührer dient. Riemenscheibe oder Elektrode (samt Mikrobürette) sind in der Höhe verstellbar. Hierdurch wird die Entnahme kleinster Flüssigkeitsmengen aus der Bürette ermöglicht, da die Ausflußöffnung der Bürette mit der Oberfläche der Fl. in Berührung gebracht werden kann. Elektrode u. Haltestativ müssen geerdet werden. (Chem. Weekbl. 44. 577—78. 9/10. 1948.)  
FREE. 5066

E. D. Harris und A. J. Lindsey, *Schwingelektroden für die Polarographie*. Eine unter konstanter Frequenz von 100 Perioden/sec schwingende Mikroelektrode aus Pt gibt bei einer über ihre Abmessungen weit hinausgehenden Amplitude reproduzierbarere glattere polarograph. Kurven als die Hg-Tropfkathode. (Nature [London] 162. 413. 11/9. 1948. London, Sir John Cass Techn. Inst.)  
HENTSCHEL. 5066

Clarke E. Briker und N. H. Furman, *Kombinierte Quecksilbertropfelektroden*. Verwendung mehrerer parallel geschalteter Tropfcapillaren liefert unregelmäßige polarograph. Kurven, aus denen man keine genaue Höhendifferenz entnehmen kann. (Analytic. Chem. 20. 1123. Nov. 1948. Princeton, N. J., Univ.)  
HENTSCHEL. 5066

F. L. English, *Polarographie. Einige die Tropfdauer beeinflussende Faktoren*. Aus der Gleichung von LKović läßt sich entnehmen, daß zur Erzielung einer Genauigkeit von 1% die Änderung in der Tropfdauer des einzelnen Hg-Tropfens 6,2% nicht überschreiten darf. In einer Reihe von Verss. wird der Einfl. von Erschütterungen geprüft sowie von vagabundierenden Strömen durch die elektr. Thermostatbeheizung; ferner ein Einfl. der angelegten Spannung, des Reinheitsgrades des Hg (wobei auch Amalgam von Zn, Sn, Cu, Ag, Au berücksichtigt werden) sowie der Ausflußspitze, der Stromstärke, der Anwesenheit capillaraktiver Stoffe (Alter der Gelatinelsg.) u. schließlich des Hilfselektrolyten. Wenn der Einfl. der genannten Faktoren im einzelnen auch gering ist, so empfiehlt sich für genaue Berechnungen mittels der LKović-Gleichung, dieselben möglichst konstant zu halten. (Analytic. Chem. 20. 889—91. Okt. 1948. Deepwater Point, N. J., E. I. du Pont de Nemours & Co.)  
HENTSCHEL. 5066

R. M. Lowe, *Bemerkungen über weniger gebräuchliche Indicatoren*. Besprechung der Redox- u. Adsorptionsindicatoren. Eine Titration von Cl<sup>-</sup> mit Fluorescein ist auch in Ggw. von Ba<sup>++</sup> möglich, wenn man der Fl. etwas Stärkelsg. hinzufügt. (South African ind. Chemist 2. 47—48. März 1948.)  
HENTSCHEL. 5068

H. Holtr, *Der Cartesianische Taucher*. Die Anwendung des Cartesian. Tauchers als Mikrogerät zur Messung von Gasrkk. wird beschrieben u. an Hand von Anwendungsbeispielen erläutert. Im einzelnen wird das Gerät benutzt zur Best. der Atmung einer Amöbe, der Geschwindigkeit der Diffusion von CO<sub>2</sub> durch Säulen von Paraffinöl u. andere Fl., zur Best. von Aneurin u. Cocarboxylase u. von Tetrathional. Der Taucher erreicht in der techn. am besten durchgearbeiteten Form eine Meßgenauigkeit von

$10^{-3} \mu\text{l}$ , als Capillartaucher eine Meßgenauigkeit von  $10^{-5} \mu\text{l}$ . Seine Handhabung ist so einfach, daß er sich zur Ausführung von Reihenverss. eignet. (Mikrochem. 33. 368—84. 21/4. 1948. Kopenhagen, Carlsberg-Labor.) WESLY. 5086

### a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

**Je. I. Nikitina**, *Colorimetrische Bestimmung kleiner Antimonmengen im Kupfer und in Zinnbronzen*. Zur Best. von kleinen Sb-Mengen in Cu u. Sn-Bronzen wird die Meth. der direkten Colorimetrierung des gelben  $\text{K}_2\text{SbJ}_4$ -Komplexes in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von Ascorbinsäure zur Stabilisierung des Komplexes benutzt; die Ascorbinsäure verhindert außerdem die Bldg. von freiem J u. wirkt als Puffer gegen die Spuren oxydierend wirkender Verunreinigungen. Analyse von reinem Cu: 1 oder 2 g Cu werden in  $\text{HNO}_3$  (1,4) gelöst, auf kleines Vol. eingedampft, auf  $30 \text{ cm}^3$  mit W. verd.,  $2 \text{ cm}^3$  10%ig.  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. u. 20 Tropfen 4%ig.  $\text{KMnO}_4$  zugesetzt, mit Glas zugedeckt u. 20—30 Min. gekocht. Der Nd. wird filtriert, gut gewaschen, vom Filter mit heißer HCl u. einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst, das Filter gut gewaschen, die Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, bis zur Hälfte eingedampft, mit  $\text{NH}_3$  bis zum Überschuß versetzt, noch 10 Tropfen Permanganat zugegeben u. 20 Min. gekocht. Der Nd. wird wieder filtriert, mit heißem  $\text{NH}_3$ -haltigem W. gut gewaschen, in HCl u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst, mit  $5 \text{ cm}^3$  16%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt u. zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit  $5 \text{ cm}^3$  16%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen,  $5 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  zugegeben u. bis zur  $\text{SO}_3$ -Entw. eingedampft; die Lsg. muß farblos werden, sonst die  $\text{HNO}_3$ -Behandlung wiederholen. Die Lsg. wird darauf in einen Colorimeterzylinder gebracht u. mit 16%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgespült; das Vol. soll 15—20  $\text{cm}^3$  betragen; zur Lsg. werden 4—5  $\text{cm}^3$  KJ-Lsg., die Ascorbinsäure enthält, zugegeben u. so colorimetriert, daß in einen 2. Zylinder 16%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 4—5  $\text{cm}^3$  KJ-Lsg. + Ascorbinsäure eingefüllt werden u. darauf aus einer Mikrobürette so lange eine Standard-Sb-Lsg. zugesetzt wird, bis die Färbungen gleich stark werden. Die Färbung ist 24 Stdn. beständig. — Bei der Bronzenanalyse wird etwas anders verfahren. 0,1 g Bronze werden in  $5 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1,4) gelöst, mit W. auf  $30 \text{ cm}^3$  verd., 30 Min. erhitzt, durch doppeltes Filter filtriert, mit 1%ig.  $\text{HNO}_3$  gewaschen, dann viermal mit kaltem W.,  $\text{NH}_3$  u. wieder mit W.; der Nd. wird mit HCl u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vom Filter gelöst, die Lsg. mit  $5 \text{ cm}^3$  16%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt u. bis zur  $\text{SO}_3$ -Entw. eingedampft; weiter wird wie oben verfahren. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 933—35. Aug. 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) v. FÜNER. G 266

**S. Ss. Muchina**, *Bestimmung von Indium in bleihaltigen Lagern*. In kann polarograph. nach einer Grundfarbe von 0,1n Lsgg. der Chloride von K, Na, Zn, von  $\text{LiNO}_3$  u. Ammoniumacetat bestimmt werden. Ausarbeitung einer Analyse, bei der In polarograph. mit einer 0,1n Lsg. von Ammoniumacetat bei pH 3,9—4,2 mit einer Genauigkeit von 3—5% ermittelt wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 354. März 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) HOCHSTEIN. G 296

**John J. Furey und Thos. R. Cunningham**, *Analyse einfacher und komplexer Wolframcarbide*. Die Analyse von Wolframcarbiden, die Mo, Co, Ni, Nb, Ta, Ti, Cr, Fe, Si, Mn u. C enthalten, ist außerordentlich zeitraubend u. schwierig. Nach der von den Vff. empfohlenen Meth. lassen sich sämtliche Bestimmungen binnen  $2\frac{1}{2}$  Tagen durchführen. Die Probe wird durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder durch Lösen in HF u.  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen. W fällt man mit Cinchonin oder Cinchonin-Antipyrin u.  $\alpha$ -Benzoinoxim. Nb, Ta, Ti u. Fe trennt man von W u. Mo durch Ausfällung mit NaOH u. Ammoniak. Nb u. Ta werden von Fe u. der Hauptmenge von Ti durch Hydrolyse abgetrennt. Nb u. Ta fällt man mit Kupferron, ebenso Ti nach der Trennung vom Fe mittels  $\text{H}_2\text{S}$ ; Co u. Ni bestimmt man nach Trennung von störenden Elementen mit KOH elektrometrisch. Cr ermittelt man nach der Ammoniumpersulfatmeth. nach Abtrennung von W u. Mo mit Ammoniak, Mn colorimetr. mit  $\text{KJ}\text{O}_4$  nach Entfernung des darin enthaltenen KOH u. Hydrolyse. Durch die  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Schmelze, der eine Behandlung mit Perchlorsäure u. Reinigung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  folgt, bestimmt man Si, während C durch Verbrennung in  $\text{O}_2$  ermittelt wird. (Analyt. Chem. 20. 563—570. Juni 1948. Niagara Falls, N. Y., Electro Metallurgical Co.) FREYTAG. G 337

**W. T. Braga**, *Die Bestimmung der Gase im flüssigen Stahl während des Schmelzverlaufs*. Beschreibung von drei Varianten einer Entnahmeverf. von fl. Stahl unmittelbar aus dem Stahlbad. Die Verwendung dieses Schnellverf. zur Best. des Gasgeh. während des Schmelzverlaufes klärt den Verlauf der Schmelze u. eröffnet neue Möglichkeiten für die Schmelzführung. Das Verf. ist auch eine Kontrolle für die Sättigung des Stahles mit  $\text{H}_2$ . Die Vorr. arbeitet mit der Schaffung eines Vakuums in der Entnahmeverf., wodurch diese mit fl. Stahl gefüllt wird. Sie ist auch zur Best. von  $\text{O}_2$

im Stahl geeignet. Die Analysendauer für die Best. von  $O_2$  beträgt 10 Min., die von  $O_2$ ,  $N_2$  u.  $H_2$  ca. 20 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1052 bis 1057. Sept. 1948. Magnitogorsk, Berg-Metallurg. Inst.) HOCHSTEIN. G 354

N. F. Loewe und Ss. Ss. Ssandomirskaja, *Das photocolorimetrische Analysenverfahren für nichtmetallische Einschlüsse in unlegierten Stählen*. Es werden photocolorimetr. Verff. zur Analyse von nichtmetall. Einschlüssen der Verbb. von Fe, Mn, Al, Cr u.  $SiO_2$  in Stählen ausgearbeitet. Die angewendeten Verff. besitzen eine hohe Bestimmungsgenauigkeit, lassen sich schnell ausführen u. ermöglichen es, die Konzentrationsgrenzen der zu bestimmenden Lsgg. zu erweitern. Die photocolorimetr. Rkk. sind so gewählt, daß alle im nichtmetall. Rückstand enthaltenen oxyd. u. sulfid. Verbb. unmittelbar aus der im Analysengang gewonnenen Fraktion bestimmt werden können. In unlegierten Stählen u. im Armcö-Eisen können mit den entwickelten Verff. alle Arten der oxyd. u. sulfid. Einschlüsse bestimmt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1043—51. Sept. 1948. Ukrain. Metall-Inst.) HOCHSTEIN. G 354

A. G. Bogdantschenko, *Beschleunigung der Roheisen-Analysen im Hochofenprozeß*. Es wurde festgestellt, daß die chem. Zus. des Roheisens im Laufe eines Abstichs des Hochofens gleich bleibt, u. es wurde eine Übereinstimmung der chem. Zus. von aus einem Abstich nach verschied. Entnahmeverff. entnommenen Roheisen nachgewiesen. Die größte Homogenität der Roheisenproben ergab sich bei einem Verff., bei dem das aus einem Schöpflöffel auf einen horizontal gehaltenen reinen Spaten gegossene Roheisen sich dort zerteilt u. als 2—3 mm starke Schicht überläuft. Der Spaten mit einer zurückbleibenden dünnen Schicht Roheisen wird in kaltes W. eingetaucht u. getrocknet. Die dünne Roheisenschicht wird als Probe einer Schnellanalyse unterworfen. Es wird gezeigt, daß diese Probenentnahme an Stelle der bisher üblichen mit Abguß von drei Massen verwendet werden kann, wodurch innerhalb von 30 Min. eine Analyse angefertigt werden kann. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1064—69. Spt. 1948. Tscheljabinsk, Metallurg. Fabrik.) HOCHSTEIN. G 354

Je. Ja. Schmulewitsch, *Halbmikrochemisches Verfahren zur Bestimmung von Phosphor im Gußeisen*. Die Unterschiede der vorgeschlagenen Meth. gegenüber dem n. alkalimetr. Verff. bestehen 1. in der Verringerung der Roheisen-Einwaage von 2 auf 0,2 g, 2. in der Verkürzung der Anzahl der Einzeloperationen u. 3. im Ersatz des n. Filterpapiers durch rauhe u. billigere Sorten u. durch Verwendung von Filterpapierbrei. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 353. März 1948. Tschernocholunitzk, Hüttenwerk.) HOCHSTEIN. G 354

M. N. Nikitenko, *Über die thermoelektrische Methode der Analyse von Kohlenstoffstählen auf Silicium*. Abänderung des Verff. nach KORSII durch Temp.-Messung der Heißelektrode mit Hg-Thermometer auf 200—250° u. durch Messung der thermoelektromotor. Kraft der Stahlproben in bezug auf Al. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 365—67. März 1948. Makejewka, Kirow-Hüttenwerk.) HOCHSTEIN. G 354

G. P. Preobraschenskaja, *Siliciumbestimmung im siliciumhaltigen Federstahl mit Hilfe des Steeloskopes*. Zur schnellen Ermittlung des Si-Geh. beim Schmelzen u. Verarbeiten von Si-haltigem Federstahl wird das Steeloskop verwendet unter Benutzung der Spektrallinie  $Si\ 3905,5\ \text{Å}$  u. der naheliegenden Fe-Linien. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 759. Juni 1948. Tschussow, Hüttenwerk.) HOCHSTEIN. G 354

M. W. Babajew, *Bestimmung von Silicium in Ferrosilicium auf Grund des spezifischen Volumens*. In niedrig gekohlten Fe-Si-Legierungen mit einem C-Geh. bis 1% kann Si genügend genau nach dem spezif. Vol. bestimmt werden. Bei einem C-Geh. über 1% wird das spezif. Vol. der Legierung scharf verändert u. ist dem prozentualen C-Geh. nicht mehr proportional. Das spezif. Vol. des C in der Legierung ist 2,7fach größer als das des Si-Volumens. Wiedergabe von Kurvenscharen, aus denen die Abhängigkeit des spezif. Vol. u. des Ferrosiliciums von seinem Si- u. C-Geh. zu entnehmen ist. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 661—68. Juni 1948. Tscheljabinsk, Fabrik für Eisenlegierungen.) HOCHSTEIN. G 354

B. A. Generosow, *Halbmikrochemische Methode der Nickelbestimmung in legierten Stählen*. Ausarbeitung einer mikrochem. Variante der volumetr. cyanometr. Meth. der Ni-Bestimmung. Angabe der günstigsten Bedingungen für die Analysenausführung in bezug auf die Lsg. der Einwaage, die Art der hierzu verwendeten Säure, die Reihenfolge der vorbereitenden Operationen, die vorangehende Titrierung, die Neutralisierungsmeth. usw. Die Best. ist in kürzerer Zeit als die makrochem. Meth. ausführbar. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 269—72. März 1948. Zentrales Wiss. Forschungsinst. für Schwarzmetallurgie.) HOCHSTEIN. G 354

A. G. Stromberg, R. W. Ditjatkowskaja und N. W. Milowanowa, *Polarographische Bestimmung von Kupfer und Nickel im Stahl*. Mittels der polarograph. Meth. wurde die Adsorption von Cu u. Ni durch den Eisenhydroxyd-Nd. in Abhängigkeit von der Konz. des Ammoniaks, des Ammoniumsalses, des Cu u. Ni sowie auch von der Menge des Eisenhydroxyd-Nd. untersucht. Es wurden die günstigsten Bedingungen festgestellt in bezug auf die Konz. des Ammoniaks u. des Ammoniumsalses, die das Fehlen einer Cu- u. Ni-Adsorption durch den Eisenhydroxyd-Nd. gewährleisten, u. auf Grund hiervon wurde ein Best.-Verf. dieser Metalle für Stahl ausgearbeitet. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß das neue Verf. den Anforderungen an Einfachheit, Schnelligkeit, Genauigkeit u. Zuverlässigkeit entspricht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 919—25. Aug. 1948. Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Ural-Fabrik für Maschinenbau.) HOCHSTEIN. G 354

W. G. Gorjuschina und T. W. Tscherkaschina, *Schnellanalyseverfahren für Wolfram- und Molybdän-Legierungen*. Für die Best. von W u. Mo in Legierungen, bes. in Ferrolegierung wird das von Gussew für die Best. von W allein in Ferrowolfram vorgeschlagene Verf. angewendet, das in der Behandlung der Einwaage mit gesätt. Oxalsäurelsg. unter Zusatz von Perhydrol besteht. Aus der Lsg. werden die beiden Elemente durch potentiometr. Titrierung ermittelt. Die Analysendauer beträgt 30—40 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 873—74. Juli 1948. Inst. für seltene u. geringe Metallvorkommen.) HOCHSTEIN. G 354

N. M. Popowa und A. F. Platonowa, *Bestimmung von Chrom- und Eisencarbiden in austenitischen Chromnickelstählen*. Ausarbeitung einer elektrolyt. Best.-Meth. für Cr- u. Fe-Carbid in austenit. CrNi- u. CrMn-Stählen auf Grund der Verwendung einer sauren Chloridlsg. mit Zusatz von Thiosulfat. Als Zus. des Elektrolyten für die Best. wird angegeben: 0,2nHCl, 1nKCl u. 0,5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 658—61. Juni 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) HOCHSTEIN. G 354

A. W. Koslowa und P. D. Korsh, *Spektroskopische Bestimmung von Chrom im Ferrochrom*. Die Anwendung der gewöhnlichen spektroskop. Methoden zur Best. des Grundelementes von *Ferrolegierungen* wird durch die hohe Konz. u. die ungleichmäßige Verteilung des Grundelementes erschwert. Auf Grund der von SWENTITZKI u. TAGANOW, (C. 1947. E. 243) erstmalig gezeigten Anwendung der Elektroerosionserscheinung in der Spektralanalyse wurde von den Vff. eine Meth. der visuellen quantitativen Cr-Best. im Ferrochrom entwickelt, die darin besteht, daß die Substanz eine bestimmte Zeit durch einen Elektrofunkens auf eine Kohlelektrode transportiert u. dann im Bogenspektrum die Dauer des Bestehens der Cr-Linien im Spektr. beobachtet wird. Die Anregung des Spektr. erfolgte im Gleichstrombogen. Als die günstigsten Bedingungen ergaben die Verss.: Dauer des Transportes der Substanz auf die Kohlelektrode 30 Sek. bei 1,5 Amp. Stromstärke; Stromstärke bei der Anregung des Spektrums 2,5 Amp. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1095—97. Sept. 1948. Magnitogorsk, Hüttenmetallurg. Inst.) v. FÜNER. G 354

H. Cox, *Erfahrungen mit photometrischen Bestimmungsmethoden bei der Untersuchung von Metallen*. Es werden Erfahrungen mit photometr. Best.-Methoden u. Verff. zur Unters. von Cr, Mo u. Fe mitgeteilt. Wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit eignen sich diese Methoden bei sehr sauberen Arbeiten auch zur Best. von Spurenelementen. (Metallurgia [Manchester] 37. 270—74. März 1948. Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Chemical Labor.) K. STEIN. G 354

Je. I. Grenberg und M. O. Aschkinasi, *Bestimmung des Molybdäns in hochchromhaltigen Stählen*. Die von DAWYDOW u. MALZEW (C. 1940. II. 1907) ausgearbeitete photoelektr. Meth. der Mo-Best. im Stahl konnte nur bis zum Cr-Geh. von 1,5% angewandt werden. Vff. konnten durch Abänderung der Meth. Stähle mit Cr-Gehh. bis zu 13% analysieren. 0,5 g Stahl werden in 15—20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) unter Erwärmen gelöst, 2—3 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1:4) zugegeben u. bis zur Entfernung der Stickoxyde erhitzt; bei Zurückbleiben von unlösl. Carbiden werden 3—4 cm<sup>3</sup> 10% ig. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Lsg. zugesetzt u. bis zur Auflösung erhitzt. Danach werden 10—20 cm<sup>3</sup> des Säuregemisches (450 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [D. 1,84], 100 cm<sup>3</sup> HCl [1,19] u. 1450 cm<sup>3</sup> dest. W.) zugegeben u. bis zur Zersetzung des Persulfates erhitzt. Gleichzeitig werden 0,5 g des Standard-Stahls Nr. 86 wie die erste Probe aufgelöst u. durch Zugabe einer Cr-Lsg. auf den Cr-Geh. der Analysenprobe gebracht (3,6 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 100 cm<sup>3</sup> W. gelöst, 32 g Mohrsches Salz u. 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) zugegeben u. auf 250 cm<sup>3</sup> im Meßkolben aufgefüllt; 1 cm<sup>3</sup> dieser Lsg. entspricht 1% Cr. in der Einwaage). Beide Lsgg. werden auf je 100 cm<sup>3</sup> im Meßkolben gebracht; je 10 cm<sup>3</sup> in 100 cm<sup>3</sup>-Meßkolben abpipettiert, 35 cm<sup>3</sup> Säuregemisch u. 40 bis

45 cm<sup>3</sup> W. zugegeben u. gemischt. Nach Zugabe von 3 cm<sup>3</sup> 30%ig. KSCN-Lsg. u. 5 cm<sup>3</sup> SnCl<sub>2</sub>-Lsg. [10 g SnCl<sub>2</sub> gelöst in 10 cm<sup>3</sup> HCl (1:4)] werden die Lsgg. bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt u. nach 15 Min. nach der objektiven oder visuellen Meth. colorimetriert. Dauer der Best. 40—50 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1133. Sept. 1948. Dnepropetrowsk, Lenin-Hüttenwerk.) v. FÜNER. G 354

A. G. Bogdantschenko, *Schnellverfahren der Bestimmung von Mangan und Phosphor im Gußeisen aus einer Einwaage*. Wesentl. Verkürzung der Analysendauer ohne Beeinträchtigung der Best.-Genauigkeit durch Vereinigung der gleichen analyt. Operationen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 350—53. März 1948. Tscheljabinsk, Hüttenwerk.) HOCHSTEIN. G 354

E. W. Gussjatzkaja und A. K. Russanow, *Spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen Beryllium in Lösungen und in Aluminium-Magnesium-Legierungen*. Zur Best. von 2·10<sup>-6</sup>% Be in salzsaurer Lsg. verwenden Vff. einen Fulgurator mit hohler Graphitelektrode an einem Pt-Draht u. einen FEUSSNERSCHEN Funkengenerator. Als Eichlinien dienen Be I 2348,6/Cd I 2288,0 Å, bei den Legierungen Be I 2348,6/Al I 2367,0 u. Al I 2373,1 Å (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Akad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 464—66. Juli/Aug. 1948. Staatl. Inst. für seltene Metalle.) AMBERGER. 5282

N. K. Tichomirowa, *Halbquantitative Analyse von Leichtmetalllegierungen mit dem Steoskop*. Angabe der Interferenzlinien zur Best. von Mg in den Grenzen von 0,1—1,5%, Cu von 0,2—5,5%, Si von 3—10% u. Mn von 0,1—1% in Al-Legierungen sowie von Zn in den Grenzen von 0,2—2%, Al von 5—12% u. Mn von 0,1—0,7% in Mg-Legierungen mittels eines Steoskopes. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 245—47. Febr. 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) HOCHSTEIN. 5282

G. Frederick Smith und F. Wm. Cagle jr., *Aluminiumbestimmung in Eisenerzen*. Nach dieser Meth. wird Fe in den Fe(II)-Dipyridyl-Komplex übergeführt, aus dem mit Ammoniak oder Carbonat Fe nicht mehr ausgefällt werden kann, hingegen Al auch in kleinen Mengen abzutrennen ist. Die aufgeschlossene Einwaage Eisenerz wird in 300 ml W. gelöst u. mit 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Dann fügt man einen 25%ig. Überschuß an NaHSO<sub>3</sub> zu u. erwärmt zur Beschleunigung der Fe-Reduktion. Nach Beendigung der Rk. u. Abkühlung wird mit 10% Überschuß 2,2'-Dipyridyl in 15—20 ml A. unter Rühren zugesetzt. Man fügt nun Ammoniak u. eine gesätt. Lsg. von Ammoniumcarbonat zu, worauf durch ein Blaubandfilter filtriert wird. Der Nd. auf dem Filter wird mit 2%ig. Ammoniumnitrat-Lsg. gewaschen, bis die rote Lsg. des Komplexsalzes verschwunden ist. Man verascht u. glüht im Pt-Tiegel. — Die hohen Kosten von 2,2'-Dipyridyl erfordern seine Rückgewinnung. Hierzu wird das Filtrat mit NaOH alkalisieret u. erhitzt. Die Base geht mit W.-Dampf über. Der Rückstand mit etwa 20 g der Base wird einige Tage stehen gelassen, um den A. zu verdampfen, dann mit 100 ml 30%ig. NaOH aufgenommen u. mit W.-Dampf abdestilliert. Zugabe von 5 g NaHSO<sub>3</sub> je 20 g Base begünstigt Wiedergewinnung. (Analyt. Chem. 20. 574—76. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) FREYTAG. 5292

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Hugo Tannheim, *Selbstbau eines lichtelektrischen Colorimeters*. Mit dem von Vff. erfundenen Colorimeter, dem die Differentialschaltung fehlt u. das somit viel abhängiger von der schwankenden Netzspannung ist, kann man mit einer Genauigkeit von 5% Blutzucker (I) sowie Hämoglobin (II) bestimmen. Die Werte sind, verglichen mit den Methoden von CRECCELIUS-SEIFERT für I u. SAHLI für II genauer. — Abb. u. Verf. vgl. Original. (Med. Mschr. 2. 258—60. Juli 1948. Leipzig, Hospitalstr. 4.)

BAERTICH. 5727

A. A. Smirnow, *Polarographische Methode der quantitativen Zinkbestimmung in den Erythrocyten des Bluts*. Die Best. des Zn-Geh. der Erythrocyten bietet eine Möglichkeit, auf die Menge der Kohlensäureanhydrase des Blutes zu schließen. Die Genauigkeit der sehr empfindlichen polarograph. Zn-Best. in den roten Blutkörperchen, wozu etwa 0,5—1 g erforderlich sind, beträgt ± 2—3%, bei 2—3 Parallelbestimmungen sogar ± 1—1,5%. Nach der Dithizonmeth. wurden z. B. im Mittel 7,5 γ Zn/g Erythrocyten, polarograph. 6,73—7,62 γ gefunden. (Биохимия [Biochimia] 13. 79—87. Jan./Febr. 1948. Physiolog. Pawlow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

K. MAIER. 5727

James C. Moore, O. W. Shadle und Hampden C. Lawson, *Bestimmung der zirkulierenden Erythrocytenmenge mittels mit Methämoglobin markierter Zellen*. Verss. an splenektomierten Hunden in Barbitalanästhesie. Frisch entnommene Blutzellen wurden

mit  $\text{NaNO}_2$  behandelt u. dann in die Vena femoralis reinfundiert. Die Rückbildg. des *Methämoglobins* (I) erfolgt im Tier wie in vitro bei  $38^\circ$  mit prakt. gleicher Geschwindigkeit (25,5% je Std.), u. zwar nach einer Rk. nullter Ordnung. Nach Anbringen der notwendigen Korrekturen gibt die Meth. verlässliche Werte für die zirkulierende Erythrocytenmenge, welche aus der I-Konz. der injizierten Zellen u. der sich einstellenden Konz. im Gesamtblut errechnet werden kann. (Amer. J. Physiol. 153. 322—29. 1/5. 1948. Louisville, Ky., Univ., Dep. of Physiol.) JUNG. 5727

V. Kafka, *Zur Technik der Prothrombinbestimmung im Blute*. Es werden eine Reihe von Methoden u. die Faktoren besprochen, die berücksichtigt werden müssen, um bei der Prothrombin-Best. (Meth. QUICK-LEHMANN) zu sicheren Werten zu kommen. Aus der Citratplasmaprobe können Gerinnungsfähigkeit des Blutes u. der Fibrinogengeh. in einfacher Weise bestimmt werden. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 545 bis 547. 5/6. 1948. Älvsjö-Stockholm.) DOSSMANN. 5727

Kh. Merten, *Austauschemikalien in der physiologischen Analytik*. Beim Nachw. von Hämoglobin in Harn u. Stuhl kann die Essigsäure durch Ameisensäure ersetzt werden. Für Immersionen eignet sich Ricinusöl, das vorher auf  $100^\circ$  erhitzt wurde. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 130. Mai 1948. Pharmaz. Ztg. 84. 333—34. 15/7. 1948. Gera, Sternapotheke.) HOTZEL. 5734

Kh. Merten, *Austauschemikalien in der physiologischen Analytik*. Ergänzung zu den früheren Mitteilungen (vgl. vorst. Ref.) (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 272. 15/9. 1948.) HOTZEL. 5734

W. L. M. Perry, *Eine verbesserte Methode zur Toxizitätsprüfung von Arsenpräparaten*. Kurze Beschreibung einer biolog. Auswertungsmeth. für Arsenpräparate, die mit doppelt so großer Genauigkeit wie die bisherige Meth. arbeitet. (Nature [London] 161. 975. 19/6. 1948.) ARNOLD. 5764

R. Axel, *Introductory Qualitative Analysis*. San Francisco: 1948. (300 S.) \$ 3,50.

W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied inorganic analysis, with special reference to the analysis of metals, minerals and rocks*. New York: John Wiley. 1948. (XIX+929 S.)

R. Truhaut, *Les fluoroses; leur importance en hygiène industrielle et en hygiène alimentaire; les méthodes analytiques applicables à leur étude*. Paris; Sedes. 1948. (128 S.) fr. 200,—.

O. P. Zimmerman and I. Lavjne, *Chemical Engineering Laboratory Equipment*. Dover, New Hampshire; Industrial Research Service. 1948. (530 S.) \$ 6,50.

—, *Normas de Purezza de los Reactivos para Análisis Químicos*. Transl. by Casimiro Busquets. Barcelona 1948.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

C. S. Grove jr. und J. B. Gray, *Kristallisieren*. Literaturübersicht über Theorie, App. u. industrielle Verff. der Kristallisation, bes. aus den Jahren 1946—47. — 46 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 11—13. 14/1. 1948. Syracuse, N. Y., Univ.)

GERHARD GÜNTHER. 5868

G. Feachem und H. T. S. Swallow, *Tonerde-Katalysatoren für die organische Dehydratisierung und Desaminierung in der Dampfphase*. An Hand einer Literaturzusammenstellung werden die katalyt. Eigg. sowie die Herst.-Methoden von wasserfreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , genannt  $\gamma$ -Tonerde, beschrieben. Die katalyt. Wirksamkeit der  $\gamma$ -Tonerde wird an der Dehydratisierung von A. zu Äthylen bzw. Ac. u. a. Stoffen untersucht. Sie ist um so stärker, je weniger die  $\gamma$ -Tonerde durch Alkali verunreinigt ist, u. je kleiner die Kristalle der  $\gamma$ -Tonerde sind. Vff. zeigen, daß bei der Herst. einer hochakt. Tonerde aus Böhmiten je nach Art des Böhmits Dauer u. Temp. der Dehydratisierung verschied. gewählt werden müssen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 267—72. Northwich, Cheshire. Chem. Ind. Res. Dep., Div. of Alkali.) v. KUTEPOV. 5904

Western Electric Corp., Inc., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Gordon J. Maxson, Western Springs, Ill., V. St. A., *Herstellung einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in einem Heizofen*. An den Ofen ist eine mit C- u. eine mit Fe-Stücken gefüllte Retorte angeschlossen, deren Inhalt zum Glühen erhitzt wird. Die Luft wird zuerst durch das Fe zur Entfernung von  $\text{O}_2$  gepreßt, dann durch den C zur Entfernung von W. u. schließlich in den Ofen. Nach dem Austritt aus dem letzteren wird sie wieder durch die Retorten ge-



leitet, wobei Spuren von CO u. H<sub>2</sub>, die aus C-Retorte stammen, in der Fe-Retorte absorbiert werden. (A. P. 2 450 975 vom 10/1. 1942, ausg. 12/10. 1948.)

KALIX. 5805

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, (Erfinder: F. L. van Weenen, H. Rinia, H. de Brey und W. J. van Heeckeren), *Einbauen von Füllmassen in Wärmeregeneratoren*. Für Warmluftmotoren werden als Füllstoffe für die Regeneratoren Drahtmassen verwendet. Damit diese sich gleichmäßig u. ohne schädliche Hohlräume einfüllen lassen, werden sie zunächst zusammengepreßt u. in diesem Zustande derart mit Wachs, Paraffin od. dgl. imprägniert, daß sie beim Einfüllen ihre Preßform beibehalten. Nach dem Einfüllen werden die Imprägnierungsmassen durch Herauslösen wieder entfernt. Die Drahtmassen erhalten hierbei ihre ursprüngliche Elastizität zurück u. legen sich gleichmäßig an die Regeneratorwände an. (Schwed. P. 123 528 vom 15/6. 1942, ausg. 7/12. 1948. Holl. Prior. 18/6. 1941.) J. SCHMIDT. 5815

\* Permutit Co., Ltd., übert. von: Theodore R. E. Kressman und Lucie C. Holmes, *Kationenaustauscher* stellen Harze dar, die Essig- u. Sulfonsäuregruppen enthalten. Sie werden z. B. in folgender Weise gewonnen: 100 g *Quebrachotannin* werden in 400 cm<sup>3</sup> W. + 60 g NaOH gelöst, 40 g Monochloressigsäure unter schwacher Erwärmung darin verrührt, 160 cm<sup>3</sup> 40%ig. Formalin zugesetzt u. das Ganze bis zum Entstehen einer hochviscosen Lsg. gekocht. Dann wird ein Gemisch aus 50 g Phenol u. 50 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/2 Std. auf 95° erhitzt, mit NaOH neutralisiert u. zusammen mit 20 g Phenol u. 30 g Paraformaldehyd der Harzlg. zugesetzt. Nach 1 1/2 Std. Kochen erhält man ein schwarzes Gel, das bei 125° getrocknet u. zerkleinert wird. (E. P. 613 139, ausg. 23/11. 1948.)

KALIX. 5827

International Harvester Co., New Jersey, N. J., übert. von: Howard S. Manwaring, La Granye, Ill., V. St. A., *Filtern von Flüssigkeiten*. Die Fl. (insbes. *Schmieröl*) wird in einen geschlossenen Behälter mit dem Filterkörper gepumpt, sie füllt den Behälter vollkommen. Das Filter besteht aus gefalteten Lagen Papier oder Leinwand; zwei Lagen schließen einen Raum ein, durch den das Filtrat dem Ausgang aus dem Behälter zugeführt wird. Die beiden Filterwände verschoben sich im Betrieb gegeneinander u. reißen daher nicht. (A. P. 2 456 292 vom 30/7. 1945, ausg. 14/12. 1948.)

HOLM. 5831

Bata Akt. Ges., Zlin, Tschechoslowakei, *Destillation von gegen Wärmebehandlung empfindlichen Gemischen*, die bei der Dest. einen festen Rückstand ausscheiden. Das destillierende Gemisch fließt auf den oberen Teil der Außenseite des Mantels einer umlaufenden Trommel, die so geheizt wird, daß das Heizmittel im Gegenstrom zum herabfließenden Dest.-Gut zugeführt wird, wobei die verschied. Fraktionen an verschied. Stellen des die Trommel umgebenden Mantels abgeleitet u. der feste Rückstand durch ein Messer abgeschabt u. unten fortlaufend entiernt wird. Die Trommel kann auch schräg gestellt werden. Anwendung z. B. zur Dest. von thermolabilem *Vinylacetat-Reaktionsgemisch*. (Schwz. P. 249 629 vom 16/10. 1944, ausg. 1/5. 1948, D. Prior. 11/10. 1943.)

STEIL. 5865

„Patelhold“ Patentverwertungs- & Elektro-Holding Akt.-Ges., Glarus, Schweiz, *Verdampfen der Trägerflüssigkeit bei zerstäubten Lösungen und Suspensionen*. Die Tröpfchen werden der Wrkg. eines hochfrequenten Kondensatorfeldes (Elektroden zweckmäßig symm. zur Achse der Zerstäuberdüse im Innern einer Unterdruckkammer angeordnet) ausgesetzt. Es können auch mehrere Elektroden u. mehrere Felder zur Anwendung gelangen. — Abbildungen. (Schwz. P. 250 655 vom 21/12. 1945, ausg. 1/7. 1948.)

STEIL. 5865

Solvay & Co., Brüssel, Belgien, *Kontinuierliche Kristallisation* durch chem. Rk. innerhalb einer Fl., die in Suspension Kristallkeime des auszufällenden Stoffes enthält u. sich in dem Rk.-Gefäß aufwärts bewegt. Zur selben Zeit führt man in das Rk.-Gefäß eine Lsg. ein, die mindestens 1 Ion des auszufällenden Stoffes u. mindestens eine Fl. enthält, die zur Ausfällung dieses Ions geeignet ist. Dabei führt man einen Teil der Fl. ein, die zum mindesten teilweise von den ausfallenden Substanzen befreit ist, um eine Übersättigung der Mutterlauge zu vermeiden. Man arbeitet unter derartigen Rk.-Bedingungen, daß fast kugelförmige Kristallgebilde entstehen. (Schwz. P. 250 361 vom 22/5. 1944, ausg. 16/6. 1948, Belg. Prior. 31/7. 1943.)

NEBELSIEK. 5869

Bowen Research Corp., Garwood, N. J., übert. von: William Spencer Bowen, Westfield, und Walter Isaac McGrum, Belmar, N. J., V. St. A., *Vorrichtung zum Entfernen von trockenem Staub aus Trockenkammern für versprühte Stoffe*. Durch zentrische und seitliche Öffnungen von der Decke der Trockenkammer wird heiße Luft eingeführt, dabei werden fein verteilte feste Stoffe zugegeben. Auf einer Kegelfläche im unteren Teil der Kammer sammelt sich der getrocknete Staub u. wird durch Rütteln über den Kegel

rand in einen Ringkanal abgeführt. Zwischen Kammerboden u. Kegelwand wird kalte Luft eingeführt. (A. P. 2 449 366 vom 21/4. 1944, ausg. 14/9. 1948.) HOLM. 5875

**American Brake Shoe Co.**, New York, N. Y., übert. von: Ray E. Spokes, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Reibelement* z. B. für Bremsen an großen Autos. Das Bindemittel besteht aus unvollständig polymerisiertem *Acajounußschalenöl*, *Kautschuk-KW*-stoff u. härtbarem *Phenolaldehydharz* u. zwar zweckmäßig 4 (Gew.-Teile) des Öls auf 2,75 des KW-stoffs. Man verwalzt Öl u. Kautschuk miteinander, löst zu einem 40%ig. Zement z. B. in Bzl. u. gibt das Phenolaldehydharz zu. Füllstoffe, Vulkanisiermittel, Vulkanisat, Faktis, Graphit usw. können zugesetzt werden, worauf das Lösungsm. entfernt u. die M. zu Reibbelägen geformt wird. Unvollständig polymerisiertes Acajounußschalenöl enthält ca. 22% Benzolextrahierbares. (A. P. 2457 003 vom 31/7. 1944, ausg. 21/12. 1948.) PANKOW. 5893

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: John G. M. Bremner und Stanley Beaumont, *Herstellung von Hydrierungskatalysatoren*. Ein Oxyd des als Katalysator zu verwendenden Metalls wird mit  $H_2$  oder Alkoholen red. u. dann wieder oberflächlich oxydiert, wobei mindestens eine der Rkk. in bewegter Phase ausgeführt wird. Man fällt z. B.  $NiCO_3$  auf Kieselgur u. erhitzt auf 400—450°, wobei das Material in einem  $N_2$ -strom suspendiert ist, der eine lineare Strömungsgeschwindigkeit von 6 ft./Sek. besitzt. Dem Strom wird in steigenden Mengen  $H_2$  50 Min. lang zugeführt. Dann wird auf 50° abgekühlt u. etwas Luft zugemischt. Wenn die Temp. dabei nicht mehr steigt, wird  $N_2$  vollständig durch Luft ersetzt u. das Gemisch allmählich auf 20° abgekühlt. (E. P. 608 697, ausg. 20/9. 1948.) KALIX. 5905

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges.** [Gampel], Basel, Schweiz, *Herstellung eines Zinkoxydkatalysators*. Ein inniges Gemisch von Zn-Acetat (I) u. akt. ZnO wird bei Temp. von 250—450°, vorzugsweise bei 300—400°, bis zur völligen Zers. des I zu ZnO erhitzt. (Schwz. P. 253 950 vom 6/11. 1946, ausg. 1/12. 1948.) NEBELSIER. 5905

Karl Daevs und August Beckel, Großzahl-Forschung und Häufigkeits-Analyse. Weinhelm/Bergstr. u. Berlin: Verlag Chemie. 1948. (65 S. m. 6 Zahlentafeln u. 17 Abb.) DM 3,20.

### III. Elektrotechnik.

**General Electric Co.**, New York, N. Y., übert. von: Thomas D. Callinan, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Überziehen von Asbestisoliertkörpern mit einer Oxydschicht aus Magnesium, Barium, Calcium, Zink oder Aluminium*. Isolierkörper aus Asbest oder einem Gemisch von Asbest u. koll. Ton weisen eine vorzügliche Widerstandsfähigkeit gegen Hitze- einwrkg. auf, doch lassen sie oft eine ausreichende dielektr. Isolierfähigkeit vermissen. Durch Überziehen der Asbestfasern mit dem Oxyd eines mehrwertigen Metalls, dessen Oxyd koll. Eig. aufweist, in statu nascendi wird bes. die dielektr. Spannungsstärke solcher Asbestisoliertkörper vergrößert. Z. B. werden 5 (Gew.-Teile) Magnesiumchlorid in 20 W. aufgelöst. Mit dieser Lsg. werden Asbestpapier, Asbestschnüre, Asbestplatten oder Platten aus Asbest u. Bentonit imprägniert u. getrocknet. Der so imprägnierte Asbestkörper wird in eine alkal. Lsg. von 5 (Gew.-Teilen) konz. wss. Ammoniak in 20 W. eingetaucht. Es setzt sich auf den Asbestfasern u. in den Zwischenräumen Magnesiumhydroxyd ab. Der Asbestkörper wird getrocknet u. einer Erwärmung bei 175° ausgesetzt. Es hat sich auf den Asbestfasern u. in den Zwischenräumen eine fest anliegende Magnesiumoxydschicht gebildet, wodurch Isolierkörper mit wesentlich verbesserten Eig. entstanden sind. Als Imprägnierungssalze können ebenso  $BaCl_2$ ,  $ZnCl_2$  u.  $AlCl_3$  Verwendung finden. Die Schlußbehandlung erfolgt wie bei den mit  $MgCl_2$ -Lsg. behandelten Körpern. (A. P. 2 451 805 vom 4/10. 1944, ausg. am 19/10. 1948.) BEWERSDORF. 5957

**Otto Saladin**, Schweizerhalle, Schweiz, *Scheider für galvanische Elemente*. Er besteht aus einem Vlies von Fasern aus einem Polyvinylchlorid enthaltenden Kunststoff. Die einzelnen Fasern sind dabei punktweise miteinander verbunden, entweder durch Verschweißen unter Wärmeeinfluß, was beispielsweise mittels erhitzter Rasterwalzen geschehen kann, oder durch Anlösen der Fasern, d. h. Erweichung ihrer Oberfläche mittels eines Lösungsm. u. darauffolgende Verpressung. (Schwz. P. 252 424 vom 4/7. 1946, ausg. 1/10. 1948.) BAUR. 5971

**Josef Unterreiner**, Zürich, Schweiz, *Platte für Bleiakkumulatoren*. Die akt. M. (Bleisuperoxyd oder Bleischwamm) wird in kugelförmiger Form derart in den Plattenrahmen eingebettet, daß zwischen den einzelnen Massekugeln Zwischenräume entstehen, die durch einen neutralen, säurebeständigen u. porösen Stromleiter (zerkörnten Koks) ausgefüllt werden. Das Ganze bildet ein den elektr. Strom leitendes Syst., das von der

Akkumulatoren säure durchspülbar ist. Ein Bindemittel (Wasserglas) hält das Gefüge zusammen. (Schwz. P. 249 236 vom 23/5. 1945, ausg. 16/3. 1948.) BAUR. 5971

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, (Erfinder: G. Schmidt), *Elektrische Entladungsröhre*. Bei elektr. Entladungsröhren für sehr hohe Frequenzen mit 2 miteinander in kurzem Abstand voneinander angeordneten Elektroden werden diese beiden Elektroden in ihrem Abstand (ca. 0,5 mm) gehalten, durch einen parallel mit den Elektronenbahnen verlaufenden dünnen Draht von W oder Mo, der von einer dünnen Schicht Isoliermaterial ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$ ) überzogen ist. Außerdem werden diese Drähtchen noch mit einem weiteren Draht aus dem gleichen Stoff umwickelt. Man kann auch andere Metalle mit geringem Wärmeleitungsvermögen u. Ausdehnungskoeffizienten, wie Ni, Ni-Fe, Cr-Ni, Invar, verwenden. Derartige Verbb. sichern den genauen Elektrodenabstand. (Schwed. P. 123 173 vom 16/6. 1945, ausg. 9/11. 1948. Holl. Prior. 16/6. 1944.) J. SCHIMMDT. 5975

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, *Leuchtschirm*. Ca-Phosphat wird mit 2—20% Ce-Verbb. als Aktivator 10—50 Min. auf 950—1100° in einer  $H_2$ -Atmosphäre erhitzt. Man verwendet dazu Ce-Oxyd oder Verbb., die bei diesen Temp. Ce-Oxyd geben, z. B. Ce-Nitrat oder Ce-Sulfat. (Holl. P. 61 327, ausg. 15/7. 1948.) KALIX. 5975

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, *Leuchtschirm*. Wolframoxyd wird mit einem Überschuß von Erdalkalioxyd erhitzt, so daß sich nur Ca-Wolframit u. kein freies W bildet. Außerdem wird ein Sulfat zugesetzt, das mit dem überschüssigen Erdalkalioxyd ein Sulfat bildet. Außerdem wird eine Pb-Verb. als Aktivator zugesetzt. Man erhitzt z. B. ein Gemisch aus 20 g  $CaO$ , 75 g  $WO_3$ , 1,8 g Pb-Acetat u. 8 g  $H_2SO_4$  4 Stdn. auf 1000°. (Holl. P. 61 610, ausg. 15/9. 1948.) KALIX. 5975

Allen B. du Mont Laboratories, Passaic, N. J., übert. von: Stephan Tidik und Albert Steadman, Upper Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von Leuchtschirmen*. Auf die Unterlage wird zunächst eine Schicht Silicagel aufgetragen u. auf diese eine wss. Suspension der krist. Leuchtmasse, worauf man diese in die Silicagelschicht hineinsedimentieren läßt. Die überstehende Lsg. wird dann vorsichtig abgegossen u. die sedimentierte Schicht getrocknet. Man löst z. B. in W., das nicht mehr als 0,005% Schwermetalle enthalten darf, 10% K-Wasserglas u. 2,5%  $(NH_4)_2CO_3$  zur Bldg. eines Silicagels. Die Lsg. wird auf eine Glasunterlage aufgetragen u. eine Dispersion der üblichen Leuchtstoffe aufgegossen. Diese läßt man mehrere Stdn. absetzen, gießt den Überschuß ab, trocknet zuerst mit Warmluft u. dann  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 350°. (A. P. 2 451 590 vom 6/7. 1945, ausg. 19/10. 1948.) KALIX. 5975

Radio Corp. of America, übert. von: H. W. Leverenz, South Orange, N. J., V. St. A., *Leuchtschirm*. Es wird ein Mehrschichtmaterial hergestellt, bei dem die obere Schicht bei Bestrahlung solches kurzwelliges Licht erzeugt, das die untere Schicht zur Lumineszenz in langwelligem sichtbaren Licht anregt. Die Oberschicht besteht z. B. aus Be-Zr-Silicat (I), das mit Cu aktiviert ist, u. die Unterschicht aus ZnS, das mit Ag (II) oder Cu (III) aktiviert ist, oder aus CdS, das mit Ag (IV) oder Cu (V) aktiviert ist, oder aus ZnS/Se, mit Ag oder Cu aktiviert. Die Oberschicht kann auch aus ZnS bestehen, das mit Ag aktiviert ist u. die Unterschicht aus III, IV oder V. Es kann auch ein Dreischichtenmaterial aus I + II + III oder I + III + IV verwendet werden. (A. P. 2 452 522 vom 18/3. 1941, ausg. 26/10. 1948.) KALIX. 5975

Radio Corp. of America, übert. von: H. W. Leverenz, South Orange, N. J., V. St. A., *Leuchtschirm mit starker sichtbarer Emission*. Es wird Mehrschichtmaterial verwendet, bei dem die sichtbares Licht aussendende Schicht nicht direkt, sondern durch die Emission einer 2. Schicht angeregt wird. Eine solche Kombination besteht z. B. aus einer Oberschicht aus grobkörnigen flachen Einkristallen von ZnS mit 10  $\mu$  Durchmesser, das mit Ag aktiviert ist u. Licht von  $\lambda = 4000-4500$ , also unter dem Empfindlichkeitsmaximum des Auges, aussendet u. aus einer feinkörnigen Unterschicht, die gerade diese  $\lambda$  stark absorbiert u. sichtbares Licht aussendet, z. B. einer solchen aus Ca-Wolframit. (A. P. 2 452 523 vom 31/10. 1941, ausg. 26/10. 1948.) KALIX. 5975

#### IV. Wasser. Abwasser.

K. W. Filatow, *Zur Frage der graphischen Darstellung chemischer Wasseranalysen*. Unter den vielen Möglichkeiten, die Ergebnisse von Wasseranalysen graph. darzustellen, werden den Quadrat, Rhombus u. Kreis gegenübergestellt. Im Gegensatz zu älteren Darstellungsmethoden ist hier eine Anordnung getroffen worden, bei der sowohl der Grad der Konz. als auch die Misch- oder Übergangstypen weitgehend berücksichtigt werden.

Sämtlichen Darstellungen liegt das Verhältnis der 6 Ionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  zugrunde. Als Beispiele werden vor allem Analysen aus der Kura-Senke angeführt, deren Grundwasser sich durch starke Mineralisation u. Vorherrschaft des  $\text{Cl}^-$ -Typs auszeichnet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 91—94. 1/1. 1948.) PINKOW. 6054

H. A. J. Pieters und W. J. Hanssen, *Spektrophotometrische Bestimmung von Sauerstoffspuren im Wasser*. Die Stabilität des bei der spektrophotometr. Best. kleiner  $\text{O}_2$ -Mengen benutzten Jodstärkekomplexes nach BAIRSTROW, FRANCIS u. WYATT konnte durch Zugabe von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verbessert werden. Unterhalb von  $10^\circ$  ist die Intensität der blauen Farbe des  $\text{J}_2$ -Komplexes prakt. konstant, oberhalb  $30^\circ$  schnell abnehmend. Vff. bestimmten die Abhängigkeit des Extinktionskoeff. verd. Lsgg. von der  $\text{J}_2$ -Konz. für Temp. zwischen  $10$  u.  $30^\circ$ . Mit dieser Meth. kann  $\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  in Konz. von 0,005 bis 0,4 mg  $\text{O}_2$ /Liter ermittelt werden. Die Abweichungen zweier Werte betragen weniger als 0,002 mg  $\text{O}_2$ /Liter. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 712—26. Dez. 1948. Geleen, Directie van de Staatsmijnen, Zentrallabor.) HELMS. 6060

Herm. Könen, *Über die Bestimmung des Phenolgehaltes im Flußwasser*. Ligninsulfosäure ergibt mit diazotierter Sulfanilsäure in saurer, verstärkt in alkal. Lsg. einen orangefarbenen Farbton, der den gelben aus Phenol u. Sulfanilsäure entstandenen Ton dunkler erscheinen läßt, bzw. mehr Phenol vortäuscht. Zur Ermittlung des Phenolgeh. in Flußwässern, die Abwässer von Zellstoff-Fabriken aufnehmen, muß eine Trennung der Phenole von der Ligninsulfosäure vorgenommen werden. — Arbeitsvorschrift: 100 cm<sup>3</sup> Wasserprobe u. 1 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_2\text{SO}_4$  werden  $3 \times 5$  Min. mit je 25 cm<sup>3</sup> thiophenfreiem Bzl. im Scheidetrichter extrahiert, die Bzl.-Extrakte mit 25 cm<sup>3</sup> 0,1nNaOH geschüttelt, beide Lsgg. in einen Dest.-Kolben überführt u. die wss. Lsg. durch Dest. vom Bzl. getrennt. Die benzolfreie Lsg. wird mit 2,5 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_2\text{SO}_4$  versetzt, nach Abkühlen auf 100 cm<sup>3</sup> verd., mit 1 cm<sup>3</sup> Sulfanilsäurelsg., einem Körnchen  $\text{NaNO}_2$ , nach 5—10 Min. mit 5 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{NH}_3$  versetzt, die entstehenden Färbungen sofort, spätestens 10 Min. mit Vergleichslsgg. verglichen. (Z. analyt. Chem. 128. 127—28. 1948. Kostheim, Zellstoffabrik Waldheim.) MANZ. 6060

S. Bieg, *Untersuchung und Behandlung cyanhaltiger Abwässer und komplexe Cyanide*. (Vgl. C. 1948. II. 241.) Zur Best. des Gesamtcyans eignet sich zufolge der größeren Menge der vorgelegten NaOH u. der Titration mit KJ als Indicator in ammoniakal. Lsg. hinsichtlich Empfindlichkeit u. Erfassungsbreite am besten das von DENIGES abgeänderte LIEBIGSCHE Verfahren. Arbeitsvorschriften: Um noch 0,5 mg/l zu erfassen, dest. man aus  $\frac{1}{2}$  Liter Unters.-W. nach Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> 50% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 cm<sup>3</sup> in 20 cm<sup>3</sup> 10% ig. NaOH, löst im Destillat 3,5 g Ammonsulfat u. 0,25 g KJ u. titriert mit 0,02 n  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bis zur beständigen, eben sichtbaren Trübung. Falls in den folgenden 100 cm<sup>3</sup> Destillat mehr als 1 Tropfen verbraucht wird, ist die Dest. fortzusetzen. Bei den Cyankomplexen des Cu, Cd, Zn u. Ni ist das gesamte Cyan in den ersten 100 cm<sup>3</sup> enthalten. Bei  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  waren im zweiten Dest.-Anteil noch 0,4 mg, bei  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  im 2. bzw. 3. Anteil 3,3 u. 0,3 mg zugegen. Am schwierigsten zersetzbar ist das Hg-Salz; im ersten Anteil sind 60%, in den folgenden 4 Anteilen noch weitere 20% vorhanden. — Bei der Best. des giftigen Cyans nach RUBNER u. v. BUCHKA ist ein größerer Überschuß an  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{AgNO}_3$  zu vermeiden, als Anhalt dient die Menge des Gesamtcyans. Man dest. aus 500 cm<sup>3</sup> Unters.-W. mit 50 g  $\text{NaHCO}_3$  100 cm<sup>3</sup> ab, prüft auf saure Rk., filtriert nach Klärung im Dunkeln u. bestimmt Mengen über 1 mg nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 5% ig. Ferriammoniumsulfatlsg. durch Rücktitration mit 0,5nRhodanidlösung. Kleinere Mengen werden nach von FELENBERG nach Eindampfen mit 1 cm<sup>3</sup> 0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$  direkt mit 2 Tropfen Ferriammoniumsulfatlsg. u. 0,02nAmmonrhodanid titriert. Dabei wird bei KCN, Zn- u. Cd-Komplexsalzen etwa die Hälfte, bei dem Hg-Salz  $\frac{1}{4}$ , bei Cu-Salzen rund  $\frac{1}{10}$  erfaßt. Eine Trennung der einfachen von den komplexen Cyaniden u. die Berechnung des ungiftigen Cyans aus der Differenz ist nicht möglich. — Bei annähernder quantitativer Auswertung der Berliner-Blau-Rk. unter Vgl. mit einer Dauerskala ergeben die komplexen Cyanide des Cu nur eine schwache, die des Ni keine Rk.; beim Hg-Salz wird die Hälfte des Gesamtcyans wiedergefunden. An Zn u. Cd gebundenes Cyan verhält sich wie KCN. Bei der direkten Titration nach LIEBIG-DENIGES ist der Verbrauch an  $\text{AgNO}_3$  bei den Komplexsalzen vom  $\text{NH}_3$ -Geh. abhängig. Bei gleichen  $\text{NH}_3$ - u. Cyan-Gehh. scheint der Verbrauch an  $\text{AgNO}_3$  mit wechselnder Stabilität der Komplexe abzunehmen. Das Verf. ergibt nur bei reinen Alkalicyanidlsgg. brauchbare quantitative Resultate. KCN, komplexes Zn- u. Cd-Cyanid setzen sich mit aktivem Cl quantitativ u. prakt. momentan um. Beim Cu-Salz ist die Ggw. von NaOH bzw.  $\text{NH}_3$  von Einfluß. Bei Ni-Salzen tritt nur eine sehr langsame, bei Hg-Salzen eine teilweise, bei komplexen Fe-Salzen keine Umsetzung ein. Somit wird bei der Chlorung

zumindes das als giftig in Erscheinung tretende Cyan zerstört, darüber hinaus auch das an Cu gebundene ziemlich rasch, das an Ni gebundene langsam, das an Hg gebundene zum Teil erfaßt. Nach dem Verh. bei den einzelnen Unters.-Verf. ergibt sich mit zunehmender Stabilität bzw. abnehmender Giftigkeit folgende Reihenfolge: K-, Zn-, Cd-, Cu-, Ni-, Fe<sup>+++</sup>-, Fe<sup>++</sup>-Salz. (Gesundheitsing. 69. 321—24. Nov. 355—58. Dez. 1948. Ulm, Donau.)

MANZ, 6068

## V. Anorganische Industrie.

M. A. Chatschwankjan, A. G. Repa und Je. P. Daniltschenko, *Verfahren der Trocknung von Natriumsulfat im Gegenstrom*. Bei Trocknung des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Stücken von 9 bis 12 cm Durchmesser, die eine Vermahlung unnötig macht, verwendet man Luft oder Rauchgase mit einer Eintrittstemp. von 250—300° und einer Austrittstemp. von 40 bis 50°, wobei auf 1 t mit 50% Feuchtigkeit 6000 m<sup>3</sup> verbraucht werden. Bei einer Anfangstemp. der Gase von 300° u. einer Menge von 3000 m<sup>3</sup>/h ließen sich auf einem umlaufenden Band von 1 m Breite u. einer Beschickung von 14 m Länge 15 t Sulfat in 24 Stdn. trocknen. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 12. 4—8. Dez. 1948.)

FÖRSTER, H 274

Eugène Kouzmine, Frankreich, *Herstellung von Wasserstoffperoxyd*. Wasserdampf u. O<sub>2</sub> werden durch sehr starke adiab. Kompression auf sehr hohe Drucke u. Temp. gebracht. Die Temp. kann bis 3500 oder sogar 4000°, der Druck auf mehrere 1000 at steigen. Durch Einleitung eines einatomigen Gases, wie Ar, läßt sich die Temp. noch weiter steigern. Der Kompression soll sofort eine Entspannung u. damit Abkühlung folgen. — Die durch Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verbrauchte u. von den Behälterwänden aufgenommene Wärmemenge kann dadurch kompensiert werden, daß man dem Gasgemisch eine gewisse Menge eines verbrennbaren Gases, wie H<sub>2</sub>, zusetzt. — Die Ausbeute an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann 50% weit übersteigen. (F. P. 940 026 vom 6/1. 1947, ausg. 1/12. 1948.)

DONLE, H 241

État Français (Erfinder: J. Barlot), Frankreich, *Herstellung von Wasserstoffperoxyd*. Man setzt eine Säure mit einem Peroxyd oder Persalz in nicht wss. Medium derart um, daß sich ein unlösl. Salz bildet, während reines H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sich in der Fl. ansammelt u. hieraus durch Dest. unter vermindertem Druck isoliert wird. — Z. B. rührt man 122 g Na-Percarbonat u. 100 g reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in wasserfreiem Methylalkohol 1—2 Stdn. nicht unterhalb 20°, trennt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab u. dest. die darüber stehende Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Methylalkohol bei einigen cm Hg. 80% Ausbeute an 80—90% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (F. P. 940 547 vom 28/1. 1947, ausg. 15/12. 1948.)

DONLE, H 241

Albert Pavlik und Mahlon Jacob Rentschler, V. St. A., *Herstellung von Strontiumperoxyd*. Man erhält ein wasserfreies, wie Sand fließfähiges Prod. von großer Reinheit (90—96%), wenn man zunächst reines kristallin. Sr-Oxydhydrat (I) mit 33% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (III) zu Sr-Peroxydhydrat (II) umsetzt u. dieses dann in Sr-Peroxyd u. W. zerlegt. — Z. B. erhitzt man 22,68 kg I u. 11,79 kg III in CO<sub>2</sub>-freier Atmosphäre auf 88°, wobei unter lebhaftem Sieden u. unter O<sub>2</sub>-Abspaltung II ausfällt. Dann läßt man 20 Min. weiter sd. u. fügt während dieser Zeit 3,62 kg III nach u. nach in ziemlich genau gleichen Zeitabständen u. gleichen Mengen (je ca. 227 g) zu, filtriert möglichst rasch im Vakuum u. trocknet bei einem Druck von 74 cm Hg u. 100 bis höchstens 110°. Auch in der zweiten Verf.-Stufe muß CO<sub>2</sub> ausgeschlossen werden. Das Prod. bildet große, tetraedr. Kristalle u. eignet sich sehr gut für *pyrotechn. Zwecke u. dgl.* (F. P. 939 963 vom 27/1. 1947, ausg. 30/11. 1948. A. Prior. 28/11. 1944.)

DONLE, H 241

Pietro Guareschi, Lucia Pettenati und Giuseppina Maragliano, Italien, *Direkte Gewinnung konzentrierter Salpetersäure aus Verbrennungsgasen von NH<sub>3</sub>*, dad. gek., daß die Absorption der nitrosen Gase durch in geschlossenem Kreislauf fließende konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt wird. Die die Brenner bei hoher Temp. verlassenden nitrosen Gase werden in einen Wärmeaustauscher geschickt u. abgekühlt, wodurch ihre Umwandlung in HNO<sub>3</sub> erleichtert wird. Gleichzeitig vollzieht sich durch die Abgabe von Wärme aus den Gasen die Konzentrierung der aus der Denitrierungskolonne kommenden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 55 auf ca. 60° Bé. Die Restwärme wird für die Erzeugung von W.-Dampf verbraucht. Die verd. u. abgekühlten nitrosen Gase werden durch eine als GAY-LUSSAC-Turm wirkende Vorr. geschickt, in der sie im Gegenstrom zu einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von ca. 60° Bé zirkulieren. Die Nitrosylschwefelsäure gelangt in die Denitrierkolonnen, wo man mittels des W.-Dampfes (s. oben) die nitrosen Gase (NO, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in 100% ig. Konz. gewinnt, während die denitrierte u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Konzentrierung in den Wärmeaustauscher zurückgeleitet wird. Die nitrosen Gase nimmt man in kleinen Behältern

aus rostfreiem Stahl mit W. beliebig zu konz. oder verd.  $\text{HNO}_3$  auf. Komprimiert man die Gase, so kann man auch rauchende  $\text{HNO}_3$  erhalten. — Schemat. Zeichnung. (F. P. 940 208 vom 30/1. 1947, ausg. 7/12. 1948. It. Prior. 31/12. 1946.) DONLE. H 243

Phillips Petroleum Co. und Joseph Charles Krejcl, V. St. A., *Vorrichtung zur kontinuierlichen Bereitung von Ruß* von beliebiger, sowohl für weiche als für harte Kautschukvulkanisate geeigneter Beschaffenheit. Die in die Verbrennungskammer ragenden Brenner haben ein ovales Mundstück, wodurch erreicht wird, daß das brennbare Heizgasgemisch tangentiell zur zylindr. Oberfläche u. in einer zu ihrer Längsachse senkrechten Ebene eintritt. Durch eine Seitenfläche wird — konzent. zur Längsachse der Kammer — ein Gemisch aus reaktiver Luft u. reaktivem Gas, z. B. Naturgas mit verdampftem Gasöl — eingeleitet, wobei die Luftmenge zur völligen Verbrennung nicht ausreichen soll. Am Ende der horizontalen Kammer befindet sich ein vertikaler Schacht, in dem die Verbrennungsprod. sofort durch zerstäubtes W. gekühlt werden. Die Brenner erzeugen eine in tangentialer Richtung die ganze Innenwand der Kammer bespülende Flammenschicht u. verhindern eine Berührung der rußbildenden Bestandteile mit den Kammerwänden. Reaktive Luft u. reaktives Gas werden auf ca.  $1100^\circ$  vorgeheizt, die Kammertemp. soll  $1093-1815^\circ$  betragen. Optimale Ausbeuten an „hartem“ Ruß werden bei  $1260-1425^\circ$  erhalten. — Versuchsergebnisse, Zeichnungen usw. (F. P. 938 748 vom 7/11. 1946, ausg. 22/10. 1948. A. Prior. 16/2. 1942.)

DONLE. H 260

Phillips Petroleum Co. und Joseph Charles Krejcl, V. St. A., *Herstellung von Ruß* durch unvollständige Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Gasen u. Dämpfen oder durch Zers. derselben im Kontakt mit heißen Gasen. Die Vorr. gemäß F. P. 938 748; vorst. Ref. ist in einigen Punkten modifiziert. (F. P. 938 796 vom 16/11. 1946, ausg. 25/10. 1948. A. Prior. 22/12. 1941.)

DONLE. H 260

Bata Akt.-Ges., Zlin, Tschechoslowakei, *Gewinnung von  $\text{NaHCO}_3$* . Frisch zugeführte  $\text{NaCl}$ -Lsg., die weder  $\text{CO}_2$  noch  $\text{NH}_3$  noch deren Verb. enthält, strömt unter Druck aus einer Düse injektorartig in den Reaktionsraum, ein gekühltes, langes Rohr, wobei  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  mitgerissen werden u. ein inniges Gemisch entsteht. Bei der heftigen Bewegung des Reaktionsgemisches im Gleichstrom auf einer verlängerten Strecke wird die zur vollständigen Umsetzung notwendige Zeit gegeben. (Schwz. P. 252 132 vom 30/3. 1942, ausg. 16/9. 1948. D. Prior. 19/5. 1941.)

BAUR. H 274

Krebs & Co., Zürich, Schweiz, *Gewinnung von Natriumbicarbonat als Nebenprodukt der Natriumchlorid-Elektrolyse*. Die von den Na-Amalgam-Zersetzertrögen abfließende Lauge, die möglichst zwischen 40 u. 80 g/l  $\text{NaOH}$  u. 40—80 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthalten soll, wird fortlaufend mit  $\text{CO}_2$  behandelt u. die vom ausfallenden  $\text{NaHCO}_3$  abgetrennte, noch  $\text{NaHCO}_3$ -haltige Mutterlauge wird den Zersetzertrögen fortlaufend wieder zugeführt. Das dem Kreislauf zur Zers. des Amalgams zugeführte W. wird getrennt von der vom  $\text{NaHCO}_3$  abgetrennten Mutterlauge zugeführt. (Schwz. P. 253 010 vom 14/5. 1946, ausg. 16/10. 1948.)

HEINSEN. H 274

André Gabriel Édouard Tardieu, Frankreich, *Herstellung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$* . Man geht von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CaCO}_3$  oder von  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{CaCO}_3$  aus. Im ersten Fall werden folgende Rkk. durchlaufen: a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaNO}_3$ ; b)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$ ; c)  $2\text{NaNO}_3 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 2\text{NaHCO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; d)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ; e)  $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sind  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{CaCO}_3$  die Ausgangsstoffe, so kommen nur die Rkk. b—e in Betracht. — Fügt man nämlich nach a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu einer nach d) erhältlichen Lsg., so entsteht nach a) eine Lsg. von  $\text{NaNO}_3$  u. ein Nd. von  $\text{CaSO}_4$ -Hydrat, das leicht in den  $\text{NaNO}_3$ -Lsgg. sich löst. Durch Zusatz von  $\text{BaCO}_3$  kann man die Lsgg. leicht von  $\text{CaSO}_4$  durch doppelte Umsetzung unter Bldg. von  $\text{BaSO}_4$  u.  $\text{CaCO}_3$  befreien.  $\text{CaCO}_3$  liefert nach b) das erforderliche  $\text{CO}_2$  u.  $\text{CaO}$ . —  $\text{MgCO}_3$  löst sich in W. unter  $\text{CO}_2$ -Druck u. die Löslichkeit von  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  ist um so größer, je höher der Druck u. je tiefer die Temp. ist. Nun erfolgt Rk. c), d. h. Bldg. von unlösl.  $\text{NaHCO}_3$  u. von lösl.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Die von  $\text{CO}_2$  befreite Lsg. dieses Salzes wird mit Kalkmilch zu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nach d) umgesetzt; dann wird  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  abfiltriert u. die Lsg. von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wieder in Rk. a) eingesetzt.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kehrt nach Carbonatisierung in Rk. c) zurück.  $\text{NaHCO}_3$  (aus Rk. c) gibt bei Calciniierung nach e)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Das dabei auftretende  $\text{CO}_2$  wird zur Carbonatisierung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  benützt. — Dient  $\text{NaNO}_3$  als Ausgangsstoff, so entsteht  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  als Nebenprodukt. (F. P. 940 018 vom 6/1. 1947, ausg. 1/12. 1948.)

DONLE. H 274

Idaho Maryland Mines Corp. und Helmuth R. Brandenburg, V. St. A., *Herstellung von  $\text{MgSO}_4$* . Man behandelt ein  $\text{MgO}$  enthaltendes Material, z. B. calcinierten Serpentin oder Magnesit, bei n. Temp. mit  $\text{SO}_2$  in solcher Menge, daß prakt. alles  $\text{MgO}$  u.  $\text{CaO}$ , ein Teil von Fe, gegebenenfalls Spuren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. kleine Mengen  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{K}_2\text{O}$  in Sulfite

u. Sulfate umgewandelt werden. Geht man von durch Rösten von Pyrit gewonnenem  $\text{SO}_2$  aus, so ist der Reaktionsverlauf, da auch  $\text{SO}_3$  vorhanden ist, dieser:  $2 \text{MgO} + \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgSO}_3 + \text{MgSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nun filtriert man das Prod., das z. B. aus einem wss. Brei des calcinierten Materials u. aus gasförmigem  $\text{SO}_2$  gewonnen wurde, u. verjagt aus dem Filtrat entweder das  $\text{SO}_2$  oder oxydiert es zu  $\text{SO}_3$ . Die Sulfite von Mg u. Fe werden zu Sulfaten oxydiert. Als Oxydationsmittel dient Luft ( $\text{O}_2$ ), auch ozonisierte Luft in Ggw. eines Katalysators ( $\text{MnSO}_4$ ); Zerstäubung der Fl. begünstigt den Vorgang. Schließlich leitet man noch  $\text{Cl}_2$ , Ozon od. dgl. durch die Lsg. (wobei ein Überschuß vermieden werden soll), führt  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  mittels MgO in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  über, trennt diese Verb. ab u. befreit das Filtrat gegebenenfalls von kleinen Mengen anderer Verunreinigungen (Si-, Ca-Verbb.). Beim Eindampfen fällt reines  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  an. (F. P. 938 414 vom 14/8. 1946, ausg. 15/9. 1948. A. Prior. 8/6. 1943.) DONLE. H 282

Solvay & Co., Brüssel, Belgien, *Herstellung von basischem Calciumchlorat*. Man setzt zu einer Calciumchloratlsg. bei Tempp. zwischen 50 u. 100° Kalk zu. Dabei fällt eine Verb. der Formel  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  aus. Löst man die Kristalle dieser Verb. in W., so zerfällt sie in  $\text{CaO}$  u.  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ . (Schwz. P. 248 475 vom 29/10. 1945, ausg. 1/3. 1948. Belg. Prior. 5/12. 1944.) NEBELSIEK. H 283

Standard Oil Development Co. und Charles N. Kimberlin jr., V. St. A., *Herstellung von Tonerdehydratsolen*, dad. gek., daß man amalgamiertes Al mit einer verd. Säure in Berührung bringt u. gleichzeitig ein  $\text{O}_2$ -haltiges Gasgemisch einbläst. — Z. B. bedeckt man 5 (Teile) Al-Späne mit 50 W., das 0,125 Hg(II)-Acetat enthält, entfernt nach 5 Min. das W. u. ersetzt es durch 200 einer 1,25%ig. Essigsäure. Bei 27° wird Luft eingeblasen. Nach 5 Stdn. gewinnt man ein Sol, das 5,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält. — Die Prodd. können getrocknet u. als Gele verwendet werden. (F. P. 940 153 vom 28/1. 1947, ausg. 6/12. 1948. A. Prior. 14/3. 1946.) DONLE. H 294

Herbert Hans Greger, V. St. A., *Herstellung wasserlöslicher, bei gewöhnlicher Temperatur fester Al-Phosphate*, dad. gek., daß man die Rk. zwischen Al-Hydrat u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in mehreren Stufen vor sich gehen läßt. Z. B. setzt man geeignete Mengen der Stoffe zunächst zu einem Mono-Al-Phosphat um u. behandelt dieses dann mit weiteren Mengen Al-Hydrat bis zur Entstehung von Phosphaten, die mehr Al enthalten (Temp. ca. 100°). Das Hydrat soll eine Teilchengröße von 0,3—0,6  $\mu$  haben u. die Rk. mehrere Stdn. dauern. Vor der 2. Stufe kann das Mono-Al-Phosphat abgekühlt werden. — Der W.-Geh. der Ausgangsstoffe u. der Reaktionsmasse wird überwacht. Das Mengenverhältnis zwischen Al-Hydrat u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  soll so groß sein, daß Al-Phosphate, in denen das Verhältnis von Al zu Phosphat zwischen  $\frac{1}{2} : 3$  bis  $1 : 3$  liegt, entstehen können. — Beispiele; weitere Einzelheiten; Diagramm. (F. P. 941 080 vom 18/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 13/7. 1943.) DONLE. H 294

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

I. I. Kitaigorodski und I. D. Tykatschinski (unter Mitwirkung von Je. K. Winoogradowa), *Prozeß der Glasbildung beim Erhitzen einer aus 4 Komponenten bestehenden Magnesium enthaltenden Mischung*. Verwandt wurde eine Mischung der Zus. 72,59% ( $\text{SiO}_2$ , 15,23  $\text{Na}_2\text{O}$ , 8,63  $\text{CaO}$  u. 3,55  $\text{MgO}$  (I), die in ihren Mengenverhältnissen dem *Furkoglas* (71,5% ( $\text{SiO}_2$ , 1,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15,0  $\text{Na}_2\text{O}$ , 8,5  $\text{CaO}$  u. 3,5  $\text{MgO}$ ) entsprach. Die Erhitzung von I zeigte folgenden Verlauf: 1. Bldg. der Doppelsalze  $\text{MgNa}_2(\text{CO}_3)_2$  (II) u.  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$  unterhalb von 400° (Auftreten von II bei 240°); 2. Bldg. von *Mg-Silicaten* (III) bei 480°; 3. Bldg. von *Ca-Silicaten* u. ihre Umsetzung mit III (Bldg. kleinster Kristalle der Gruppe der Pyroxene) bei 600° u. höher; 4. Auftreten der fl. Phase bei 800°; 5. Schmelzen aller Bestandteile (mit Ausnahme einzelner korrodierter Quarzkristalle) bis 1200°. Die Unters. ergab, daß in der Mischung I die Rk. u. Dissoziation der Carbonate, die Silicatbildung u. das Schmelzen früher beginnen, energ. verlaufen u. bei niedrigerer Temp. beendet sind als in der aus 3 Komponenten bestehenden Na-Ca-Mischung. Vff. geben eine Aufteilung des Prozesses in 15 verschied. Phasen unter Angabe der auftretenden Rkk. u. der Tempp., bei denen sie ablaufen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1149—52. 21/2. 1948. Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) FÖRSTER. 6170

Georges Millot, *Die Natur und die Entstehungsgeschichte von Tonmineralien einer sekundären Sedimentationsschicht*. Die Analysen von 8 verschied. Tonen werden mitgeteilt, u. die Zus. wird diskutiert. Die Fe-Gehh. schwanken zwischen 2 u. 14%, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehh. zwischen 13,5 u. 29%, die  $\text{SiO}_2$ -Gehh. liegen einheitlich um 50%, die MgO-Gehh. schwanken zwischen 1,5 u. 8%, die Alkali-Gehh. zwischen 4,5 u. 9,4%. Die

Tone werden an Hand der Analysen näher charakterisiert. (Verre Silicates ind. 13. 119—22. Dez. 1948. Nancy, Univ., Geolog. Inst.) K. SEIDEL. 6216

—, Die Puzzolanlagerstätten der Auvergne und ihre Verwertung. Allg. Ausführungen u. Analysenangaben (D. durchschnittlich 2,70, Vol.-Gewicht etwa 0,75). (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1948. 339—40. Dez.) STEINER. 6222

H. Schwarz, Über die Berechnung der mineralischen Zusammensetzung der Portlandzemente. Die bisherige Angabe von Zementanalysen in Form der Oxyde gibt über die mineral. Zus. keine Aufklärung. Diese kann nach der Meth. von BOGUE-LEA, wobei LEA nur Korrekturen hinzugefügt hat, berechnet werden. Die Werte der 1. Meth. sind dann richtig, wenn der Aluminatmodul: %  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  zwischen 0,9 u. 1,7 liegt, andernfalls sind die Korrekturen anzubringen, die wiederum je nach schneller (Glasbildg.) oder langsamer Abkühlung (Kristallisation) der Zementklinker von der Sintertemp. (1400°) an verschied. sind. Bei der Meth. von GRONOW werden die mineral. Zus. der fl. u. festen Phase des gesinterten Zementklinkers u. die Sintertemp. berechnet. Für beide Methoden sind ausführliche Berechnungsbeispiele aufgeführt. Abschließend werden Wert u. Gültigkeitsbereich der Verff. erörtert. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 247—55. Aug. 1948. Zürich.) DICKHAUT. 6252

Hans Wassmer, Ennetbaden, Schweiz, Herstellung von weißem Zement. Während bisher zu dessen Herst. in einem Drehrohfen das gebrannte Gut ungefähr an der heißesten Stelle dem Ofen entnommen u. unter Luftabschluß abgeschreckt wurde, wird nunmehr Luft in den Ofen geführt, um dort die heißeste Stelle im Drehrohr zu erhalten. Bei dieser Lokalisierung der heißesten Zone innerhalb des Drehrohres genügt ein Kranz von Öffnungen zur Einführung von Luft. Große Abschreckbecken sind nicht mehr erforderlich. Die eintretende Luft hat nicht, wie früher angenommen wurde, eine schädliche oxydierende Wrkg. auf das Brenngut, sondern bewirkt eine bessere Verbrennung, u. zwar gerade an dem Ort, an dem die höchste Temp. gewünscht wird. Der Kranz von Öffnungen dient auch gleichzeitig zur Klinkerentnahme, indem unmittelbar unter der jeweils untersten Öffnung des Drehrohres ein kleineres Abschreckgefäß mit W. sich befindet. (Schwz. P. 254 739 vom 11/1. 1947, ausg. 16/12. 1948.) BEWERSDORF. 6223

Master Builders Co., Cleveland, O., übert. von: Donald R. MacPherson, University Hights, O., V. St. A., Hydraulischer Zement mit beschleunigter Abbindung und Erhärtung. Die trockene Mischung besteht aus einem hydratl. Zement u. 0,01—6 (0,1—0,4) % festen Rückständen fermentierter Sulfitlauge, die frei von fermentierbaren Zuckern (wie sie in noch unfermentierter Sulfitlauge enthalten sind) sind, u. vorzugsweise noch 0,1—2,5%  $CaCl_2$  u./oder Puzzolanerde u./oder 0,005—0,5% substituierte Benzoesäuren u./oder deren Salze u./oder Ester. (A. P. 2 435 594 vom 20/10. 1945, ausg. 10/2. 1948.) SCHREINER. 6223

G. W. Whitesides, Anchorage, Ken., V. St. A., Überziehen von frischgegossem Beton mit einer dünnen wasserdichten Schicht, durch Bestreichen mit einem Überzugsmittel, das ein nicht flüchtiges, wasserzurückhaltendes harzartiges oder bituminöses Material (Asphalt-, Steinkohlenteer- oder Fettsäurepech, synthet. Harze mit niedriger VZ.), ferner ein flüchtiges Lösungsm. für diese Grundmasse, bes. KW-stoffe, u. ca. 1—5% wasserunlös. Seife, bes. Al- oder Zn-Stearat, enthält. — Beispiel: 50 (Teile) Asphaltpech, 50 Terpentinersatz oder Toluol u. 3 Al- oder Zn-Stearat. Die MM., die auch aufgespritzt werden können, sollen das Austrocknen der Gußstücke während des Abbindens verhindern. (Schwed. P. 123 654 vom 27/3. 1940, ausg. 21/12. 1948. A. Priorr. 27/3. 1939 u. 1/6. 1942.) J. SCHMIDT. 6225

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, Schweiz, Brennen von carbonathaltigem Gestein. Die Erhitzung auf Zers.-Temp. erfolgt durch heiße,  $CO_2$  enthaltende Gase, die mittels eines elektr. Lichtbogens auf die für Zers. erforderliche Temp. gebracht werden, wobei man in den Lichtbogen mindestens teilweise die bei der Zers. der Carbonate (Kalkstein) entstehenden,  $CO_2$  enthaltenden Gase einführt. (Schwz. P. 251 381 vom 7/9. 1945, ausg. 2/8. 1948.) NEBELSIEK. 6227

Ernst Kallen, Frutigen, Schweiz, Ziegelsteine. Etwa 50 (Teile) eines Gemisches aus Ziegelsplitt, Ziegelmehl u. Staub von Bauabfällen, 30 quarzarmen Ton, 13 Sand, 5 W. u. 2 Sulfitablauge werden gemischt u. durch Pressen unter starkem Druck geformt. Die Formlinge werden bei Temp. von 800—900° gebrannt. Es können Hintermauerungssteine, Hartbrandsteine, Platten, Dach- u. Hohlziegel hergestellt werden. (Schwz. P. 252 094 vom 3/9. 1946, ausg. 16/9. 1948.) REINHART. 6229

Andor Salgó, Budapest, Ungarn, Herstellung von Belagplatten. Ein Gemisch aus Schwermetallosilicat, wie Fe-Silicat, Zement u. W. wird durch Pressen zu Platten ver-



formt, deren Oberfläche dann geschliffen wird. Zweckmäßig wird das Schwermetallsilicat zum Teil in Mehlform, zum anderen Teil in grobkörniger Form angewendet. Sandzusätze können außerdem noch mit verwendet werden. (Schwz. P. 252 316 vom 25/11. 1946, ausg. 16/10. 1948. Ung. Prior. 10/9. 1942.) HANS HOFFMANN. 6229

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

P. I. Schawrygin, *Die Bodenlösungen in versalzten Böden*. Unters. der Bodenlsgg. in der Hungersteppe Mittelasiens: im Laufe eines Jahres unterliegt die Konz. der Bodenlsgg. starken Änderungen. In künstlich bewässerter Grauerde ist die Bodenlsgg. chlorid-sulfatig, in unbewässertem Salzboden aber sulfat-chloridig. Im Sommer wächst die Konz. der Lsg. hauptsächlich durch Anwachsen der NaCl- u. MgSO<sub>4</sub>-Gehalte. Der höchste Geh. an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> findet sich in den Bodenlsgg. im Winter. Beim Aufgehen der Baumwollsaaten darf der Salzgeh. der Bodenlsg. 8—9 g/l nicht übersteigen, in der übrigen Vegetationsperiode aber in der kultivierten Bodenschicht nicht über 12—16 g/l betragen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 717—25. Dez. 1948.) LEUTWEIN. 6304

Eilh. Alfred Mitscherlich, *An der Grenze der Ertragssteigerung*. VI. untersucht die durch höchste N-Gaben aufgetretenen Ertragsschädigungen u. ergänzt sein Wirkungsgesetz mit der Schädigungskonstanten k. Je nach Lagerfestigkeit der Getreidearten ist k verschieden. Durch höhere N-Düngung ist k bei Weizen 0,032, Hafer 0,1, Roggen 0,185, So.-Gerste (Stroh) 0,073, So.-Gerste (Korn) 0,148. Der errechnete Höchstertrag kann infolge der mangelnden Standfestigkeit unseres Getreides nicht erreicht werden, da die Dünger große Schädigungen verursachen. Die berechneten Höchsterträge bei erhöhter N-Gabe werden bei Weizen nur bis zur Hälfte, beim Hafer bis zu  $\frac{1}{3}$  u. beim Roggen bis zu  $\frac{1}{4}$  erreicht. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. K<sub>2</sub>O zeigen die Erscheinungen nur in so geringem Maße, daß die volle Düngermenge zur Erreichung des Höchstertrages gegeben werden kann. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 193—200. 1948. Berlin, Univ., Inst. für Kulturtechnik.) HANNEMANN. 6304

H. Baumann, *Die Ertragsbildung in Rekorderntejahren bei Getreide*. Die Erträge von 1929—38 deuten an, daß Rekordernten dann erreicht werden, wenn der Witterungsablauf, bes. z. Zt. der Entw. u. des Ährenschiebens, den Grundsätzen der Lebensfunktionen der Getreidearten bei geringsten Dissimilationsverlusten angepaßt ist. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 114—129. 1948. Berlin, Univ., Inst. für Kulturtechnik.) HANNEMANN. 6304

T. Wallace und E. Catlow, *Düngungsversuche mit Feldpflanzen*. 14. Mitt. *Wirkungen von Stalldünger und verschiedenen Düngerbehandlungen bei drei Kartoffelsorten*. Bericht über die Fortsetzung früherer Verss. mit 3 typ. Kartoffelsorten. In allen Fällen gaben Stalldung bzw. NPK-Volldüngung die höchsten Ertragszahlen. NaCl kann trotz Mobilisierung von Bodenkali die direkte Kalidüngung nicht ersetzen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1948. 91—94.) GRIMME. 6304

T. Wallace und E. Catlow, *Düngungsversuche mit Feldpflanzen*. 15. Mitt. *Wirkungen von Stalldünger und anderen Düngungsmethoden bei Kartoffeln*. (14. vgl. vorst. Ref.) Bei diesen Verss. wurden Stalldünger u. Kompostdünger mit anorgan. Düngemitteln verglichen. Hierbei führte reine anorgan. Düngung in der Regel zu mehr oder weniger starken Mg-Mangelercheinungen. Die Erträge waren bei Stalldünggabe stets am höchsten, am niedrigsten bei K<sub>2</sub>O-Mangel. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1948. 95—98.) GRIMME. 6304

T. A. Rabotnow, *Über den Einfluß von mineralischen Düngemitteln auf den Pflanzenwuchs subalpiner Wiesen*. Die untersuchten Coenosen werden durch Pflanzen gebildet, die sich bzgl. ihrer Ökologie unterscheiden. Die Rk. in Coenosen wachsender Pflanzen auf Düngemittel ist jedoch nicht nur durch ihre ökolog. u. biol. Eigg. u. den Charakter des physikal. Mediums bedingt, sondern auch durch die Wechselwrkkg. zwischen ihnen u. den mit ihnen zusammen wachsenden Pflanzen. Ferner können auch einzelne Exemplare der gleichen Art in derselben Coenose auf Düngemittel verschieden reagieren. — Auf den untersuchten subalpinen Wiesen, die genügend mit W. versorgt sind, geht der Konkurrenzkampf der Pflanzen in erster Linie um die Nährstoffe. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 33. 475—86. Sept./Okt. 1948. Moskau, Futtermittelinst.)

V. PEZOLD. 6304

A. Je. Kotschergin, O. A. Osstroumowa und Je. I. Schtscherbakowa, *Die Bedeutung des Düngers für die Erlangung hoher und beständiger Ernten des Winterweizens in Sibirien*. Winterweizen, der auf abgeernteten Sommerweizenfeldern nach der LYSSENKO-Meth. im Herbst gesät ist, gedeiht auch unter den rauen Bedingungen der Steppe u. Wald-

steppe Sibiriens normal, wenn der P- u. N-Bedarf der Pflanze in der krit. Periode des Wiederauflebens im Frühjahr ausreichend gedeckt wird. Dieses kann erreicht werden: 1. durch genügend hohes Düngniveau bei der vorausgegangenen Sommerweizenkultur, 2. durch Eintragen von P-N-Dünger während der Saat u. 3. durch Nachdüngung mit natürlichem u. künstlichem Dünger. Als wirksamstes P-Düngemittel empfehlen Vff. Superphosphat, als wirksamstes N-haltiges  $\text{NaNO}_3$ . Weniger wirksam sind  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . (Агробиология [Agrobiologie] 1948. Nr. 6. 97—108. Nov./Dez. Omsk, Sibir. Wiss. Forschungsinst. für Getreidewirtschaft.) v. PEZOLD. 6304

K. Schmalfluss, *Über Versuche zur Spurenelementwirkung des Chilesalpeters in Zylinderversuchen aus den Jahren 1937 und 1938*. In zweijährigen Zylindervers. mit Dahlemer Boden u. Hafer, Sommerweizen, Sommerroggen u. Körnermais als Versuchspflanzen wurde mit Chilesalpeter u. synthet. Natronsalpeter gedüngt. Es zeigten sich keine Unterschiede in den Erträgen, Tausendkorngewichten u. im Korn/Stroh-Verhältnis. Eine Änderung der Boden-Rk. von  $\text{pH}$  4,7 auf 6,3 war während der 2 Versuchsjahre infolge der physiol.-alkal. Düngung eingetreten. Die mit Chilesalpeter gedüngten Pflanzen hatten einen höheren Jod- u. Bor-Geh. aufzuweisen. Die Ertragsbildg. der Getreidearten auf dem Felde wird durch die Spurenelemente nicht gefördert. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 35—40. 31/1. 1948. Berlin, Univ., Inst. für Pflanzenernährung, Bodenchemie u. Bodenbiologie.) HANNEMANN. 6304

B. Arenz und W. Schropp, *Fruchtfolgeversuche mit steigenden Stickstoffgaben in Form von Kalkstickstoff*. (Vgl. NIKLAS, SCHROPP u. ARENZ, C. 1939. I. 1233.) Bei umfangreichen Fruchtfolge-Vers. mit steigenden Gaben von Kalkstickstoff (I) ergab sich daß die Ernteerträge durch I-Gaben im langjährigen Durchschnitt bei Getreide um 15—54%, bei Ölfrüchten um 13—90% u. bei Hackfrüchten um 33—68% erhöht werden konnten. Die Ausnutzung des gegebenen I durch die Früchte ist abhängig von der Stellung der Pflanze in der Fruchtfolge. Am besten wurde I durch Hackfrüchte ausgenutzt, wobei auch eine aufs Doppelte erhöhte I-Gabe noch gleich gut oder sogar noch stärker verwertet wurde als die einfache. Nur beim Getreide ergab sich, daß bei höherer I-Gabe die Ausnutzung gegenüber der niedrigeren abnahm. Auch bei hohen I-Gaben ging die Leistung je Einheit N gegenüber der niedrigeren Menge nur mäßig zurück. Die höhere N-Düngung hatte also neben der erstrebten Erzeugungssteigerung auch noch eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit zur Folge. Die Düngung mit I wirkte auch günstig auf die Boden-Rkk., obwohl die zugegebenen Mengen I nicht ausreichten, um eine zusätzliche Kalkdüngung entbehrlich zu machen. (Beitr. Agrarwiss. 1948. 12—19. München, TH, Agrikulturchem. Inst. Weihenstephan.) WALCKER. 6304

C. Bould, *Nährstoffersatz in Beziehung zur Obstbaumernährung*. 1. Mitt. *Probleme und Methoden*. Die Nährstoffzufuhr zu Obstbäumen kann durch direkte Düngung, Mobilisation der Bodenkräfte durch geeignete Kulturmaßnahmen, durch Zuführung von Nährstofflsg. durch Staminjektion, durch Blattspritzung u. durch Mobilisation über verschied. Deckpflanzen erfolgen. Vergleichende exakte Unterss. fehlen zur Zeit noch. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1948. 46—50.) GRIMME. 6304

E. J. Hewitt und E. W. Jones, *Molybdän als Pflanzennährstoff*. *Wirkungen von Molybdänmangel auf verschiedene Gemüse-, Getreide- und Futterpflanzen*. Beschreibung der durch Mo-Mangel bei den einzelnen Kulturpflanzen ausgelösten Mangelerscheinungen. Die Mo-Schädigungen ähneln in mancher Beziehung den N-Mangelschäden. Mo-Mangelschaden läuft meistens parallel mit Minderwachstum. Nitratbestimmungen in Blattextrakten von Mo-Mangelpflanzen zeigen in der Regel eine erhebliche Nitrat-speicherung. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1948. 81—90.) GRIMME. 6304

Cesarina Poma Treccani, *Einfluß von Natrium-2,4-dichlorphenoxyacetat auf die Erzeugung von Tomaten, Kürbissen und Wassermelonen*. Bei Vers. mit Tomaten ergaben Spritzungen mit 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. von Na-2,4-dichlorphenoxyacetat zu parthenocarp. Fruchtbildg., wobei es nicht nötig war, die Blüten zu emaskulieren. Die Früchte entwickelten sich ohne Hohlstellen u. waren kräftig gefärbt. Ihre Samen waren jedoch unfruchtbar. Bei Kürbissen versagte die bei Tomaten beobachtete Wrkg., jedoch erfolgte eine beschleunigte Fruchtreife. Bei Wassermelonen verzögert sich die Fruchtreife. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 173—99. 1948. Mailand, Staz. sperim. di Ortofrutticoltura.) GRIMME. 6304

A. R. Werner und N. W. Orłowski, *Über die Rolle der sulfatreduzierenden Bakterien im Salzhaushalt der Böden von Baraba*. Um die in der Baraba weit verbreiteten Versalzungserscheinungen zu klären, haben Vff. eine Reihe von Vers. angestellt, die eine

große Aktivität von sulfatpaltenden Bakterien in den Böden u. Grundwässern der Zentral-Baraba dargetan haben. Am größten war die Aktivität dieser Bakterien in den Sumpfgürteln u. dem daran anschließenden Boden. Die durch sie hervorgerufenen Änderungen in dem Verhältnis von Sulfaten zu den Carbonaten können vielleicht auch das weitverbreitete Vork. von Soda in den Salzböden von Baraba erklären. (Почвоведение [Pedology] 1948. 553—60. Sept. Ubinsk, Meliorationsversuchstation.) LEUTWEIN. 6306

B. I. Rukawischnikow, *Ein neues Fungicid—Kupferchlorid und Kupferhypochlorit*. Das empfohlene Präp., ein kakaobraunes Pulver, besteht aus 31% CuCl mit geringer Beimischung von CuOCl, Füllmitteln u. Stabilisatoren (Mehl u. Kaolin), Haftmitteln (Casein u. Dextrin) u. eingedampftem Alkalisulfid. Bei Verwendung in 5 bzw. 10%ig. Suspension hat das Präp. annähernd die gleiche Wrkg. wie Bordeauxbrühe der gleichen Konz., hat aber dieser gegenüber den Vorteil eines geringeren Cu-Verbrauchs (7,27 gegenüber 25,5%) u. des Fortfalls eines Kalkzusatzes. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 6. 36—39. Juni 1948. Moskau, Landwirtschaftl. Timirjasew-Akad.) FÖRSTER. 6312

A. McMartin, *Saatgut-Beizen und -Schutzmittel*. Geschichtliche Übersicht über Saatgut-Beizen vom Altertum bis in die Jetztzeit. (South African ind. Chemist 2. 24—44. März. 62—65. April 1948. Mount Edgecombe, Natal, S. A. Sugar Assoc., Exp. Stat.) SCHLÄGER. 6312

A. F. Jelitschew, *Asche als Mittel zum Beizen der Sommerweizensaat gegen Staubbrand*. Ofenaschelsg. läßt sich mit gutem Erfolg zur Staubbranddesinfektion der Sommerweizensaat verwenden. Bei sehr konz. Lsgg. kann die Keimfähigkeit des gebeizten Saatgutes allerdings geschädigt werden; Vf. empfiehlt daher, mit der zu beizenden Weizensaat nach Anfeuchten mit Aschelsgg. verschied. Konz. Keimverss. bei 45° während 3,5 Stdn. durchzuführen. — Aschelsg. läßt sich nach Vf. außer als Beizmittel möglicherweise auch als Stimulans zur Steigerung des Ernteertrages verwenden. (Селекция и Семеноводство [Selekt. u. Samenzucht] 15. Nr. 4. 57—58. April 1948. Stalingrad, Staatl. Selektionsstat.) PEZOLD. 6312

O. F. Lubatti und B. Smith, *Bestimmung von Begasungsmitteln*. 19. Mitt. *Sorption von Methylbromid durch Zwiebelsamen*. (Vgl. C. 1945. II. 58.) Die Sorption von CH<sub>3</sub>Br an Zwiebelsamen wurde verglichen mit der an Weizen, Sojabohnen, Sultaninen u. Erdnüssen. Weizen zeigte die geringste Sorption, ölhaltige Samen die stärkste sowohl gegen öllösl. als auch gegen wasserlösl. Begasungsmittel. Alle Sämereien zeigten einen Anstieg der Sorption mit steigendem W.-Gehalt. Sultaninen zeigten die geringste Sorption. Anormal starkes Ansteigen der Sorption zeigte sich, wenn die Sorption auf eine chem. Rk. zurückzuführen ist. Verschied. Arten von Zwiebeln (Allium) enthalten S-haltige Öle, die sich mit Methylbromid verbinden. Von 7 zu 9% W.-Geh. fällt die Sorption ab u. erreicht bei etwa 16% ein Maximum. Mit steigender Feuchtigkeit nimmt die Keimkraft der begasteten Samen ab u. erreicht bei 17,8% W. den Wert Null. (J. Soc. chem. Ind. 67. 297—309. Aug. 1948. Sunninghill, Berks., Imperial Coll. Field Stat., Silwood Park.) HAEVECKER. 6312

O. F. Lubatti, John Russell und J. S. Porter, *Begasung von landwirtschaftlichen Produkten*. 1. Mitt. *Eine Begasungskammer für Zwiebelsamen*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung einer innen mit Metall ausgekleideten Begasungskammer, an der außen ein Röhrensystem angebracht ist, um die Gaszirkulation zu bewerkstelligen. In die Kammer von 616 Liter Inhalt wird Methylbromid durch Zertrümmerung einer Ampulle mit bekanntem Inhalt gegeben. Abb. der Kammer u. des Ampullenzertrümmerungsapparates. (J. Soc. chem. Ind. 67. 309—13. Aug. 1948.) HAEVECKER. 6312

Franz Theisig, *Über Vernebelung von Kontaktgiften*. Die vom Vf. mit einer 70% DDT-Wirkstoff (I) enthaltenden Nebelmasse durchgeführten Verss. lassen erkennen, daß die Vernebelung von I zur Bekämpfung von Schädlingen über große Flächen u. Räume hinweg angewendet werden kann. (Pharmazie 3. 354—56. Aug. 1948.)

RIEMSCHEIDER. 6312

—, *Insekticider Rauch*. Bericht über Voraussetzungen u. Herst. von insekticidem Rauch, der DDT, HCH u. Azobenzol enthält. (Nature [London] 161. 574—75. 10/4. 1948.)

RIEMSCHEIDER. 6312

P. Steiner, *Die neuen Kontaktinsekticide der DDT-, Hexa- und E-Gruppe*. Kurzer Übersichtsbericht. (anz. Schädlingskunde 21. 33—36. Juni 1948. Braunschweig, Biol. Zentralanst.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Gustav Lietz, *Zur Kenntnis und Anwendung von Dichlordiphenyltrichlormethylmethan (DDT) in der modernen Insektenbekämpfung*. An Hand der Arbeiten von

LÄUGER u. Mitarbeiter (C. 1945. II. 1537), DOMENJOZ (C. 1945. I. 836) u. neuerer deutscher Arbeiten von MÜLHENS (C. 1948. I. 246) u. RIEMSCHEIDER (C. 1947. 1405) u. a. wird ein Überblick über die Kenntnisse der Anwendung des DDT gegeben. (Pharmazie 3. 390—97. Sept. 1948. Chemnitz, Fettchem. Fowawerke, Pharm. Labor.)

RIEMSCHEIDER. 6312

W. E. Ripper, R. M. Greenslade, J. Heath und K. Barker, *Neue Anwendungsformen von DDT mit selektiven Eigenschaften*. Durch Einhüllen der DDT-Partikelchen mit bes. behandelter Cellulose, die für *Pieris Brassicae* L. (I), *P. rapae* L. (II) *Tortrix prunibana* Hübn. (III), aber nicht für Dipteren verdaulich ist, konnten Vff. zur Bekämpfung von I, II u. III eine selektive insekticide Wrkg. des DDT erzielen. (Nature [London] 161. 484. 27/3. 1948. Harston, Cambridge, Pest Control, Ltd.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Hermann Fischer, *Zur Biologie und Bekämpfung des Pflaumenwicklers (Laspeyresia funebrana Tr.) in Norddeutschland*. Freiland- u. Laboratoriumsverss. zur Bekämpfung des Pflaumenwicklers mit den Präpp. Nicotinseifenbrühe, Nikopren, Spritz-Gesarol, Bladan u. E 605f, letzteres bei Anwendung von Konz. von 0,01 u. 0,02%, ergaben nur für E 605f befriedigende Resultate. (Anz. Schädlingskunde 21. 40—43. Juni 1948. Pflanzenschutzamt Schleswig-Holstein.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Hellmuth Gäbler, *Nonnenprognose und -bekämpfung unter Berücksichtigung der derzeit gegebenen Möglichkeiten*. Vorschläge zur einheitlichen Durchführung der sogenannten Nonnenprognose u. großzügigen Bekämpfung des so gefährlichen Schädlings. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 90—93. 121—23. 15/3. u. 15/4. 1948. Tharandt.)

GRIMME. 6312

A. N. Kassichin und L. T. Jatzyna, *Hexachloran und das Problem des chemischen Verfahrens zur Bekämpfung der Drahtwürmer*. Die beste Anwendungsmeth. für Hexachloran bestand in der vorherigen Einbringung des Präp. mit dem Dünger bei Frühjahrssaussaat von Körnerfrüchten. Als wirksamste Dosierung erwies sich bei kompakter Einbringung eine Menge von 40 kg/ha, bei nesterförmiger Einbringung eine solche von 16 kg/ha. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 4. 41—44. 1948. Moskau, Zweigstelle des Allunionsinst. für Pflanzenschutz.) FÖRSTER. 6312

O. Jancke und E. Arnold, *Stand der San-José-Schildlaus-Verseuchung und -Bekämpfung in der Pfalz im Frühjahr 1948*. Zur Bekämpfung der San-José-Schildlaus wurden bei Anwendung von Mineralöl in 3-, 4- u. 5%ig. Lösungsstärken sowie 0,025-, 0,05- u. 0,075%ig. E 605f-Lsgg. nach zweimaliger Behandlung der Bäume immer 100%ig. Abtötung der Tiere erreicht. Die für die Sommerbekämpfung geeignetsten Konz. sind 4% Mineralöl u. 0,05% E 605f. (Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst [N. F.] 2. (28.) 77—80. Mai/Juni 1948.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Karl Mayer und Karl Strenzke, *Versuche mit Gix zur Bekämpfung von Fliegen und Mücken*. Vff. berichten über Laboratoriums- u. Freilandverss. mit dem DFDT-Präp. Gix (vgl. RIEMSCHEIDER, C. 1948. II. 531). Gix wirkt schneller als Gesarol, das aber erst bei höheren Temp. u. wesentlich später als Gix unwirksam wird. 0,1 u. 0,5%ig. Gixemulsionen behielten auf Glas ihre tox. Wrkg. länger als auf Holz u. Eternit. (Anz. Schädlingskunde 21. 74—76. Aug. 1948.)

RIEMSCHEIDER. 6312

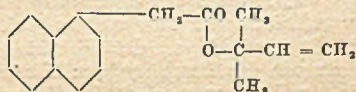
D. F. Ssokolow, *Über einige in den Böden vorhandene P-Verbindungen*. Vf. behandelt die Methodik der quantitativen Best. der in Böden vorkommenden Phosphatide u. Nucleoproteide. Er beschreibt im einzelnen die Best. der Phosphatide u. Nucleoproteide im Boden, die Methodik der Abscheidung von Nucleinsäure u. die Best. des in ihnen enthaltenen  $P_2O_5$  sowie die P-Best. in Nucleinsäure über die Purinbasen (indirekte Methode). (Почвоведение [Pedology] 1948. 502—13. Aug. Leningrad, Allunions-Wiss. Forschungsinst. für landwirtschaftl. Mikrobiol.) LEUTWEIN. 6324

Karl Schreiner, Charles Ariel Larmer Lowry, William Blanchard Topp und Carl F. G. Kopsch, Australien, *Herstellung von Düngemitteln*. Die Düngerstoffe werden in einer Trägermasse verteilt, die absorbierend wirkt, aber nicht chem. akt. gegenüber den Düngerstoffen in dem Zeitpunkt, zu welchem der Dünger zu wirken beginnt, ist. Der Träger soll so beschaffen sein, daß der Dünger sich mit dem Boden vermischt u. benetzt wird oder daß einer oder die Gesamtheit der Bestandteile des Düngers mit dem Träger einen Humus bildet, der die Tätigkeit von Bakterien erleichtert u. eine poröse, die Zirkulation von  $O_2$  um die Pflanzenwurzeln fördernde Bodenstruktur begünstigt. Solche Trägermassen sind z. B. Holzmehl, Torf, pulverisierte oder granuliertete Koralle u. bes. Sägespäne. Wenn nötig, werden aus den Spänen die Harze u. Gerbstoffe ent-

fernt, bevor die Imprägnierung mit den Düngern erfolgt. Nachdem man die Späne durch einen Trockner geschickt hat, gibt man sie, gegebenenfalls unter Anwendung von Wärme, in eine wss. Lsg. der Düngernstoffe u. trocknet die imprägnierte M. in üblicher Weise, z. B. im elektr. Hochfrequenzfeld. — Für die Ankeimung von Gartenpflanzen kann man das Prod. in Preßlinge überführen, die auf 5 Seiten von einem Schutzlack umgeben sind u. in einer Vertiefung das Samenkorn enthalten. Durch Zusatz vitaminliefernder Stoffe kann die Keimung u. das Wachstum beschleunigt werden. Sehr poröse, die Bedingungen der Bodenbelüftung gut erfüllende Preßlinge entstehen, wenn als Bindemittel ein Gemisch aus einem chem. Treibmittel, Mehl u. natürlicher Hefe benützt wird. — Ein Trägerstoff von besonderer Art ist unter hohem Druck u. hoher Temp. derart behandeltes Holz, daß seine Fasern zersprengt werden; das Aggregat von zellenförmiger Struktur wirkt wie ein Schwamm auf die Lsgg. der Düngernstoffe. Auch diese Prodd. können getrocknet u. granuliert werden. — Anleitung für die rechner. Ermittlung der für eine gegebene Pflanzenart u. einen gegebenen Boden erforderlichen Anzahl u. Menge an düngenden Zusätzen. — Es lassen sich auch Präpp. herstellen, die jeweils nur einen einzigen Düngestoff enthalten; durch Mischung dieser mit Kennfarben versehenen Prodd. kann für jede Boden- u. Pflanzenart die optimale Zus. jederzeit leicht zustande gebracht werden. Völlig steriler Boden erhält auch etwas Humus, in dem sich bereits Bakterien vorfinden. (F. P. 939 885 vom 22/1. 1947, ausg. 26/11. 1948. Austr. Priorr. 26/3. u. 21/6. 1946.) DONLE. 6275

Imperial Chemical Industries Ltd., William Tyerman Reginald, George Franklin Ralph Parmella und Arnold Herbert Lewis, England, Herstellung von Stickstoffdüngemitteln. Es wurde festgestellt, daß Cyanursäure (III) u. Ammelid (IV) langsam wirkende Düngemittel sind, während Biuret (I) phytocid wirkt. Düngemittel werden dadurch gewonnen, daß Harnstoff (II) oder I auf 200–250° erhitzt werden, bis der Geh. an I auf mindestens 10% vermindert bzw. besser überhaupt kaum mehr I vorhanden ist. II erleidet dabei einen Gew.-Verlust von 30 Gew.-%. — Ein aus II während 40 Min. bei 225° erhaltliches Prod. setzt sich aus 86% III u. 14% IV zusammen. — Die Herst. erfolgt in einem geschlossenen u. zweckmäßig geeigneten Rührbehälter. I wird unten als Pulver oder konz., wss. Lsg. zugeführt, das Prod. oben abgezogen. Die flüchtigen Bestandteile können aufgefangen werden. — Die Prodd. lassen sich dadurch granulieren, daß sie in Pulverform mit warmem W. besprengt u. in einer Granuliertrommel umgewälzt werden. — Beispiele. (F. P. 939 571 vom 7/1. 1947, ausg. 18/11. 1948. E. Priorr. 7/1. u. 4/12. 1946.) DONLE. 6285

Allied Chemical Paint Co., Ambler Park, übert. von: Franklin D. Jones, Llanerch, Pa., V. St. A., Isoprenalkoholester von Säuren, die als Pflanzenhormone bekannt sind, sind in vielen Fällen wirksamer als die freien Säuren selbst. Beispiel für ihre Darst.: 52,3 Isopren-HCl werden mit 14,7 g Ag-1-Naphthylacetat in 1 Liter Ac. 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, das AgCl abfiltriert, der Ac. verdampft u. der Rückstand mit PAe. extrahiert. Man erhält dann 52 g Isopren-1-naphthylacetat (Formel I), Öl, D.<sub>20</sub> 1,0810. In gleicher Weise kann aus Isopren-HCl u. Ag-2,4-dichlorphenoxyacetat Isopren-2,4-dichlorphenoxyacetat, Öl, D.<sub>27</sub> 1,137, gewonnen werden. In analoger Weise sind die Isoprenester folgender Säuren darstellbar: Indolylessig-, Naphthoxyessig-, 2-Methylnaphthyl-1-essig-, 4-Methylnaphthyl-1-essig-, 5,6,7,8-tetrahydronaphthyl-2-essig-, 2-Naphthoxypropion-, Dichlorphenoxypropion-, Naphthylbutter-, Indolylbutter-, Naphthoxybutter- u. Dichlorphenoxybuttersäure. Sie werden als Sprüh- u. Stäubemittel zur Beschleunigung der Keimung, Förderung der Bldg. von Wurzeln, Knospen, Blüten u. kernlosen Früchten u. Verhinderung des vorzeitigen Abfalls der Früchte verwendet. (A. P. 2 437 258 vom 5/3. 1943, ausg. 8/3. 1948.) KALIX. 6297



Maurice Gerkens, Belgien, Fett- und fleckentfernende Mittel mit insekticider Wirkung. Sie enthalten in organ. Lösungsm. Insecticide von bei n. Temp. niedrigem Dampfdruck, wie DDT oder Hexachlorcyclohexan, u. gegebenenfalls andere Stoffe, die sie in Fl., wie W., emulgierbar machen. — Beispiel: 1 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (Isomere α + β + γ) pro 1 kg Trichloräthylen (I) oder Gemisch von I u. Perchloräthylen; oder 0,2 g γ-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> oder 1–2 g DDT in der gleichen Lösungsm.-Menge. (F. P. 940 189 vom 29/1. 1947, ausg. 6/12. 1948.) DONLE. 6313

Soc. M. Milloux & F. Cazaban, Frankreich, Farbig überzogenes Papier, dad. gek., daß man der Überzugsmasse 5–10 Gew.-% eines Insecticids, wie Dichlordiphenyltrichloräthan oder Gammaxan, zumischt. (F. P. 939 826 vom 20/1. 1947, ausg. 25/11. 1948.) DONLE. 6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**J. Koerner, Oberflächenaktive Agentien.** Anwendungsmöglichkeiten oberflächenakt. Agentien in der Metallurgie: Beim Löten u. Schweißen Zugabe von benetzenden Agentien im Flußmittel. Beim Ätzen, Beizen u. Reinigen von Metallen Beseitigung der  $H_2$ -Adhäsion, die eine Benetzung der Oberfläche verhindert, durch Zugabe oxydierender Agentien wie  $H_2O_2$  oder eines benetzenden Agens, welches die Oberflächenspannung erniedrigt u. somit den  $H_2$  freisetzt. Bei der Flotation findet eine Trennung verschied. fester Komponenten durch die Benetzung einer oder mehrerer Komponenten durch W. oder wss. Lsgg. statt, z. B. Konz. von Erzen. Verminderung des Staubanfalles bei Schachtöfen durch Agglomeration der feinen Teile des Möllers mittels benetzender Agentien u. zwar je nach dem Material mit 0,1–0,25% Tergitol-08-Lsg. oder Tween-20-Lösung. (Metal Ind. [London] 73. 452–53. 3/12. 1948.) HILGERS. 6350

**N. H. Bacon, Der Kokillenverbrauch je Tonne Stahl in Abhängigkeit von Verhältnis Kokillengewicht zu Blockgewicht.** Nach einer Übersicht über den Kokillenverbrauch vor u. nach dem Kriege in engl. u. deutschen Stahlwerken wird eine Ermittlung des günstigsten Gewichtsverhältnisses Kokille/Block für die verschied. Kokillenarten angestellt u. das Ergebnis graph. dargestellt. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 158. 81–95. Jan. 1948. 160. 139–43. Okt. 1948.) HOCHSTEIN. 6382

**Pierre Nicolas, Vergleich heutiger französischer Stampfmaschinen mit ausländischen feuerfesten Stoffen.** 30 Stampfmaschinen werden untereinander bzgl. ihrer AFA (American Foundrymen's Association)-Korngröße, der chem. Zuss., der Feuerfestigkeit, der Kompressibilität u. des Schlackenangriffs durch 4 (Teile) Kalkstein, 1 Koksasche, 1 Koksasche u. 4,5 Eisenoxalat verglichen. Die  $Al_2O_3$ -Gehh. lagen im Bereich von 2,13–64,84%. Die Auswertung ist in Tabellenform zusammengestellt, der Schlackenangriff in Abb. dargestellt. (Fonderie 1948. 1124–32. April.) KRÄMER. 6382

**H. Brown, Gasabgabe von Kernbindern.** Vf. beschreibt die App., in der die Gasabgabe von Kernbindern nach teilweisem Umgießen (unten u. seitlich) des in eine runde Büchse eingepaßten Probekerns mit Al in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. Kernbinder aus Petroleumderivaten hatten die geringste Gasabgabe von etwa 360  $cm^3$  Gas/g, Leinölbinder gaben etwa 420  $cm^3$  Gas/g ab, Harnstoffharze 280 (fl. Harnstoffharz) bis 600  $cm^3$  Gas/g u. Getreidebinder um 600  $cm^3$  Gas/g. Die Geschwindigkeiten der Gasabgabe sind von Bedeutung: Harnstoffharze gaben ihre Gase sehr schnell ab, es folgten Getreidebinder, Leinöl u. Petroleumderivate. Harnstoffharze benötigten durchschnittlich 3 Min., während Petroleumderiv. 4,5 Min. brauchten. Hieraus kann man auf die Zerfallsneigung der Kerne schließen. Es wird darauf hingewiesen, daß kein Kernbinder universell die besten Resultate geben kann, sondern von Fall zu Fall der Binder zu wählen ist, dessen Eiggg. dem Verwendungszweck angepaßt am günstigsten liegen. (Foundry 76. Nr. 11. 84–87. 244–45. Nov. 1948.) KRÄMER. 6382

**F. Fere, Die Verwendung von Resinaten in Kernbindern.** Um die Grünfestigkeit von Leinölkernen zu erhöhen, reichte bei hohen u. komplizierten Kernen Melasse z. B. nicht aus. Verss., die Oberflächentrocknung durch  $MnO_2$ -Zusätze zu beschleunigen, konnten die Trocknung im Kerninnern nicht beeinflussen. Bei Verwendung von Resinaten, Lsgg. verschied. Metalloxyde in Fichten-, Kiefern- u. Lärchenharz, z. B. 45–55%  $MnO_2$ , 80%  $PbO_2$  oder 67%  $PbO_2$  +  $MnO_2$ , bestand die Kernsandmischung aus: 100 Teilen Quarzsand, 10 Teilen gemahlendem Mn-Resinat, 3 Gewichtsprozent des Sandes an Leinöl. Nach 6–24 Stdn. konnten komplizierte Kerne aus den Kästen genommen werden; nach weiterer Lufttrocknung härteten sie völlig durch u. ließen sich schon vor dem Trocknen im Ofen bei der Kontrolle gut handhaben. Die Vortrocknung wird durch trockene, warme Luft beschleunigt, durch feuchte behindert. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 147–49. April 1948.) KRÄMER. 6382

**D. Killingworth, Durchlüftung von Gießkernen und -formen.** Inhaltsgleich mit der C. 1948. II. 245 referierten Arbeit. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. B 93–B 103. 1947/1948.) HABEL. 6382

**H. Kalpers, Lunkerfreie Gußstücke aus Dauerformen.** Nach Erörterung der Ursachen für die Hohlraumbldg. wird auf die Möglichkeit der Vermeidung durch eine verbesserte Formtechnik eingegangen. Die fest aufgestampfte Form soll dem Treiben des fl. Metalls genügend hohen Widerstand entgegensetzen, während sie gleichzeitig ausreichend gasdurchlässig sein muß. Die aus keram. Dauerformen ohne Steigtrichter u. verlorene Köpfe mit nur kleinem Einguß zubereiteten Dauerformen entsprechen diesen Bedingungen. Über die Herst. der Formen u. prakt. Erfahrungen bei ihrer Verwendung wird berichtet. (Arch. Metallkunde 2. 318–20. 1948, ausg. 15/1. 1949.)

GEISSLER. 6382

R. L. Farabee, *Neues Schleudergußverfahren für Gußeisenrohre*. In eine geteilte Schleuderkokille von ca. 420° Wandtemp. wird ein Eisen mit 3,4—3,6(%) C, 1,9 bis 2,2 Si, 0,9 P, 0,6 Mn u. 0,11 S max. vergossen. Für eine lichte Rohrweite von 100 mm beträgt der Innendurchmesser der Kokille 112,5 mm, der Außendurchmesser 215 mm. Das Verf. wurde auf Grund der Beobachtung entwickelt, daß, falls das Rohr sofort aus der Kokille genommen wurde, wenn die Erstarrung ihm ausreichende Festigkeit gegeben hatte, ein völlig perlit. Gefüge anfiel, welches die sonst notwendige Glühbehandlung zum Zerfall der Carbide in der Randzone überflüssig machte. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 134—36. April 1948. Holt, Ala., Central Foundry Co.)

KRÄMER. 6382

Karl Simoneit und Wilhelm Rädker, *Stahlhohlguß als Vormaterial*. Behandelt werden die Blockherstellungsverf. durch Gießen in ruhende Formen, das Schleudern von Hohlblöcken, die Bewertung der Herst.-Verf. u. die Verwendungsmöglichkeiten für Schleuderböcke. (Stahl u. Eisen 68. 419—26. 4/11. 1948. Mülheim a. d. Ruhr.)

HABEL. 6382

Paul von Colditz, *Thermit-Lunkerpulver in der Stahlgießerei*. Vf. stellt fest, daß bei Verwendung exothermer Lunkerpulver Steiger, die sich der Halbkugelform nähern, weniger Wärme an den Formstoff abführen als zylindr. Steiger gleichen Inhalts. Die große Oberfläche begünstigt plötzliche, große Wärmeentw. aus dem Thermitpulver. Aus Vers. ist die Abhängigkeit der notwendigen Menge Thermitpulver u. der Höhe des Steigers von dem Querschnitt des Steigers kurvenmäßig dargestellt. Es wurde so vorgegangen, daß der Steiger bis zur vorbestimmten Höhe vollgegossen u. eine bestimmte Zeit mit dem Aufstreuen des Pulvers gewartet wurde, wobei Menge u. Zeit von Gieß-temp. u. Querschnitt abhängig sind. Bei 3200 cm<sup>2</sup> Querschnitt z. B. werden 54 kg Lunkerpulver aufgegeben, die Höhe der Steiger ist 200 mm, die Wartezeit im Bereich von 1480—1540° 12,5 Min. = 0,004 Min./cm<sup>2</sup> Querschnitt. Im Bereich von 650—1950 cm<sup>2</sup> Gesamtsteigerquerschnitt lagen die besten Ergebnisse. Bei größeren trat häufig ein Lunker unter dem Steiger auf, kleinere zeigten ausgezeichnete Ergebnisse, sind jedoch unwirtschaftlich. Für ein Lokomotivtrieb-rad von 750 kg mit Steigern auf Nabe (35 × 20 cm), Segment (30,0 cm Durchmesser) u. Rand (17,5 × 12,5) wurde für den kleinen Randsteiger n. Lunkerpulver, für die großen Thermit-Lunkerpulver benutzt. (Amer. Foundryman 14. Nr. 5. 48—51. Nov. 1948. Canadian Car & Foundry Co., Ltd.)

KRÄMER. 6382

A. B. Lloyd, *Das Putzen von Stahlguß*. Um Anbrennen u. Eindringen von Metall in den Formstoff zu verhindern, soll die Gasdurchlässigkeit gerade so weit gedrückt werden, bis noch keine anderen Schwierigkeiten auftreten. 100 AFA ist für grüne u. oberflächentrocknete Formen der richtige Wert. Der F. des Formstoffs soll über dem F. des Stahls liegen. Schlichten dürfen nicht mit dem Formstoff bei hohen Temp. reagieren. Beginnendes Aufschmelzen der Schlichte (SiO<sub>2</sub>) ist bei schweren Stücken besser als höchste Feuerbeständigkeit (ZrO<sub>2</sub>-Schlichten), da Schlichten letzterer Art durchlässiger sind. C-haltige Stoffe behindern das Anbrennen u. Eindringen von Metall. Die oben genannten Maßnahmen begünstigen die Schülpenbildg., bes. bei synthet. Sanden. Abhilfe kann erfolgen durch: schnelles Füllen der Form; Neigen der Form, um die Innenfläche des Oberkastens nicht einem langsam steigenden Metallspiegel auszusetzen; Zusatz von organ. Substanzen, die bei der Umwandlungstemp. des SiO<sub>2</sub> ausbrennen u. den Quarzkörnern Raum geben; Erhöhung des Tongeh. zur Steigerung der Festigkeit der Form beim Guß. Kleine umschlossene Kerne werden notfalls aus ZrO<sub>2</sub>-Sand gemacht, um das Fritten zu verhindern. Wasserputzverf., Sandstrahlen u. Stahlkiesfunken werden beschrieben. Angebrannter Sand läßt sich in manchen Fällen nach dem Glühen besser entfernen, bes. wenn der Werkstoff, z. B. hoch-C-haltiger Stahl oder legierte Stähle, gegen Schlag empfindlich ist. Die Entstaubung von Putzereien wird kurz an Hand von Abb. behandelt. — Schrifttum, Diskussion. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 107—A 122. 1947/1948.)

KRÄMER. 6382

A. M. Parfenow, *Magnetisierendes Rösten von Eisenerzen*. Bei Anwendung dieser Meth. wird eine hohe Fe-Ausbeute aus schwer anzureichernden Erzen erreicht, Verluste treten nur in Form von Silicaten auf, die z. T. noch gespalten werden können. Nichtmagnet. Oxide werden durch Red. in magnet. übergeführt. Die Rk. setzt schon bei 300° ein. Um eine Überröstung zu vermeiden, wird die Reaktionstemp. zwischen 550 u. 570° gehalten. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 9. 29—32. Sept. 1948.)

ТРОФИМОВ. 6390

W. W. Braidwood, *Kupolofenbetrieb mit Einheitsgallierung*. Um mit einer Einheitsgallierung arbeiten zu können, muß der C in den Bereich von 3—3,3% gelegt werden. Die anderen Werte liegen bei: Si bei 100 mm Wandstärke bei 1%, bei 12,5 mm

bei 2 %; Mn 1,0—0,6 %; S nicht  $> 0,12\%$ ; P  $< 0,25\%$ . Auch die Abkühlungsbedingungen sind zu berücksichtigen. Niedriger Si-Geh. im Rinneneisen ist vor allem von Bedeutung, wenn absolut dichter, durch Flüssigkeits- oder Gasdruck beanspruchter, gut bearbeitbarer Guß verlangt wird; in diesem Fall wird mit Ni-Si geimpft. Bes. geeignet ist das Arbeiten mit einer Einheitsgattierung, wenn die Wandstärkenunterschiede nicht sehr groß sind oder wenn ein großer Teil der Tagesproduktion die dickere, ein kleiner Teil nur die dünnere Wandstärke aufweist. Mit synthet. Roheisen (wenig P), P-armem Feinkornisen, feinkörnigen, in eiserne Massbetten vergossenem Hämatit, zusammen 50 %, einem Stahlschrottanteil von 20 % u. 30 % Eigenbruch wird auf die dickste Wandstärke gattiert. Die genaue Einstellung von Si u. Mn erfolgt durch Ferrolegierungen im Kupolofen. Für alle Wandstärken, die unterhalb derjenigen der Einheitsgattierung liegen, wird durch Zusätze in der Rinne oder Pfanne von FeSi, Ni mit 5—6 % Si, Ni mit 30 % Si u. 10 % Fe, Si mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ca-Si geimpft. 2 % ist der größte kalte Zusatz, warm können bis zu 3 % in die Pfanne gebracht werden. Das Verh. der verschied. Vorlegierungen wird eingehend behandelt. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. B 67—B 74. 1947/1948.) KRÄMER. 6402

**B. P. Mulcahi**, *Einfluß der Windmenge auf den Kupolofenbetrieb*. Allg. Übersicht über zur Verbrennung von Koks notwendige Windmenge, Windmessung, Verbrennungsgleichungen, Ablauf der Verbrennung im Kupolofen, Einfl. von Ofengröße, Koksgröße, Stückigkeit der Beschickung, Abhängigkeit der Schmelzleistung von der Windmenge bei verschied. Koksätzen, Einfl. des Ofendurchmessers auf die Schmelzleistung, Öfen mit zwei Düsenreihen, Gleichwindbetrieb, Heißwindbetrieb u. Windtrocknung. Eine möglichst konstante Schmelzleistung entsprechend dem Durchmesser ergibt die besten Resultate. Zu hohe Windmenge steigert den Abbrand u. liefert ungleichmäßiges Eisen. Ein Abfall der Eisentemp. zu einer bestimmten Tageszeit kann durch Verminderung der Windmenge behoben werden. Ein zusätzlicher Koks-Zwischensatz oder höhere Koksätze sind zweckmäßiger, wenn die Eisentemp. auf gleicher Höhe gehalten werden soll. Ist der Ofen im Gleichgewicht, so kann der C-Geh. des Rinneneisens durch kleine Erhöhung der Windmenge gesenkt werden u. umgekehrt. Diese Maßnahme ist mit Vorsicht anzuwenden. Überdimensionierung des Gebläses ohne Mengenmessung verursacht Windüberschuß; er zieht höheren Koksverbrauch oder oxydiertes Eisen nach sich. Zu kleine Gebläse ergeben unzureichende Schmelzleistung. Senkung des Koksatzes führt dann wieder zur Oxydation. (Amer. Foundryman 13. Nr. 6. 34—42. Juni 1948.) KRÄMER. 6402

**S. W. Healy**, *Heißwindkupolofenbetrieb*. Vor dem Krieg waren Automobilgießereien in der Lage, mit einem Verhältnis von Eisen zu Koks von 8:1, sogar 9:1 ein Eisen von  $1510^\circ$  zu erschmelzen. Heute mußte man auf 6:1, sogar 5,5:1 heruntergehen. Um den Koksatz zu verkleinern, wurde Heißwind benutzt. Unter  $120^\circ$  Vorwärmung tritt keine Wrkg. auf. Zwischen  $175$  u.  $200^\circ$  ergibt sich verbesserter Ofengang u. Brennstoffeinsparung. Oberhalb  $200^\circ$  entstehen Schwierigkeiten mit dem Futter, die Kühlkästen erforderlich machen. Bei einem Ofen mit 1800 mm Durchmesser wurden  $8\text{ m}^3$  Wind pro kg Koks plus einem Verlust von 5 % eingeblasen. Bei eingesiebttem Koks sank bei einer Windtemp. von  $187^\circ$  das Verhältnis Eisen:Koks von 6,3:1 auf 8,7:1 entsprechend 27,5 % Einsparung. Absieben der Anteile unter 50 mm Kantenlänge ergab ein Absinken von 6,9:1 auf 9,1:1 = 23,4 %. Verringerung des Abbrandes u. Verbesserung des Ofenganges werden behandelt. (Amer. Foundryman 13. Nr. 3. 44—45. März 1948. Saginaw, Mich., General Motors Corp.) KRÄMER. 6402

—, *Kokszwischensätze im Kupolofenbetrieb*. Sind Kokszwischengichten notwendig, so deuten sie auf falschen Ofenbetrieb hin. Lediglich in Betriebspausen haben sie ihre Berechtigung. Im gleichmäßigen Kupolofenbetrieb muß Höhe des Koksbedts auf gleicher Höhe bleiben, denn sie beeinflußt die Temp. des Rinneneisens, die Schmelzleistung u. die Aufkohlung. Da die Eigg. des Schmelzkokes laufend wechseln, ist dem Koks besondere Aufmerksamkeit zu widmen u. jede Qualitätsänderung zu berücksichtigen. Dies geschieht dadurch, daß man nach 3 std. Schmelzbetrieb mit bekannt gutem Koks diesen zur Hälfte durch neuen Koks ersetzt. Wenn nach weiteren zwei bis drei Std. der Schmelzbetrieb gleichmäßig bleibt, wird nur neuer Koks gesetzt. Bei gutem Koks tritt dann keine Veränderung des Ofenganges ein. Koks, der diesen Anforderungen nicht genügt, wird für das Erschmelzen von Eisen ohne besondere Güteansprüche verwendet. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 137—39. April 1948.) KRÄMER. 6402

**Ja. A. Smoljanitzki**, *Kontrolle der Zähigkeit von Kupolofenschlacken*. Untersucht wurde der Einfl. der chem. Zers. u. der Temp. auf die Zähflüssigkeit von Kupolofenschlacken. Sie war stark erniedrigt mit Erhöhung der Konz. der bas. Oxyde  $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{CaO}$  in der Schlacke u. mit der Zunahme der Beziehung der Summe  $\text{FeO} + \text{MnO}$



+CaO+MgO zu  $\text{SiO}_2 \left( \frac{\sum \text{MeO}}{\text{SiO}_2} \right)$ . Zu Vergleichszwecken werden die Schlacken in zwei Gruppen mit hohem u. niedrigem CaO-Geh. eingeteilt. Bes. deutlich ist auch der Einfl. von CaO auf die Erniedrigung der Schlackenzähigkeit, da auch bei einem gleichbleibenden FeO+MnO-Geh. in der Schlacke mit zunehmenden CaO-Geh. eine starke Verringerung der Zähigkeit auftritt. Eine besondere Einstellung der Temp. läßt sich bei den durchgeführten Verss. bei Schlackentemp. von 1170—1210° bei schwankender Zus. der Schlacken nicht feststellen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 214—15. Febr. 1948. Donez-Ind.-Inst.) HOCHSTEIN. 6402

John N. Ludwig, *Einstellen der Zusammensetzung des Kupolofeneisens durch brikettierte Ferrolegierungen*. Zus. u. Verwendung von brikettierten Ferrolegierungen werden beschrieben. Wird laufend die Gattierung mit Ferrolegierungen eingestellt, so ergibt sich durch Weglassen bzw. Hinzufügen einiger Si-Briketts z. B. die Möglichkeit, nach der Keilprobe schnell u. sicher die Gattierung zu ändern. In gleicher Weise kann bei einem Einsatz von 100% Bruchverfahren werden. Kurzer Hinweis auf Pfannenzusätze, wie Si-Zr u. Si-Ti-Ca. (Foundry 76. Nr. 10. 115—16. Oktober 1948.) KRÄMER. 6402

Arthur A. Allen, *Grauguß-Kokillenguß großer Stückzahlen*. Die Zus. liegt bei 3,5—3,65 (%) C, 2,5—2,65 Si, 0,7—0,9 Mn, 0,09—0,13 S u. 0,20—0,25 P. Der Ofengang wird über die Schlacke kontrolliert. Abweichung von flaschengrüner zu hellerer Farbe wird durch Zusatz von Quarz, dunklere Farbe durch Zusatz von Kalkstein oder Blocksoda abgestellt. Um den Futterverschleiß des Ofens kleiner zu halten, werden 2,5—7,5 kg Kieselsteine von 10—18 mm Körnung pro Kalksatz gegeben. Die Schlacke besteht aus 49 (%)  $\text{SiO}_2$ , 30 CaO, 18  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 MnO, 1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei 14% Satzkoks werden dem Ofen von 1250 mm Durchmesser 162 m<sup>3</sup> Wind/Min., bei kleinstückigem Koks 218 m<sup>3</sup> Wind/Min. zugeführt. Konstruktion u. Herst. der Kokillen, Herrichten zum Guß, Gieß- u. Ausleerrhythmus sowie Vorrichtungen sind eingehend beschrieben (zahlreiche Abb.). Als Kontrollprobe für obige Zus. des Rinneneisens wird in Kokille ein abgestufter Zylinder gegossen mit den Abmessungen: unten 6 mm Durchmesser, 37 mm hoch, Mitte 12 mm Durchmesser, 25 mm hoch, oben 18 mm Durchmesser, 25 mm hoch. Der untere Zylinder fällt weiß, der mittlere hat eine weiße Randschicht von 0,8—1,25 mm Stärke. Um weiße Stellen zu vermeiden, werden alle Stücke in 1,5 Stdn. auf 860° gebracht, 0,5 Stdn. gehalten u. in 1,5 Stdn. auf 425° abgekühlt. Die Ofentemp. beträgt 882 bis 893°. Mit von 50 auf 12,5 mm fallender Wandstärke steigt die Festigkeit von 21 auf 56 kg/mm<sup>2</sup>. Die Brinellhärte liegt zwischen 170 u. 207. (Foundry 76. Nr. 10. 82—87. 173—76. Okt. 1948.) KRÄMER. 6402

J. E. Rehder, *Ungewöhnliche Gefüge in Grauguß mit anomal hohem Schwefelgehalt*. Durch zufälliges Beimischen von Pyrit zur Kupolofengattung ergab sich ein Eisen mit 3,13 (3,5) (%) C, 2,41 (2,5) Si, 0,37 (0,6) Mn, 0,41 (0,12) S u. 0,45 P. Die Normalwerte stehen in Klammern. Die Farbe des fl. Eisens wurde beim Abstich sofort dunkel, die Viskosität nahm zu. Stücke von 20×25 mm hatten einen 3 mm starken weißen Rand bei grauem Kern. Die Probe zeigte weder im weißen Rand noch im grauen Kern Perlit; 2std. Glühen bei 950° führte zu n. Perlit mit Spuren von Ferrit. Der Graphit im Kern war lamellar, in dem ehemals weißen Rand jedoch knotig. Nach dem Glühen fanden sich keine Doppelsulfide (MnSFeS), sondern nur noch MnS. Ein ähnliches Eisen mit 0,27 (%) S bei 3,24 C u. 0,45 Mn, sonst etwa gleicher Zus., war im Bruch grau, hatte eine ROCKWELL-B-Härte von 98, ließ sich jedoch mit der Säge kaum bearbeiten. Diese Probe zeigt ein perlit. Gefüge mit unverhältnismäßig vielen MnS-Einschlüssen, gibt jedoch keinen Aufschluß über die schlechte Bearbeitbarkeit. (Amer. Foundryman 13. Nr. 5. 91—93. Mai 1948. Ottawa, Canada, Dep. of Mines and Resources.) KRÄMER. 6402

H. Morrogh und J. W. Grant, *Herstellung und Eigenschaften von Gußeisen mit knotigem Graphit*. Inhaltsgleich mit der C. 1950. I. 337 referierten Arbeit. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 29—A 53. 1947—1948. British Cast Iron Res. Assoc.) HABELL. 6404

H. Morrogh und J. W. Grant, *Gußeisensorten mit Temperkohle, ihre Erzeugung und Eigenschaften*. Im allg. erzielt man eine Ausscheidung des Graphits in Form von Knötchen durch den Temperprozeß. Neuerdings kann man diese Form während der Erstarrung erzeugen. Zu diesem Zweck muß das Eisen auch ohne Ce grau erstarren. Der C-Geh. muß überoutekt. sein, der S-Geh. so niedrig wie möglich, nach der Behandlung mit Ce unter 0,02%. Bei einem Ce-Geh. von 0,04% scheidet sich der prim. Graphit in Knötchenform aus, an die sich infolge der Keimwirkung der C aus dem zerfallenden Zementit des Eutektikums anlagert. Das Material nimmt eine Mittelstellung zwischen

Temperguß und hochwertigem Grauguß ein. Es läßt sich gut bearbeiten und wird mit Vorteil verwendet, wo hohe Festigkeit u. Widerstand gegen Stoßbeanspruchung verlangt werden. Auf eine mögliche Verbesserung durch Wärmebehandlung und Legieren wurde hingewiesen. (Metallurgia [Manchester] 38. 153—60. Juli 1948. British Cast Iron Res. Assoc.) K. STEIN. 6404

J. S. Marsh, *Stahlschmelzen mit sauerstoffangereicherter Verbrennungsluft*. Es werden grundsätzliche Fragen des Verbrennungsablaufs im STEMENS-MARTIN-Ofen erörtert u. nachgewiesen, daß die Flammentemp. durch Verwendung von sauerstoffangereicherter Verbrennungsluft erhöht wird. Bei den durchgeführten Verss. wird die angereicherte Luft zusammen mit einem Öl-Dampf-Gemisch in den Ofen eingeblasen. Die Düsenformen werden beschrieben u. die Betriebsergebnisse mit einem Vers.-Ofen mit 135 t Einsatz besprochen. Gegenüber einem n. Schmelzen wird bei Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft bei kaltem Einsatz eine Leistungssteigerung von 13—16% erzielt. Die Brennstoffersparnis beträgt ca. 8%. Eine Leistungssteigerung ist bei einem besten Anreicherungsgrad von 27% O<sub>2</sub> bis zu 50% möglich. Bei den Vers.-Schmelzen wird kein stärkerer Steinverbrauch festgestellt. Die Gesamtzahl der durchgeführten Verss.-Schmelzen beträgt 400. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr; techn. Publ. Nr. 2416. 1—12. Aug. 1948. Bethlehem Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6408

C. Sykes, H. H. Burton und C. C. Gegg, *Wasserstoff bei der Stahlherstellung*. Diskussion zu der C. 1947. E. 112 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 157. 377—81. Nov. 1947. 158. 437—47. April 1948.) HABEL. 6408

J. H. Andrew, H. Lee, H. K. Lloyd und N. Stephenson, *Wasserstoff und Umwandlungscharakteristiken im Stahl*. Diskussion zu der C. 1947. E. 112 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 157. 377—81. Nov. 1947. 158. 437—47. April 1948.) HABEL. 6408

J. A. Kitchener, J. O'. M. Boekris und A. Liberman, *Die Aktivität von Schwefel in flüssigem Eisen. Der Einfluß von Kohlenstoff*. Besprochen werden die früheren Unters.-Arbeiten über das Gleichgewicht zwischen S u. Fe. Es wird gezeigt, daß S-Lsgg. in Fe mit der Zus. zwischen reinem Fe einerseits u. einer 1:1 Fe-S-Schmelze andererseits thermodynam. im chem. Gleichgewicht als bin. Mischungen der beiden Extreme behandelt werden können u. daß diese Mischungen n. positive Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz aufweisen. Es werden indirekte Annahmen über den Einfl. von C auf die S-Aktivität im fl. Fe erörtert. Direkte Messungen wurden vom Fe-S-Gleichgewicht für mit Graphit gesättigte Schmelzen gemacht. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß die Sättigung der Schmelze mit C ungefähr die S-Aktivität bei 1560° vordoppelt. Es wird der Verlauf dieses Aktivitätsanstieges in Abhängigkeit von der wahrscheinlichen Struktur der Schmelzen erörtert. (Discuss. Faraday Soc. 4. 49—60. 1948. London, Imperial College of Science.) HOCHSTEIN. 6408

Ju. T. Lukaschewitsch-Duwanowa, *Sulfide im unlegierten Stahl*. Die Sulfide im unlegierten Stahl liegen in der Hauptsache als ineinander lösl. Einschlüsse von FeS u. MnS vor. Diese aus dem fl. Stahl ausgeschiedenen Einschlüsse besitzen die Form von ineinandergelaufenen Tropfen von grünlich-schwarzer Farbe u. lassen sich durch eine mechan. Verarbeitung des Stahles verkleinern. Seltener wird im Stahl MnS allein beobachtet. Es hat die Form von gut ausgebildeten Kristallen des kub. Syst. (Oktaeder). Reines FeS wird in einem Mn-haltigen Stahl nicht vorgefunden. Die Sulfide des Mn u. Fe können in ihrer Lsg. FeO u. wahrscheinlich auch SiO<sub>2</sub> enthalten. In diesem Falle werden auch die Eigg. der Sulfide verändert. Bei kleinen Gehh. an fremden Beimengungen (MnS-FeO) zeigen die Sulfide eine Dendrit-Form u. bei großen Beimengungen [(Fe, Mn)S, FeO, SiO<sub>2</sub>] die Form von Kügelchen. Ebenso sind die FeO enthaltenden Sulfide des Mn u. Fe in Säuren schwerer löslich. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1038—43. Sept. 1948. Inst. für Schwarzmetallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6408

Axel Hultgren, *Ursprung der Silicateinschlüsse in basischem Elektroofenstahl mit höherem Kohlenstoffgehalt*. Es wurden die Bedingungen für die Bldg. von Silicateinschlüssen in geschmolzenem Stahl, bes. beim Abstich u. Gießen, sowie die Art u. Weise der Beeinflussung der Einschlüsse in der Gießpfanne u. die Bedeutung gewisser Maßnahmen für die Verminderung der Einschlüsse im Stahl untersucht. Die Unters. bezog sich auf einen unlegierten Stahl mit 1,10(%) C u. einen Federstahl mit 0,65 C, 0,70 Si u. 1,00 Mn. Während der Stahl vor dem Abstich frei von Silicateinschlüssen war, steigerte sich ihre Menge, je turbulenter der Abstich verlief. Gleichzeitig stieg auch der O<sub>2</sub>-Geh. des Stahles während des Abstichs. Es wird angenommen, daß die sehr enge Beimischung von weißer Ofenschlacke eine gewisse Desoxydation des Stahles bedingt. Beim Verweilen in der Pfanne steigt in wenigen Min. der Geh. an Einschlüssen, wobei ihr mitt-

lerer Durchmesser kleiner u. ihr Gefüge geändert wird. Während die Einschlüsse bei Bldg. kristallin sind, werden sie nach kurzer Zeit mehr oder weniger glasig. Die Oxydation des Strahles beim Abstich bedingt die Bldg. eines Silicates, das verhältnismäßig reich an Fe- u. Mn-Oxyden ist. Durch Veränderung des Strahles beim Abguß kann die Anzahl der Einschlüsse stark verändert werden. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2418. 1—28. Aug. 1948. Stockholm, Technol. Inst.) HOCHSTEIN. 6408

R. B. Mears und S. C. Snyder, *Neuere Arbeiten über niedrig gekohlte und niedrig legierte Stähle*. Es wird berichtet über Arbeiten, die sich mit C-Stählen (Duktilität geschweifter Bauteile, Korrosionsverh. gegen  $H_2SO_4$ , trockenes  $Cl_2$  u.  $HCl$ , Erdöl, W.-Dampf, Verwendung bei der extraktivon Dest. von Furfural), Ni-Stählen (Verh. bei niedrigen Temp., Widerstand gegen Graphitisierung, gegen Petroleumprodd. bei erhöhter Temp., gegen Verändern in verschied. Atmosphären u. gegen Hochdruckdampf) u. Mo-Stählen (Widerstand gegen Graphitisierung, Einfl. einer lang andauernden Erhitzung bei 530—700°, Kriechverh.) befassen. Zum Schluß wird auf Arbeiten über die Härbarkeit von Stählen, das Verh. von mittellegierten Stählen bei höheren Temp. u. den Einfl. von Zusätzen auf das Korrosionsverh. eingegangen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1798—1800. Okt. 1948. Pittsburg, Pa., Carnegie-Illinois Steel Corp.)

GEISSLER. 6410

Rodney P. Smith, *Gleichgewicht von Eisen-Kohlensioff-Silicium- und Eisen-Kohlenstoff-Mangan-Legierungen mit Mischungen aus Methan und Wasserstoff bei 1000°*. Zur Vermeidung von Randentkohlungen beim Blankglühen von Si-Stählen u. Mn-Stählen wurde der C-Geh. von mehreren Fe-Si-Legierungen (1,2—15% Si) u. von einer Anzahl Fe-Mn-Legierungen (4—14,5% Mn) bestimmt, der mit verschied. Mischungen von  $CH_4$  u.  $H_2$  von für Blankglühzwecke bekannter Zus. bei 1000° im Gleichgewicht ist. Bei den Si-Legierungen umfassen die Messungen die beiden Gebiete, in welchen das Kristallgefüge sowohl im flächenzentrierten kub. Zustand (Austenit) als auch im raumzentrierten kub. Zustand (Ferrit) vorliegt. Die Unters.-Ergebnisse werden kurvenmäßig dargestellt. Es wird die Kohlenstoffaktivität bei 1000° in bezug auf die von Graphit für jedes System mitgeteilt. Es wird eine Schätzung der Phasengrenzen von beiden der Dreistoffsysteme angestellt u. festgestellt, daß die Phasengrenzen, die durch Gleichgewichtsmessungen ermittelt werden, mit denen, die durch mkr. Verff. bestimmt wurden, in guter Übereinstimmung stehen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2724—29. Aug. 1948.) HOCHSTEIN. 6410

M. P. Braun, *Komplexer niedriglegierter Zementationsstahl*. Die Unters. von hochfesten niedriglegierten Stählen von verschied. Zus. zeigt, daß die Legierungselemente nicht isoliert, sondern in Abhängigkeit voneinander in einer komplexen, verwickelten Vereinigung wirken. Die Sammelwrkg. der Legierungselemente zeigt sich stark in den Festigkeits- u. Zähigkeitseigg. des Stahles, bes. bei Erhöhung des C-Geh. im zementierten Stahl. In einem mit Cr, Mn, Si u. Cu legierten Stahl wächst mit der Erhöhung des C-Geh. die Festigkeitsgrenze, wobei die dynam. Zähigkeit fast unverändert bleibt. Dasselbe ist bei einem Stahl mit Cr, Mn, Si u. Mo oder mit Cr, Mn u. Mo der Fall. Die Sammelwrkg. der Legierungselemente bestimmt die Anwesenheit u. Verteilung der Gefügephasen. Ein erhöhter C-Geh. (0,24—0,27%) in einem Stahl mit 3 oder 4 Legierungselementen gibt eine gute tiefe Durchhärtungsfähigkeit bei mittleren Profilquerschnitten. Si in Verb. mit Cr, Mn u. Mo u. auch Cu in Vereinigung mit Cr, Mn u. Si erhöhen die Durchhärtungsfähigkeit sehr. Die Wrkg. des Si (1,2—1,4%) u. des Cu (0,6—0,9%) ist hierbei der Erhöhung des C-Geh. in den entsprechenden Systemen von 0,22—0,28% analog. Ein Cr-Mn-Stahl mit Si u. Cu ist für die Zementation geeignet, da er hinsichtlich der Temp., der Behandlungsdauer u. der Zus. des Aufkohlungsmittels sehr wenig empfindlich ist. Der Einfl. der Zementationstiefe auf die Erniedrigung der dynam. Zähigkeit ist verschieden u. hängt von seiner Legierungs-Zus. ab. Eine Erhöhung des C-Geh. u. bes. die Anwesenheit von Mo u. Ti in einem Cr-Mn-Stahl ergibt einen scharfen Abfall der Schlagzähigkeit mit Erhöhung der Zementationstiefe. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 217—22. Nov./Dez.) HOCHSTEIN. 6410

—, *Mit Bor behandelte Stähle*. Der Einfl. von B auf die Härbarkeit von verschiedenen Stahlsorten hängt von der Stahlerzeugungspraxis sowie von dem Betrag u. der Form des im Stahl verbliebenen B-Geh. ab. Die günstigste Wrkg. auf die Härbarkeit wird erreicht, wenn B in Form von einfachen oder komplexen Ferrolegierungen dem völlig desoxydierten Stahl derart zugesetzt wird, daß der B-Geh. im Stahl nur 0,001 bis 0,005% beträgt. Durchgeführte Unterss. zeigen den Einfl. von B, C u. Legierungselementen auf die Stahleigenschaften. Schwankungen von 0—0,006% B, das mit einfachen oder komplexen Ferrolegierungen zugesetzt war, hatten keinen wesentlichen Einfl. auf

die Sauberkeit, die Warmverarbeitung, die Umwandlungstemp., die Erweichungsfestigkeit beim Anlassen, die Schweißbarkeit u. die Zugfestigkeit von vergüteten Stählen. B erniedrigt die Vergrößerungstemp. von Austenit. Jedoch können Stähle mit relativ hohen Gehh. an B durch Al, Ti u. Zr wieder feinkörnig gemacht werden. Der Einfl. von B auf die Härbarkeit u. die Kerbzähigkeit von angelassenem Stahl schwankt mit der Grundzus., der Zus. der Ferrolegierungen u. dem vorliegenden B-Gehalt. Die Zunahme in der Härbarkeit durch den B-Zusatz war für Martinstähle größer als für Elektrostahl. Die Kerbzähigkeit (bei Raum- u. bei tiefen Temp.) von gehärtetem u. bei hoher Temp. angelassenem B-Stahl war ebenfalls höher als für gleichlegierte u. gleichbehandelte Stähle ohne B-Gehalt. Es konnte keine bestimmte Beziehung zwischen der Härtungswrkg. u. dem zugesetzten oder im Stahl verbleibenden B-Geh. ermittelt werden. In manchen Stählen lag die günstigste Härbarkeit bei kleinen B-Zusätzen (0,001%), während in anderen Stählen die Härbarkeit kontinuierlich mit wachsendem B-Geh. anstieg. In anderen Stählen zeigten B-Zusätze durch einfache oder komplexe Ferrolegierungen keine verbessernde Wrkg. auf die Härbarkeit. Im allg. wird festgestellt, daß kleine B-Zusätze wirkungsvoller sind als große, u. daß Zusätze von komplexen Ferrolegierungen mehr Wrkg. zeigen als solche von einfachen Ferrolegierungen. Die Härbarkeit von einigen handelsüblichen Stählen, die mit B behandelt waren, wurde durch Schwankungen der Härtetemp. beeinflusst, wobei der Grad der Härbarkeit durch Steigerung der n. Härtetemp. erhöht wurde. Die Größe der Härtungswrkg. durch B scheint von der Form, in welcher es im Austenit vorliegt, abzuhängen. (J. Franklin Inst. 245. 437—40. Mai 1948.) HOCHSTEIN. 6410

Ss. M. Winarow, *Die Kinetik des Austenitkornwachstums in einem Stahl mit geringem Bor-Gehalt.* Kleine Mengen B in der Größenordnung von 0,001—0,01% in Stählen mit 0,35—0,37% C zeigen einen wesentlichen Einfl. auf die Größe des Austenitkorns. Bei einem B-Geh. von 0,003—0,004%, der prakt. das größte Interesse besitzt, wird tatsächlich das Korn verringert u. das „ererbte“ vergrößert. Die Kinetik des Kornwachstums ist in Stählen mit verschieden. B-Geh. verschieden. B bildet als ein in bezug auf Fe oberflächenaktives Element bei genügend kleinen Mengen eine einatomige Adsorptionsschicht. Hierdurch wird die Oberflächenenergie u. die Neigung des Austenitkorns zum Wachsen verringert. Bei der Erhöhung des B-Geh. im Stahl tritt dieser Moment sehr früh auf u. wird bei sehr kleinem Korn leicht überschauen. Diese Erscheinung ist jedoch nur auf sehr kleine Mengen des Legierungselementes beschränkt. Bei höheren B-Gehh., wenn sich n. feste Lsgg. bilden oder die Bldg. einer neuen Phase beginnt, kommt man zu der üblichen Legierung mit den ihr eigenen Erscheinungen u. Gesetzmäßigkeiten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 899—906. Juni. Moskau, Ordshonikidse-Luftfahrt-Inst.) HOCHSTEIN. 6410

J. B. Basset und E. S. Rowland, *Der Einfluß von Chrom auf den Ms-Punkt.* Für mit Cr legierte Stähle kann eine genaue Gleichung zur Berechnung des Ms-Punktes aufgestellt werden. Die Einwrkg. von Cr auf die Erniedrigung des Ms-Punktes ist abhängig vom C-Gehalt. Sie beträgt 30° F (17° C) bei einem Cr-Geh. von 1% für 0,5% C u. 65° F (36° C) für 1% C. Die Unters. zeigt, daß der Einfl. von Cr nicht direkt additiv ist. Eine plötzliche Abnahme des Ms-Punktes mit zunehmendem Cr-Geh. wird nicht beobachtet. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2417. 1—8. Aug. 1948. St. Thomas, Ontario, u. Canton, O., Timken Roller Bearing.) HOCHSTEIN. 6410

A. M. Borsdyka, *Gründe für die erhöhte Warmfestigkeit von austenitischem Chrom-Nickel-Stahl mit grobem Korn.* Als Ergebnis von Unterss. wird festgestellt, daß die erhöhte Warmfestigkeit von grobkörnigem Austenit, der durch eine Wärmebehandlung (Abschreckung) bei sehr hohen Temp. erhalten wurde, bedingt ist durch die Größe des Kristallkornes, den Legierungsgrad der festen Lsg. u. die wiederholten Gefügeumwandlungen, die in der festen Lsg. bei den hohen Temp. vor sich gehen. Aufgestellte Diagramme, in denen die Kriechgeschwindigkeit oder die Belastung austenit. Cr-Ni-Stähle in Abhängigkeit von der Größe der Austenitkornfläche gebracht ist, lassen erkennen, daß die Kriechgeschwindigkeit mit zunehmender Austenitkornfläche fällt u. die zulässige Belastung zunimmt. Es wird nachgewiesen, daß der verfestigende Einfl. der sich ausscheidenden komplexen Carbide, ihr Verteilungsgrad u. ihre Menge parallel dem Wachsen des Kornes mit der erhöhten Abschrecktemp. zunehmen. Es wird als bewiesen angesehen, daß die Anwesenheit einer kugelförmigen Carbidphase in der austenit. Grundmasse prakt. den Gleitwiderstand der Legierung nicht ändert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 583—85. 1/5. 1948.) HOCHSTEIN. 6410

H. W. Kirkby und J. I. Morley, *Die Bildung der Sigma-Phase in nichtrostenden Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen*. An einem Stahl mit 0,07(%) C, 0,8 Si, 0,63 Mn, 18 Cr, 3,22 Mo, 8,52 Ni u. 0,67 Ti sowie mit 0,13 C, 0,96 Si, 0,97 Mn, 18,9 Cr, 3,11 Mo, 1,0 Nb u. 8,45 Ni wurden die Änderungen der magnet. Permeabilität, der Verformbarkeit u. des Gefüges durch ein verschiedenes langes Glühen (0,5–96 Stdn.) zwischen 500 u. 1050° untersucht. Die Zeit-Temp.-Unterss. ergaben, daß die Sigma-Phase sich sehr schnell bei 850° in beiden Stahllegierungen unter Härteanstieg, Verlust des Magnetismus u. Abnahme der Dehnung bildet. Die Bldg. der Sigma-Phase verursacht lokal eine Legierungserschöpfung, welche unter gewissen Umständen einen Einfl. auf die Korrosionsbeständigkeit haben kann. Mkr. Unterss. zeigten die Änderungen des Gefüges bei der Sigma-Phasenbildung, wobei Ätzmittel benutzt wurden, welche die Phase von Ferrit, Austenit u. Carbid deutlich hervorhob. (J. Iron Steel Inst. 158. 289–94. März 1948. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6410

L. Smith und K. W. J. Bowen, *Auftreten und Auswirkung der Sigma-Phase in austenitischen Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen*. Ausgeführt wurden magnet., metallograph. u. röntgenograph. Unterss. über den Bereich der Sigma-Phase an Stahl mit 0,08(%) C, 0,7 Si, 0,34 Mn, 18,4 Cr, 3,2 Mo, 8,1 Ni u. 0,3 Ti. Hierbei wurde der Einfl. einer Glüh-temp. von 500–1100° u. der Glühdauer bei 850° auf die Gefügeausbildung u. die Beständigkeit des Stahles in 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40° ermittelt. Es wurde festgestellt, daß in dem Stahl eine harte, spröde, unmagnet. Phase analog der Verb. FeCr entstand, die sogenannte Sigma-Phase. Mikroskop. bestand der von 1150° in W. abgeschreckte Stahl aus den beiden Phasen Austenit u. Ferrit in ungefähr gleichen Anteilen. Wenn der Stahl auf eine Temp. zwischen 500 u. 970° wieder erhitzt wird, bildet sich die Sigma-Phase aus dem Ferrit. Es wird ihre Bldg. beschrieben u. ihr Einfl. auf die Festigkeitseigg. u. die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Die Ggw. der Sigma-Phase im Stahl erhöht die Härte u. verringert merklich die Kerbschlagzähigkeit, während die Korrosionsbeständigkeit gegenüber bestimmten Fl. stark erniedrigt wird. Die Unters. wurde durch Entw. u. Verwendung einer Vorr., *Ferrometer*, unterstützt, welche es ermöglichte, Änderungen im Ferromagnetismus zu verfolgen u. zu messen. Röntgenaufnahmen ließen das Gefüge der Phase erkennen, u. eine mkr. Prüfung von grobkörnigen Proben lieferte einen Überblick über die Mikrostruktur im Temp.-Gebiet von 500–1150°. Die Art der Sigma-Phasenbildung aus dem Ferrit bei 850°, bei welcher Temp. der %-Geh. des Ferrits im Stahl sehr schnell abnimmt, wurde erforscht. (J. Iron Steel Inst. 158. 295–305. März 1948. Billingham, Imperial Chem. Industries Ltd.) HOCHSTEIN. 6410

C. T. Wilshaw, *Die Anwendung der Warmbadhärtung für genaues Härten*. Nach theoret. Ausführungen werden prakt. Anwendungsbeispiele gegeben. Dünne Zylinder für Einspritzpumpen aus dem Stahl „*KE 637*“ mit 1,0(%) C, 1,5 Mn werden aus dem Salzbad von 760° in ein Warmbad von 230° getaucht. Der Verzug ist sehr gering, die Härte beträgt wie bei direkter Ölhärtung 62–64 ROCKWELL-C-Einheiten. Eine bessere Oberflächenhärte wurde durch die gleiche Behandlung bei dem Einsatzstahl „*EN 36*“ (3,25% Ni-Cr-Mo) nach dem üblichen Einsetzen erreicht. Ein verziehungs-freies Härten wurde bei Gesenken aus einem Stahl mit 1,75 C u. 13,0 Cr durch eine Warmbadhärtung von 980° mit Eintauchen in ein Bad von 230° erreicht. (Metallurgia [Manchester] 39. 3–6. Nov. 1948.) K. STEIN. 6410

Lester Guttman, *Die Aktivitätskoeffizienten im  $\alpha$ -Messing von der statistischen Thermodynamik*. Die Formeln für die freie Energie, wie sie von TAKAGI auf der Grundlage der quasi-chem. Theorie abgeleitet wurden, wurden erweitert, um Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten von ungeordneten binär. festen Lsgg. zu erhalten. Die Ergebnisse können mit guter Genauigkeit auf das Syst.  $\alpha$ -CuZn angewendet werden. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2330. 1–5. Febr. 1948. Chicago, Univ.) HOCHSTEIN. 6432

Robert Maddin, C. H. Mathewson und W. R. Hibbard, *Unerwartete Quergleitung in Einkristallen aus  $\alpha$ -Messing*. Darst. des plast. Fließvorganges u. der Entstehung von Gleitlinien in Einkristallen aus  $\alpha$ -Messing. Ausführliche Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2331. 1–14. Febr. 1948. Yale Univ.) HOCHSTEIN. 6432

T. F. Pearson, W. A. Baker und F. C. Child, *Gasporosität in Neusilber-Gußstücken*. Neusilber mit 60(%) Cu, 20 Ni u. 20 Zn zeigt Gasporosität, wenn die Legierung aus O<sub>2</sub>-haltigem Cu u. C-haltigem Ni erschmolzen wird. Verhältnismäßig dicht wird der Guß sowohl bei O<sub>2</sub>-freiem Cu u. Ni mit 0,1% C als auch bei O<sub>2</sub>-haltigem Cu u. C-freiem Ni. Das Schmelzen in stark oxydierender Atmosphäre oder bei Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. MnO<sub>2</sub>, in nichtkontrollierter Atmosphäre wird empfohlen. CO-haltige

Atmosphäre ( $H_2$  gar nicht vorhanden) oder Abdecken mit Holzkohle begünstigen die Gasporosität. In oxydierender Atmosphäre erschmolzenes Neusilber wird sicherheits- halber mit 0,02 (%) Mn, 0,02 Mg oder 0,02 P desoxydiert. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 123—30. 1947/1948.) KRÄMER. 6434

Kurt Schneider, *Verarbeitung und Raffination von Leichtmetallschrott*. Es wird ein Überblick gegeben über das Sortieren der Abfälle u. die Möglichkeiten der Unterscheidung durch chem. u. physikal. Prüfmethode, das Einschmelzen des Schrottes in Schacht- u. Trommelöfen, die Entgasung der Schmelzen, die Entfernung von Legierungsmetallen durch Seigerung sowie die Lsg. des Al in Pb oder Hg bei hohen Temp. u. andere Raffinationsverfahren. Man ist danach in der Lage, sowohl nichtmetall. wie metall. Verunreinigungen aus Al abzuscheiden u. den Schrott auf reines Metall oder Legierungen umzuarbeiten, die den aus Hüttenaluminium hergestellten gleichwertig sind. (Z. Metallkunde 39. 342—51. Nov. 1948.) GEISSLER. 6442

H. Kalpers, *Über das Aufbereiten und Umschmelzen von Aluminiumschrott*. Nach Erörterung der in Frage kommenden Arten von Al-Schrott u. -Abfällen wird auf die Aufbereitung durch Brechen, Schleudern, Entölen, Entwässern, Trocknen u. Enteisernen eingegangen. Aus wirtschaftlichen Gründen soll das Umschmelzen nur in der Wärme erfolgen. Zum Umschmelzen eignen sich Salzdrehöfen, Herdöfen u. Schrott-Schachtschmelzöfen. Für das Entgasen u. Raffinieren kommen Konverter u. Mischer in Betracht. Verschied. Schmelzen sollten in Großraummischern gesammelt werden, um eine gleichmäßige Zus. zu gewährleisten. (Arch. Metallkunde 2. 316—18. 1948.) GEISSLER. 6442

E. G. West, *Die Entwicklung des Aluminiumgusses*. Vf. gibt einen Überblick über Entw. der Al-Legierungen, Eigg. von Al-Guß, Schweißbarkeit, Sandguß, Kokillenguß Spritzguß u. Ausweitung der Anwendungsgebiete. — Schrifttum, Diskussion. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. Al 31—43. 1947—1948.) KRÄMER. 6442

T. R. Gauthier und H. J. Rowe, *Die Gestaltung von Aluminium-Gußstücken*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 581 referierten Arbeit. (Amer. Foundryman 13. Nr. 2. 27—36. Febr. 1948.) KRÄMER. 6442

Yves Dardet, *Wasserstoff in Aluminium*. Entwickelt wird ein neues Verf., mit dem der Betrag von gelöstem  $H_2$  sowohl in fl. als auch in festem Al bestimmt werden kann. Die Probe wird, wenn sie fest ist, zunächst geschmolzen, dann bei einer konst. Temp. gehalten, u. der hydrostat. Druck oberhalb wird langsam verringert. Wenn die erste Gasblase auftritt, wird der Druck abgelesen, u. eine Tabelle gibt den entsprechenden  $H_2$ -Geh. an. Die Löslichkeit von  $H_2$  in festem Al ist sehr gering. Er schwankt von 0,058  $cm^3$  je 100 g bei 659° bis etwa 0,015  $cm^3$  je 100 g bei 550°. Das neue Verf. der Best. von  $H_2$  hat sich als nützlich bei der Unters. der Entgasungsverf. als auch bei der Unters. des Einfl. von gelöstem  $H_2$  auf die Eigg. von Al-Legierungen erwiesen.  $H_2$  hat keinen großen Einfl. auf die Festigkeitseigg., ist aber für das Auftreten von Blasen während der Wärmebehandlung u. des Schweißens verantwortlich. Das Verhältnis zwischen dem höchsten gelösten  $H_2$ -Betrag, der in Legierung noch gestattet werden kann, der Wärmebehandlungstemp. u. der Legierungszus. wurde vom Vf. bestimmt. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 8. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2484. 1—14. Dez. 1948. Paris, Centre de Documentation Sidérurgique.) HOCHSTEIN. 6442

Maurice Cook und T. Ll. Richards, *Über die Anlaßeigenschaften einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung*. Zeitlich gleich angelassene, zu der Gruppe der wärmeverträglichen Legierungen des Al-Cu-Mg-Typs gehörende Legierungen zeigen, daß nach anfänglichem Härteanstieg mit steigenden Temp. ein Rückgang in 2 bestimmten Stufen erfolgt, dem ein weiterer Härteanstieg folgt. Unterss. des Einfl. der Walz- u. Anlaßbedingungen haben ergeben, daß die Anfangshärte mit dem Aushärten zusammenhängt u. die beiden Rückgangsstufen mit 2 strukturellen Umwandlungen verbunden sind, entsprechend der Erholung bzw. Rekristallisation. Der letzte Härteanstieg ist auf die Lsg. von Cu u. Mg bis zu einem Übersättigungsgrad zurückzuführen, der mit der AnlaßTemp. steigt. Dieser Typ einer Anlaßkurve charakterisiert ein Material in übersättigter oder aushärtbarer Form. (J. Inst. Metals 74. 583—97. Juli 1948. Birmingham, Imperial Chemical Industries, Ltd.) GOY. 6442

K. W. Fröhlich, *Erfahrungen mit Goldplatin als Werkstoff für Laboratoriumsgeräte*. Die physikal. Eigg. von reinem Pt u. der als Austauschwerkstoff benutzten Au-Pt-Legierung mit 10% Pt sowie das Verh. der Werkstoffe gegen verschied. anorgan. u. organ. Säuren, alkal. Lsgg., Schmelzen von Salzen u. Ätzalkalien sowie beim Verglühen bzw. Veraschen anorgan. u. organ. Stoffe u. bei Verwendung als Anoden in

verschied. Elektrolyten, als GOOOH- oder NEUBAUER-Tiegel, bei potentiometr. Analysen u. als Einschmelzwerkstoff in Glas werden tabellar. erfaßt. Bei Sonderfällen ergeben sich hiernach gewisse Nachteile für die Ersatzlegierung, doch brauchten diese ihrer umfassenden Verwendung keinen Abbruch zu tun. Der Hauptgrund für die Rückkehr zum Geräteplatin liegt jedoch in dem um ca. 60% niedrigeren F. der Legierung. Die Schwierigkeiten, die sich hieraus ergeben, werden im einzelnen erörtert. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 72. März 1948. Hanau, Platinschmelze Degussa-Siebert.)

GEISSLER. 6462

W. Rostoker, *Magnetische Eigenschaften von Sinterereisen und gesinterten Eisen-Legierungen*. Die magnet. Eig. von Ringen aus gesintertem Elektrolyteisen, Carbonsyl-eisen, Fe-Si-Legierungen mit 4–9 (%) Si, Ni-Fe-Legierungen mit 50, 65 u. 75 Ni u. Fe-Co-Legierungen mit 30, 40 u. 50 Co werden untersucht. Es wird gezeigt, daß Sinterlegierungen mit geringer Porigkeit durch Diffusionslegierung mit elementaren Pulvern hergestellt werden können, u. daß diese Sinterlegierungen magnet. Eig. besitzen, die den auf schmelzfl. Wege hergestellten Legierungen von gleicher Zus. nicht nachstehen. Es wird der Einfl. der Porigkeit auf die magnet. Eig. ermittelt. Der Homogenisierungsprozeß wurde röntgenograph. untersucht u. gezeigt, daß diese Unters.-Meth. für geringe Grade von Unhomogenität nicht empfindlich genug ist, während im Gegensatz hierzu die Maximalpermeabilität u. Koerzitivkräfte hierfür sehr empfindlich sind. Die Fe-Co-Sinterlegierungen werden durch Wärmebehandlung in ihren magnet. Eig. stark beeinflußt. Die Maximalpermeabilität einer 40%ig. Co-Legierung wird durch Ölabschreckung von einer Temp. oberhalb des CURIE-Punktes mehr als verdoppelt. Es wird der verschlechternde Einfl. des Stickstoff-Geh. im Gas beim Sintern auf die magnet. Eig. von Fe-Si-Legierungen nachgewiesen, während die Fe-Co-Legierungen hierdurch nicht beeinflußt werden. (Metals Technol. 15. Nr. 7. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2437. 1–22. Okt. 1948. Birmingham, Univ.)

HOCHSTEIN. 6474

W. M. Rybakow, *Verformungen von Schweißverbindungen bei automatischer Schweißung unter einem Flußmittel*. Auf Grund experimenteller Unters. an Blechen aus Stahl mit 0,2 u. 0,4% C wurde festgestellt, daß Verformungen bei automat. Stumpfschweißung unter einem Flußmittel (OSZ 45) im Mittel um 30–40% geringer sind als bei Handschweißung, während bei Kehl- u. überlappter Schweißung die Handschweißung geringere Verformungen aufwies. (Автоматное Дело [Autogene Ind. 1948. Nr. 6. 20–24. Juni.]

HOCHSTEIN. 6506

H. J. Nichols, *Das Schweißen härteren Stahlgusses*. Panzerkettenglieder der Zus. 0,45–0,53 (%) C, 1,3–1,55 Mn, 0,35–0,6 Si, 0,45–0,6 Cr, 0,35–0,45 Mo, max. 0,05 S u. max. 0,05 P lagen bzgl. C um 0,35–0,42% höher als normal. Beim Abschleifen der Ansätze an den Augen entstanden Schleifrisse. Autogenschweißen der Risse wäre zu teuer u. zu unsicher gewesen. Die Schleifstellen wurden mit dem Schneidbrenner entfernt, das Stück dabei gleichzeitig an dieser Stelle vorgewärmt u. dann elektr. geschweißt. Die Schweißtechnik ist eingehend beschrieben. Bearbeitungsschwierigkeiten beim Durchbohren der Augen traten nicht auf. (Amer. Foundryman 13. Nr. 3. 46–47. März 1948. Ottawa, Canada, Bureau of Mines.)

KRÄMER. 6506

G. I. Brandowski, *Selbsttätiges Schweißen von Dampfkesseln unter einem Flußmittel im Werk „1. Mai“*. Es wird eine vollautomat. arbeitende Schweißmaschine zum elektr. Schweißen von Dampfkesseln beschrieben. Das Schweißaggregat liefert einen Strom bis 1200 Amp. bei 32–38 V Spannung. In einem Elektrofen werden die Flußmittel geschmolzen, die aus 45–49 (%) SiO<sub>2</sub>, 17–33 MnO, 5–18 CaO, 1,5–9 MgO u. 3–5,5 CaF<sub>2</sub> bestehen. Der Elektrodendraht besteht aus Stahl mit 0,12 C, 0,63 Mn, 0,31 Si, 0,0215 P u. 0,032 S. Es werden Angaben über die Festigkeitseigg. der Schweißnähte gemacht. (Автоматное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 10. 20–23. Okt.)

HOCHSTEIN. 6506

L. B. Zalman, *Schnelle elektrische Handschweißung auf dem Kusnetzwerk „Molotow“*. Das Schweißverf. mit tiefer Durchschweißung erhöhte die Schweißleistung gegenüber der n. techn. Nahtausführung um das 1,5–2fache. Von den hierbei untersuchten Elektroden zeigte die Marke „ZM-7 C“, die aus Hämatit, Ferromangan, Flußspat u. Wasserglas bestand, die besten Ergebnisse u. bot die Möglichkeit, mit großen Geschwindigkeiten zu schweißen. Als Hauptgrund für den Erfolg beim Schweißen nach dem neuen Verf. wird die Güte der hergestellten Elektroden angesehen. In ihnen darf der C-Geh. 0,1% nicht übersteigen. Die Elektroden muß man sorgfältig führen. Es muß bes. Aufmerksamkeit auf die Passivierung des Ferromangans u. die richtige Dosierung des Wasserglases gelegt werden. Als Grund für Poren- u. Ribldg. im

Grundmetall wird die Anwesenheit von Zunder u. Verunreinigungen im zu schweißenden Stahl u. in den Elektroden angesehen. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 10. 23—25. Okt.) HOCHSTEIN. 6506

J. H. G. Willan, *Der relative Wert von Schwefel- und Salzsäure als Beizsäuren*. Vf. hat es sich zum Ziel gesetzt, den wahren Wert der beiden Säuren festzulegen, da für deren Gebrauch ökonom. u. techn. Faktoren maßgebend sein müssen. In ökonom. Hinsicht ist die  $H_2SO_4$  1,839 mal wirkungsvoller als HCl, im Wert ist die  $H_2SO_4$  2,9 mal billiger als HCl. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß z. B. die Verwendung von HCl zweckmäßiger ist: bei Ggw. von Silicaten oder wenn die gebeizten Teile anschließend emailliert, verzinkt oder galvanisiert werden sollen. Es bildet sich ein leichtlös. Fe-Salz, das leicht entfernt werden kann. Außerdem ist die Schlammldg. auf der Oberfläche des Werkstückes geringer. Die Vorteile der  $H_2SO_4$  bestehen vor allen Dingen darin, daß die Inhibitoren wirksamer als in HCl sind, so daß ein Überbeizen vermieden wird. Nicht zu unterschätzen ist, daß verbrauchte  $H_2SO_4$  wesentlich leichter regeneriert werden kann. Die Entscheidung darüber, welche Säure zur Anwendung kommen soll, setzt die genaue Kenntnis der Vor- u. Nachteile u. die spätere Verwendung des zu beizenden Materials voraus. (Sheet Metal Ind. 25. 2415—18. Dez. 1948.)

J. FISCHER. 6512

N. L. Evans, *Entfernung der Oxydhaut und -kruste im Natriumhydrid-Bad*. Die Entfernung der Oxydhaut u. -kruste von allen Eisenlegierungen, Cu, Ni, Cr u. den meisten ihrer Legierungen erfolgt im Natriumhydridbad schnell, ohne Verluste des Grundmetalles durch Rk. u. ohne Gefahr der Überätzung, bes. günstig bei Drähten. Das Bad enthält geschmolzenes, wasserfreies Natriumhydroxyd u. ca. 2% Natriumhydrid; Badtemp. 350—370°. (Metal Ind. [London] 73. 287—88. 8/10. 1948.)

HILGERS. 6512

D. E. Durkin, *Die Entfernung der Oxydschicht vor der Weiterverarbeitung von Aluminium*. Die auf dem Al befindliche, aus der Fabrikation stammende Oxydschicht muß vor der Endbearbeitung (bes. vor einem chem. oder elektrochem. Oxydieren u. Färben) entfernt werden, da sonst keine gleichmäßige Oberflächenschicht bes. beim Färben erhalten wird. Auch die Schweißbarkeit u. die Haftfestigkeit von Überzügen ist von der Entfernung der Oxydhaut abhängig. An Hand von Diagrammen wird die Wrkg. von NaOH, von einem  $CrO_3/H_2SO_4$  u. einem  $CrO_3/H_3PO_4$ -Gemisch, von HF u. von  $H_2SF_6$  auf die Oxydhaut gezeigt. (Materials and Methods 27. Nr. 4. 82—85. April 1948. General Electric Co., Thomson Labor.)

MARKHOFF. 6512

M. Vogel-Jørgensen, Kopenhagen, Dänemark, *Schmelzen von Metallen der Eisen-Gruppe*. Beim raffinierenden Schmelzen von Altmetallen der Fe-Gruppe im Drehofen, wobei die Metalle mit Schlackenbildner im Gegenstrom zu den Verbrennungsgasen durch den Ofen geleitet werden u. als Schmelzen abgezogen werden, muß eine Oxydation beim Aufheizen zwischen etwa 600 u. 1200° vermieden werden, da diese zu schnellem Ansatz von festen geschmolzenen Schlacken an den Ofenwandungen führt. Es wird daher dem Rohgemisch feste Kohle zugegeben u. die Verbrennung so ein-

gestellt, daß in den Verbrennungsgasen der Quotient  $\frac{CO_2 + H_2O}{CO_2 + H_2O + CO + H_2 + C_xH_y}$  zwischen 0,75 u. 0,35 liegt. Im Gebiet unter 600° können dann die Gase durch Zusatz von weiterer Luft unbeschadet vollständig verbrannt werden. Der C-Zusatz zum Rohgemisch muß derart bemessen werden, daß im Gebiet oberhalb 600° merkliche Mengen C vorhanden sind, daß aber die Schlacke höchstens 20% C enthält. (Schwed. P. 123 426 vom 20/2. 1943, ausg. 30/11. 1948. Dän. Prior. 27/2. 1942.)

J. SCHMIDT. 6381

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo, Norwegen, (Erfinder: B. Luzatto), *Elektrodenanordnung für elektrolytische Zellen zur Herstellung von Aluminium*. An Stelle einer vollständigen Abdeckung der Ofen, bes. solchen mit SÖNDBERG-Elektroden, ist nur die unmittelbare Umgebung der Elektroden mit einer etwa 10—20 cm breiten Schutzhaube zum Abfangen der Gase umgeben. Hierbei kann man entweder mit dem Rk.-Gas etwas Luft mit einsaugen u. so das gebildete CO verbrennen. Man kann aber auch die heißen brennbaren Gase unmittelbar abziehen u. ihre Heizkraft außerhalb der Ofen ausnutzen. Es werden somit die Vorteile der offenen Ofen mit denen der geschlossenen Ofen vereinigt. (Schwed. P. 123 673 vom 27/2. 1946, ausg. 28/12. 1948. N. Prior. 3/3. 1945.)

J. SCHMIDT. 6443

Wieland-Werke Akt. Ges., Ulm-Donau, *Aluminium-Magnesium-Zinklegierungen* bestehen aus 2,5—12 (%) Mg, 1,5—16 Zn, bis 8 mindestens eines weiteren Elementes, das mit Al im fl. Zustand eine Mischungslücke bildet, wie Pb, Bi, Tl, Cd, As, K, Na,



Rest Al. Die gute Zerspanbarkeit der Legierungen kann durch Zusatz von Sn bis 6,4 u./oder durch Glühen bei 350—500°, Abschrecken u. Anlassen zwischen 100—250° erhöht werden. Zur Beseitigung der Spannungskorrosionsempfindlichkeit können die Legierungen, die sich bes. für Lagerzwecke eignen, noch bis zu 0,5 Cr oder V, bis zu 2 Cu u. bis zu 1,5 Mn enthalten. Der Si-Geh. soll 0,6 nicht überschreiten. (Schwz. P. 248 873 vom 26/10. 1942, ausg. 1/3. 1948. D. Prior. 6/9. 1941.) GÖTZE. 6443

Permanente Metals Corp., Oakland, übert. von: Howard Church, Los Gatos, und Harman F. Fisher, Sunnyvale, Calif., V.-St. A., *Reinigung von Magnesium* u. anderen flüchtigen Metallen. Von der carbotherm. Gewinnung stammender Mg-Staub, der zu etwa 50% aus metall. Mg u. MgO+C als Rest in einem Verhältnis von etwa 60 zu 40 besteht u. eine Korngröße von meist  $<1\ \mu$  besitzt, wird in einem Inertgasstrom ( $H_2$ , He, Ar) suspendiert, der auf eine Temp. von 760—1040, vorzugsweise 870°, erhitzt ist, bei der eine Rk. zwischen MgO u. C noch nicht stattfindet. Das metall. Mg wird dabei nahezu augenblicklich verflüchtigt. Die Menge an Gas wird so bemessen, daß es an Mg ungesätt. bleibt. Man führt die Suspension durch einen Zyklon oder dgl., in dem die festen Bestandteile abgeschieden werden, dann durch einen Kühler, in dem Mg fl. oder in Kristallform niedergeschlagen wird, u. schließlich durch ein Glaswollefilter zur Entfernung der letzten Feststoffreste. Das feinverteilte, aus MgO u. C bestehende Prod. kann als Zusatzmittel bei der Gummiherst. Verwendung finden. Das Mg, das in jeder gewünschten Form niedergeschlagen werden kann (fl., feine oder grobe Kristalle) ist carbidfrei u. besteht zu  $>90\%$  aus Metall. Infolge der Abwesenheit von Na ist es auch in Pulverform nicht pyrophor. In ähnlicher Weise lassen sich auch andere Metalle, bes. Na, rein gewinnen. Nach A. P. 2 456 935 wird der gekörnte Mg-Staub in einer gasdichten Vorr. auf einem Rost aufgeschichtet, worauf man die heißen inerten Gase von unten durch die M. bläst. Zweckmäßig arbeitet man zunächst bei einer Temp. in der Nähe des F. des Mg(650°), um den Staub u. die als Bindemittel benutzten KW-stoffe zu entfernen, worauf man die Temp. auf 1110—1120° steigert, um Mg zu verflüchtigen. Der heiße Rückstand wird mit kaltem Inertgas gekühlt, das dann anschließend eine neue Charge durchströmt. Eine kontinuierliche Durchführung des Verf. wird dadurch ermöglicht, daß man die Beschickung durch eine senkrechte Retorte leitet u. dabei 3 Inertgasströme (zum Vorerhitzen, Verdampfen des Mg u. Kühlen der Rückstände) ständig im Querstrom durch die Beschickungssäule führt. (A. PP. 2 456 918 vom 5/9. 1945 u. 2 456 935 vom 5/11. 1945, beide ausg. 21/12. 1948.)

GEISSLER. 6445

„Fides“ Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin, *Gold-Nickel-Legierung für elektrische Kontakte* besteht aus 3—10 (%) Ni, 0,005—5 Re, Rest Au. Die Legierung zeichnet sich durch hohe Festigkeit gegen Reibungsabnutzung aus u. erhält diese Eig. durch Behandeln der Schmelze im Hochvakuum u./oder im Ultraschallfeld. (Schwz. P. 252 393 vom 20/3. 1945, ausg. 16/9. 1948.) GÖTZE. 6463

Soc. „Lubrefor“, Paris, Frankreich, (Erfinder: J. Derome), *Benetzungsflüssigkeit für die Bearbeitung von Metallen* besteht aus einer Lsg. von Butanol, Alkalitriphosphat u. mindestens 2 g Seife je Liter; außerdem sollen vorteilhaft noch mindestens 2 g Alkalinitrit je Liter vorhanden sein. Als Seifen werden vorteilhaft solche aus Ricinusöl, Leinöl oder Kopraöl benutzt. Als Kationen für die Seifen dienen Alkalien oder Amino. (Schwed. P. 123 181 vom 5/6. 1947, ausg. 9/11. 1948. F. Prior. 19/7. 1946.)

J. SCHMIDT. 6491

Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Zementieren und Härten von Werkstücken aus Eisen und Stahl*. Für die Aufkohlung der Randzonen der zu behandelnden Werkstücke wird Graphit verwendet, der während der Erhitzung in Berührung mit den Werkstücken gebracht wird. Der Graphit kann in pulverförmigem Zustand die aufzukohlende Randzone des zu behandelnden Werkstückes allseitig umgeben oder aus festen Stücken bestehen, die die aufzukohlende Randzone des zu behandelnden Werkstückes umgeben u. berühren. Das Zementieren kann im Vakuum, in Luft oder in einem Schutzgas erfolgen, wobei die Aufheizung des zu behandelnden Werkstückes während der Zementation mittels direktem Stromdurchgang durchgeführt wird. Die Geschwindigkeit der Aufkohlung wird durch Regelung der Glüh-temp. gesteuert. Dem Graphit können auch zusätzliche Stoffe beigegeben werden, die die C-Abgabe verringern. — Die C-Aufnahme des Metalls geht viel rascher vor sich, wenn als Zementationsmittel Graphit an Stelle der bisher üblichen amorphen Kohle verwendet wird. (Schwz. P. 249 675 vom 30/3. 1946, ausg. 18/5. 1948.)

HABEL. 6493

Sunbeam Corp., Illinois, übert. von: Herbert F. Storm, West Allis, Wis., V. St. A., *Induktionshärtung von Stahlhohlkörpern*, insbes. der Innenflächen von verhältnismäßig

engen Bohrungen, z. B. von Nietgesenken. Der scharfe Wechsel in der magnet. Permeabilität des Werkstückes bei Erreichung der Härtetemp. wird zur selbsttätigen Unterbrechung der induktiven Erhitzung benutzt, indem das über einen rohrförmigen, dem Durchmesser der Bohrung entsprechenden Cu-Induktor geführte Werkstück automatisch von dem Haltemagnet gelöst u. in den Bereich der den unteren Teil des Induktors bildenden Abschreckbrause gebracht wird. — Gleichmäßige Härteergebnisse. (A. P. 2 455 822 vom 7/6. 1944, ausg. 7/12. 1948.) Würz. 6493

Lionel Cinamon, New York, N. Y., V. St. A., *Löt- und Schweißmittel* für Eisen- u. Nichteisenmetalle bzw. deren Legierungen. Dem Borsäure u. Alkalifluoride enthaltenden Mittel werden soviele Phosphorsäure bzw. eine oder mehrere P-Verbb., vorzugsweise des 5wertigen P, zugesetzt, daß der P-Geh. 0,65—9,2% beträgt. — Beispiele: 100 g einer aus 92,8 (g) W., 40 KHF<sub>2</sub>, 15,2 Borax, 200 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> u. 152 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder aus 120 W., 234 KHF<sub>2</sub> u. 93 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder aus 100 W., 6,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 38,5 KHF<sub>2</sub>, 136 KF, 23,15 KBF<sub>4</sub>, 3,85 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> u. 192 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bestehenden Mischung werden 10—50 (g) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder 5—150 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3 H<sub>2</sub>O oder 10—50 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (im Verhältnis 1:4) zugesetzt. Vorteile: Keine Verfärbung der Metalle, Herabsetzung des F., Verminderung der Narbenbildg., bessere Benetzung u. damit günstigere Lotverteilung, leichte Abwaschbarkeit u. geringe Neigung zur Kristallisation. (A. P. 2 452 995 vom 29/9. 1944, ausg. 2/11. 1948.) Würz. 6505

I. H. Shoemaker, übert. von: Hugh G. Webster, Detroit, Mich., V. St. A., *Metallreinigungsmittel*. Metalle, bes. die verschied. Eisen- u. Stahlorten, die für Metallüberzüge in Bädern aus geschmolzenen Salzgemischen (Na-Hydroxyd, -Nitrat u. -Chlorid vorbehandelt worden sind, unterwirft man zur Beseitigung der im Salzbad entstandenen Oxydschichten u. sonstigen Verunreinigungen einer Nachbehandlung mit einer wss. Lsg. eines Salzgemisches, das zu 50—90 (Gew.-Teilen) aus einem Alkalihydroxyd, 4—10 Alkaliborat u. 5—46 Alkalicyanid besteht. Diese Nachbehandlung bietet viele Vorteile vor der bisher üblichen Nachbehandlung mit einer wss. sauren Lösung. — Ein bes. vorteilhaft zusammengesetztes Gemisch besteht aus 70 Na-Hydroxyd, 18 Na-Cyanid, 14 gepulvertem Borax, 4 Schwefel u. 4 Na-Chlorid. Die Behandlung in der wss. Lsg. wird bei ca. 220—250° F (104—121° C) vorgenommen u. dauert in der Regel 15—20 Minuten. (A. P. 2 440 837 vom 28/7. 1943, ausg. 4/5. 1948.) ROTOK. 6513

J. McKeown, The Properties of Soft Solders and Soldered Joints. London: British Non-Ferrous Metals Research Association. 1948. (XX+118 S.) 17s. 6d.

R. Calvo Rodés, Metales y Aleaciones. Su Constitución, Estructura Propiedades y Tratamientos. Prologo da A Plana Sancho. Tomo 1: Constitución y Estructura. Madrid: Instituto Nacional de Técnica Aero-náutica. 1948. (XXXI+626 S. m. Abb.)

S. A. J. Sage, Aluminium and its Alloys. Mechanical world monographs-50. Manchester: Emmot & Co. 1948. (44 S.) 2s. 6d.

## IX. Organische Industrie.

Stephen F. Perry, *Isomerisierung*. Zusammenstellung der neueren Veröffentlichungen u. Patente unter Aufgliederung in Gleichgew., Rk.-Geschwindigkeit, Mechanismus u. techn. Verff. (bei *Butan* u. *Hexan*). 30 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 1624—27. Sept. 1948. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co.)

KLASSKE. H 500

Stephen F. Perry, *Isomerisierung*. (Hierzu vgl. vorst. Ref.) Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiet der Isomerisierungsrrkk., ausgenommen opt. Racemisierung, unter Benützung von 37 angeführten Arbeiten der letzten 10 Jahre. Besprochen werden Isomerisierungen von Paraffinen, Naphthenen, alkylierten Aromaten, Alkylhalogeniden u. Olefinen. (Ind. Engng. Chem. 41. 1887—89. Sept. 1949. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co.)

ROTTER. H 500

Robert S. Aries, *Die Gewinnung von Äthylalkohol aus Petroleum*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 732 referierten Arbeit. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 30. 33—40. Juni 1948.)

P. ECKERT. H 560

H. W. Graesser-Thomas, *Die Geschichte des Phenols*. (Plastics 12. 584—86. Nov. 642—45. Dez. 1948.)

SCHNELL. H 1060

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., V. St. A., *β-Methylmercaptopropionaldehyd* (I). Man behandelt *Acrolein* (II) mit CH<sub>3</sub>·SH (III) unter n. Druck in Ggw. eines Katalysators, wie Hg(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu-Acetat, Benzoylperoxyd u. Hydrochinon. — Man leitet 48 (g) III (1,0 Mol) in 56 II (1 Mol) im Laufe von 30 Min. unter Kühlung auf 35—40° in Ggw. von 0,5 Cu-Acetat ein, rührt eine weitere Stde. bei 35—40° u. destilliert. Ausbeute 90% I, Kp.<sub>10</sub> 56°. Polymerisiert langsam unter Anstieg des Brechungsindex.

— Weitere Beispiele. (Schwz. P. 253 951 vom 24/10. 1946, ausg. 1/12. 1948. A. Prior. 25/10. 1945.) LANGER. H 670

Soc. Pyrénéenne de Carburants & Solvants, Frankreich, *Selektive Abscheidung und Reinigung von Ketonen*. Aus techn. Gemischen lassen sich die Ketone herauslösen u. bes. von KW-stoffen trennen, wenn man eine Behandlung mit einer verhältnismäßig konz. Säure, wie  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$ , vornimmt. Hierbei gehen beliebige Ketone der aliphat., alicycl., aliphat.-aromat. Reihe usw. in Lösung. — Beispiele. (F. P. 940 550 vom 28/1. 1947, ausg. 15/12. 1948.) DONLE. H 700

Comp. de Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue (Erfinder: H. Guinot), Frankreich, *Kontinuierliche Herstellung von Anhydriden aliphatischer Carbonsäuren, besonders von Essigsäureanhydrid*, durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde mit  $O_2$  enthaltenden Gasen. Man arbeitet in Ggw. eines fl. Schleppmittels für das Rk.-W. u. zwingt es durch einen Gasstrom, der zwischen einem Kühlkondensator u. dem Rk.-Raum kreist, zur Verdampfung unterhalb seines Siedepunktes. — Der Rk.-Raum wird kontinuierlich mit Aldehyd beschickt u. von Rk.-Gemisch befreit; dieses dest. man, um Säure u. Anhydrid von den anderen, wieder in die Rk.-Zone zurückkehrenden Bestandteilen zu trennen. Das Gemisch soll von Anfang an auch Säure (die dem Aldehyd entspricht) enthalten, weil sie die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht. Außerdem gibt man noch eine schwere, in W. unlösl., aber Aldehyd, Säure u. Anhydrid lösende Fl. zu, die nach der Dest. als Trägerstoff für den Katalysator dient. Das Rk.-Gefäß wird also z. B. mit 32 (Gew.-Teilen) Essigsäure, 32 Essigsäure-n-propylester, 32 Butylenglykoldiacetin, 1 Co-Acetat u. 3 Cu-Acetat beschickt; dann leitet man *Acetaldehyd* u. oxydierendes Gas ein, rührt, kondensiert die Dämpfe, zerlegt sie, usw. — Zeichnung. (F. P. 940 075 vom 10/1. 1947, ausg. 2/12. 1948.) DONLE. H 810

Imperial Chemical Industries Ltd., John George Mackay Bremner und David Gwyn Jones, England, *Oxydation cyclischer Äther*, wie Tetrahydrofuran (I) oder Tetrahydropyran (II), zu *Lactonen* in fl. Phase bei erhöhter Temp. mit Hilfe eines  $O_2$ -haltigen Gases, vorzugsweise in Ggw. eines Oxydationskatalysators. Die Temp. sollen zwischen 70 u. 200°, bes. 100 u. 140°, liegen, die Drucke 10 at nicht übersteigen. Als Katalysatoren eignen sich Verb. von Co, Mn, Fe, Ce, Pb, Cu u. Cr, bes. ihre Carbonsäuresalze, wie Co-Stearat; ferner Benzoylperoxyd. Alkali soll nicht zugegen sein. — Z. B. erhitzt man unter Druck (8,4 kg/cm<sup>2</sup>) 500 cm<sup>3</sup> I u. 5 g Co-Naphtthenat auf 140°, leitet 5 Stdn. lang Luft (100 Liter/Stde.) ein u. dest. das Produkt. 40%ig. Ausbeute an  *$\gamma$ -Butyrolacton*. — Aus II  *$\delta$ -Valerolacton*; aus 2,5-Dihydrofuran  *$\gamma$ -Oxycrotonsäurelacton*. (F. P. 939 971 vom 27/1. 1947, ausg. 30/11. 1948. E. Prior. 26/2. 1946.) DONLE. H 850

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., fibert. von: William Frederick Filbert, Woodbury, N. J., V. St. A., *Nitrierungsprodukt eines Oxyamids*. Ein haltbares wirksames Nitrierungsprod. erhält man durch Behandlung von *N-Methyloxyacetamid* (I) mit Salpetersäure. — 150 cm<sup>3</sup> 98,5%ig.  $HNO_3$  versetzt man allmählich bei Temp. unter 0° mit 50 g I, rührt dann mit solcher Geschwindigkeit, daß die Temp. 50° nicht übersteigt, 150 g 96%ig.  $H_2SO_4$  ein, erwärmt das Nitrierungsgemisch, kühlt, nachdem eine lebhaft Gasentw. stattgefunden hat, u. gießt in Eiswasser. Nach dem Umkristallisieren der erhaltenen Kristalle aus Aceton erhält man *N-Nitro-N-methyloxyacetamidnitrat*, F. 79—81°. Die Nitrierung kann auch mit einem Nitrierungsgemisch aus Salpetersäure u. Essigsäureanhydrid durchgeführt werden. (A. P. 2 449 843 vom 20/2. 1948, ausg. 21/9. 1948.) ROICK. H 850

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Kontinuierliche Hydrierung von Adipinsäurenitril zu Hexamethylendiamin*. Man leitet  $H_2$  u. ein fl. Gemisch von Adipinsäurenitril u.  $NH_3$  durch eine mit einem Hydrierungskatalysator versehene Zone u. wählt das Mol.-Verhältnis von  $NH_3$ : Nitril nicht unterhalb 25,4 u. das Verhältnis von  $H_2$ : Nitril nicht unter 38. Die Temp. soll zwischen 100 u. 150°, bes. 110 u. 135°, der Druck bei ca. 600—650 at liegen. Nicht umgesetzte Anteile an  $NH_3$  u.  $H_2$  werden zur Temp.-Regulierung in die Rk.-Zone zurückgeleitet. Bes. geeignet sind Cu-Co-Katalysatoren, die durch Red. der Metalloxyde bzw. durch Aktivierung einer Legierung der Metalle mit einer alkal. Lsg. gewonnen werden. Allg. eignen sich Katalysatoren, die hydrierende Metalle der 8. Gruppe u. der Untergruppen B der 1. u. 2. Gruppe des period. Syst., gegebenenfalls zusammen mit einem schwer reduzierbaren Metalloxyd, enthalten. Die Temp. des Ausgangsgemisches soll beim Eintritt in die Rk.-Kammer ca. 30° unter der maximalen Temp. der Kammer liegen. — Prakt. totale Hydrierung. — Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 938 978 vom 1/2. 1946, ausg. 29/10. 1948.) DONLE. H 910

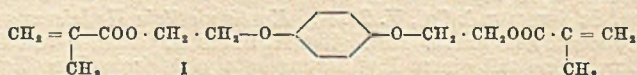
American Cyanamid Co., James Kenneth Dinon und Elmer William Cook, V. St. A., *Herstellung N-substituierter  $\beta$ -Aminopropionitrile* der allg. Formel (R)(R')N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN

durch Überleiten eines dampfförmigen Gemisches aus ca. äquimol. Mengen an *Äthylen-cyanhydrin* (I) u. einem Amin (R)(R')NH, gegebenenfalls in Ggw. eines inerten Verdünnungsgases (N<sub>2</sub>), über einen wasserabspaltenden Katalysator bei 225–450°. R bedeutet einen aliph. KW-stoffrest, R' Wasserstoff oder einen aliph. Rest; auch können R u. R' zusammen mit dem N-Atom einen heterocycl. Ring bilden. — Z. B. verdampft man 3,24 Moll. I u. 3,73 Moll. *Dimethylamin* bei 300° u. führt das Gemisch durch eine senkrechte, auf 300° geheizte u. in der unteren Hälfte mit Tonerde gefüllte Röhre aus rostfreiem Stahl (Kontaktdauer: 5 Sekunden). Man kondensiert das Rk.-Gemisch u. dest. es unter vermindertem Druck. 81,5%ig. Ausbeute an *β-Dimethylaminopropionitril*, Kp.<sub>20</sub> 80°. — Aus I u. Monoäthylamin *β-Äthylaminopropionitril*, Kp.<sub>20</sub> 86°. — Mit Allylamin *β-Allylaminopropionitril*, Kp.<sub>20</sub> 90°. — Mit Piperidin *β-(N-Piperidino)-propionitril*, Kp.<sub>20</sub> 105°. — Mit Morpholin *β-(N-Morpholino)-propionitril*, Kp.<sub>20</sub> 130°. — *Zwischenprodd. für die Herst. von baktericiden Mitteln u. Hilfsmitteln der Textilindustrie.* (F. P. 939 537 vom 6/1. 1947, ausg. 17/11. 1948. A. Prior. 8/1. 1946.) DONLE. H 950

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Herstellung von Kieselsäureestern* aus Si-Halogeniden u. einem oder mehreren Alkanolen, dad. gek., daß man von vorher ganz oder teilweise mit Halogenwasserstoff gesätt. Alkanolen ausgeht. Während der Veresterung frei werdender Halogenwasserstoff wird zweckmäßig für die Sättigung weiterer Mengen Alkanol benützt. — Beispiel für die Herst. von *Kieselsäuretetra-äthylester* aus SiCl<sub>4</sub> u. A.; Vorrichtung. (F. P. 939 421 vom 19/11. 1946, ausg. 15/11. 1948. Holl. Prior. 11/8. 1944.) DONLE. H 980

Comp. Française Thomson-Houston, Frankreich, und William F. Gilliam und Robert N. Meals, V. St. A., *Herstellung von Organohalogensilanen* der allg. Formel X<sub>4-n</sub>SiR<sub>n</sub>, in der n gleich 1, 2 oder 3; R ein einwertiger organ. Rest u. X ein Halogenatom sind, dad. gek., daß eine dampfförmige Verb. RX über ein inniges Gemisch aus pulverförmigem Si u. einem als Katalysator dienenden Metall (Cu, Ag, Ti, Sn, Sb, Mn, Ni) geleitet wird, das folgende Beschaffenheit hat: das gesamte Si hat Teilchen von einem Durchmesser <420 μ, vorzugsweise zu 90 Gew.-% <150 μ, aber zu nicht mehr als 60 Gew.-% <44 μ; der Katalysator hat zu 85–100% Teilchen <44 μ (keine Teilchen, >400 μ) u. davon 60–100% <15 μ. Die Rk. wird bei 200–400°, bes. 250–350°, durchgeführt u. eignet sich zur Herst. von Alkylchlor-, Alkylbromsilanen, Arylchlor-, Arylbromsilanen, wie Methylchlorosilanen, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexyl-, Phenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-, Tolyhalogensilanen. — Z. B. vermischt man 180 g Si- u. 20 g Cu-Pulver sorgfältig miteinander, füllt das Gemisch in ein stählernes U-Rohr von 19 mm Weite, leitet pro Stde. 5 g dampfförmiges CH<sub>2</sub>Cl bei 300° durch, kondensiert u. fraktioniert das Rk.-Gemisch. Es enthält *Methyldichlorsilan*, CCl<sub>4</sub>, *Trimethylchlorsilan*, CH<sub>3</sub>Cl, als Hauptbestandteile *Dimethyldichlorsilan* u. *Methyltrichlorsilan* u. geringe Mengen an höher sd. Produkten. — Verwendung für die *Erzeugung von wasserabweisenden Überzügen u. von Siliconharzen.* (F. P. 940 374 vom 6/2. 1947, ausg. 10/12. 1948. A. Prior. 21/2. 1946.) DONLE. H 980

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Edward O. Ramler, North Arlington, N. J., V. St. A., *Herstellung von Estern des p-Di-(β-oxyäthoxy)-benzols*, worin beide Oxygruppen mit *Acrylsäure*, *Chloracrylsäure*, *Methacrylsäure*, *Äthacrylsäure* oder *Crotonsäure* verestert sind. — 150 (Teile) p-Di-(β-oxyäthoxy)-benzol, 133 Methacrylsäure, 5 Hydrochinon, 5 Entfärbungskohlepulver u. 6 Diatomeenerde werden in ein Gemisch von 440 Bzl. u. 9,17 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen. Es wird



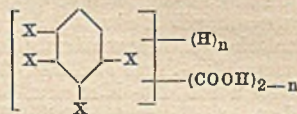
solange erhitzt, bis 80% des Rk.-W. abdest. sind. Danach wird filtriert u. 2 Tage stehen gelassen. Dabei scheidet sich eine kleine Menge eines Kristallisationsprod. ab. Es wird nochmals filtriert u. danach mit 10%ig. NaOH durchgerührt, wobei sich eine große Menge Kristallprod. abscheidet. Dieses wird abgetrennt u. aus A. umkristallisiert. Man erhält das *p-Di-(β-methacryloxyäthoxy)-benzol*, F. 79°, von der Formel I. Polymerisierbare Verb., welche klare u. harte Harze ergibt. — 100 (Teile) I u. 0,2 Benzoylperoxyd werden gemischt u. auf 100° erhitzt. Nach 10 Min. ist die Polymerisation beendet. Es entsteht ein hartes u. klares Harz, welches nur geringe Wasseraufnahmefähigkeit hat. (A. P. 2 456 318 vom 29/5. 1946, ausg. 14/12. 1948.)

M. F. MÜLLER. H 1060

Comp. Française Thomson-Houston, Frankreich, und William E. Cass, V. St. A., *Herstellung von 2,3,4,5-Tetrahalogenbenzoesäuren und 1,2,3,4-Tetrahalogenbenzolen* durch

Druckerhitzung von Gemischen aus W. u. einer Tetrahalogenphthalsäure oder ihrem Anhydrid zu Prodd. der nebenst., allg. Formel, in der X für Halogen u. n für Null oder 1 steht. Die Erhitzung erfolgt wenigstens solange, bis partielle Decarboxylierung erfolgt ist. In Ggw. von Basen werden erheblich größere Ausbeuten erzielt. Hierfür eignen sich Ätzalkalien, Erdalkalihydroxyde, Alkalicarbonate u. -bicarbonate, organ.

Basen (Trimethyl-, Tributylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin) usw. u. ihre Gemische. Bevorzugt werden als Ausgangsstoffe die Anhydride von Tetrahalogenphthalsäuren, wie Tetrajod-, Tetrabrom-, Tetrafluor- und Tetrachlorphthalsäuren. In Ggw. von W.



erfolgt Hydrolyse zu den Tetrahalogenearbonsäuren und man erhält 1.2.3.4-Tetrajod-, 1.2.3.4-Tetrabrom-, 1.2.3.4-Tetrafluor- u. 1.2.3.4-Tetrachlorbenzole u. 2.3.4.5-Tetrajod-, 2.3.4.5-Tetrabrom-, 2.3.4.5-Tetrafluor- u. 2.3.4.5-Tetrachlorbenzoesäuren. Die Temp. sollen im allg. zwischen 240 u. 260° liegen; die Rk.-Dauer hängt von Temp. u. Ggw. oder Abwesenheit der bas. Stoffe ab. Die Drucke betragen z. B. 28,7 bis 77,7 kg/cm<sup>2</sup>, die Menge an bas. Substanz 0,01—2 Moll. pro 1 Mol. Tetrahalogenphthalsäure(anhydrid). — Z. B. gibt man 28,6 (Teile) Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. 100 W. in eine verschlossene Stahlbombe u. hält diese 6,75 Stdn. in einem auf 200° geheizten Ofen. Dann läßt man 15 Stdn. abkühlen, öffnet, gibt zu dem Rk.-Gemisch überschüssiges W., filtriert die kristallin. Substanz ab u. erhitzt, um noch unveränderte Tetrachlorphthalsäure in ihr Anhydrid umzuwandeln, 2 Stdn. auf 125°. Das Prod. (27 Teile) besteht zu 39,5% aus Tetrachlorbenzoesäure, F. 193—194°. — Weitere Beispiele. (F. P. 941 040 vom 15/1. 1947, ausg. 30/12. 1948. A. Prior. 15/1. 1946.)

DONLE. H 1210

Koppers Co., Inc., und Miffling S. Jacobs, V. St. A., Regulierung der Mengenverhältnisse gasförmiger Bestandteile von katalytischen Reaktionen, z. B. bei der katalyt. Oxydation von Naphthalin mit Luft zu Phthalsäureanhydrid. Man führt die für gewöhnlich gasförmige Komponente in die App. ein, bringt sie auf ziemlich konstante Temp., mißt den gewichtsmäßigen Durchsatz dieses Gases unter Berücksichtigung der Druckschwankungen in der Rk.-Zone, leitet das Gas in eine Verdampfungszone, bringt die nicht gasförmigen Bestandteile in fl. Phase auf eine konstante Temp., reguliert den Zufluß dieser Teile automat. nach der Gasmenge u. verdampft die so bemessene Fl.-Menge im Gemisch mit dem Gas. Auf diese Weise wird ein gleichmäßiger Rk.-Abfluß erreicht u. die Explosionsgefahr ausgeschaltet. — Apparative Einzelheiten s. Zeichnung. (F. P. 938 636 vom 4/10. 1944, ausg. 20/10. 1948.)

DONLE. H 1220

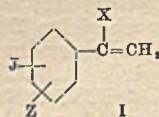
N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Den Haag, Holland, Sekundäre Amine entstehen aus prim., cycl. Aminen, wenn man diese über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, der prakt. frei von Alkali ist, bei erhöhter Temp. leitet. — Beispiel: Diphenylamin aus Anilin bei 470°. (Schwz. P. 248 804 vom 7/5. 1946, ausg. 16/2. 1948. Holl. Prior. 28/3. 1944.)

LANGER. H 1310

\* Mathieson Chemical Corp., übert. von: Edwin R. Erickson, Polymerisationsverhinderer für arom. Vinylterivate. Die Polymerisation von Styrol u. Styrolderiv., z. B. von kernchloriertem Dichlorstyrol, wird durch die Ggw. von 0,001—5,0 Gew.-% eines Alkoxyhydrochinons, z. B. von 2.5-Diäthoxyhydrochinon, verhindert. (Can. P. 452 350, ausg. 2/11. 1948.)

KALIX. H 1410

Down Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: James L. Amos, Midland, und Frederick J. Soderquist, Bay City, Mich., V. St. A., Herstellung von leicht polymerisierbaren vinylaromatischen Verbindungen. Alkenylaromat. Verb. der allg. Zus. I, worin XH oder Methyl, J u. Z unabhängig voneinander H, Halogen oder Alkyl oder Alkenyl mit weniger als 4 C-Atomen darstellen u. mindestens einer der Substituenten X, J u. Z nicht H bedeutet, erhält man dadurch ohne störende durch Polymerisation während der Rk. verursachte Ablagerungen in den Rk.-Gefäßen, daß man den durch eine auf 500—850° erhitzte Rk.-Zone geschickten Dampfgemischen einer alkylierten



aromat. Verb. mit einem Mol.-Gew., das größer ist als Äthylbenzol, wie Diäthylbenzol (II) gegebenenfalls in Ggw. geringerer Mengen Äthylvinylbenzol (III), Äthylisopropylbenzol (IV), Diisopropylbenzol usw., Inhibitoren, wie Hydrochinon, Chinon, 4-tert.-Alkylcatechole, bes. aber Halogennitrophenole, wie 2.4-Dichlor-6-nitrophenol, 2-Chlor-4.6-dinitrophenol usw., in Mengen von 0,1—1% des Gew. der der Pyrolyse unterworfenen aromat. Verb. zugibt. Die Vorteile des Verf. bei Mitverwendung von Inhibitoren unter Angabe der erzielten Ausbeuten bei der Umwandlung: von 75 (%) II, 24,75 III u. 0,25 Divinylbenzol (V) in III u. V; von 90 Isopropylbenzol u. 10 Iso-

propenylbenzol (VI) in VI; 90 o- u. p-Chloräthylbenzol u. 10 o- u. p-Chlorstyrol (VII) in VII; u. von Äthylxylol in Dimethylstyrol werden in 7 Beispielen beschrieben. (A. P. 2 443 217 vom 30/7. 1945, ausg. 15/6. 1948.)

ROCK. H 1410

Soc. Bombrini-Parodi-Delfino und Giulio Natta, Italien, *Technische Bereitung von Furfurol* aus pentosanhaltigen Abfällen, wie Schalen von Sonnenblumenkernen, Spreu von Hafer, Reis, Mais u. dgl., dad. gek., daß man das Material mit einer so geringen Menge einer Lsg. einer flüchtigen Mineralsäure (HCl) anfeuchtet, daß mit W. azeotrop. Gemische, die nur wenig oberhalb des Kp. des W. selbst sieden, entstehen, u. von oben in einen Rk.-Turm einträgt, der im Gegenstrom von stark überhitztem Dampf durchströmt wird. Die Menge u. Temp. des Dampfes müssen so hoch sein, daß die Säure abdest. u. die zurückbleibende M. getrocknet wird. Die Beschickung mit Material u. seine Entfernung können kontinuierlich erfolgen. Die abziehenden Dämpfe werden in Säure- u. Furfurolanteil fraktioniert u. die Furfurolämpfe z. B. mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisiert. Ihr Geh. an Furfurol kann bis zu 10% ansteigen. Die Ausbeute beträgt bis zu 90% der theoret. Menge. Die wiedergewonnene, 5–10%ig. HCl kann ohne weiteres von neuem verwendet werden. Als Nebenprod. entsteht Essigsäure in 6–7%ig. Ausbeute. Der trockene Rückstand dient als Brennstoff für die Erzeugung des überhitzten Dampfes. (F. P. 939 810 vom 18/1. 1947, ausg. 25/11. 1948. It. Prior. 19/1. 1946.)

DONLE. H 3061

Imperial Chemical Industries Ltd., Frederick Starkey und John George Mackay Bremner, England, *Kontinuierliche Hydrierung von Furfurol (I)* in fl. Phase, bei erhöhtem Druck u. in Ggw. eines porösen Co- oder Cu-Katalysators. Die Katalysatoren werden durch Legierung mit einem in Säure oder Alkali leichter lösl. Metall, Granulierung u. Behandlung mit einer wss., alkal. oder sauren Lsg. gewonnen. Mit frisch bereitetem Co-Al-Katalysator entsteht bei 50–400 at u. 10–30° Furfurylalkohol (II), bei 50–100° Tetrahydrofurfurylalkohol; mit Cu-Al-Katalysator bei 60–120° II, während bei 120–200° 1,2- u. 1,5-Pentandiol entstehen. Mit fortschreitender Alterung der Katalysatoren muß die Temp. erhöht werden. Die Katalysatoren können in alkal. Form verwendet werden; das Alkali oder die Base wird dann mit der Charge eingeführt oder befindet sich bereits in den Katalysatoren. Die Fl. wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,4 Liter/pro Liter Katalysator u. Stde. durchgesetzt. — Beispiele. (F. P. 940 692 vom 14/2. 1947, ausg. 20/12. 1948. E. Priorr. 26/2. 1945 u. 3/7. 1946.)

DONLE. H 3061

Imperial Chemical Industries Ltd., Frederick Starkey und John George Mackay Bremner, England, *Diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Furfurylalkohol (I)*, dad. gek., daß Furfurol (II) in fl. Phase mit  $\text{H}_2$  unter erhöhten Drucken u. Temp. in Ggw. eines Co-haltigen Katalysators umgesetzt wird. Optimale Bedingungen: 50 bis 250 at u. 80–120°. Ein sehr geeigneter Katalysator weist 70% Co (zuvor red.) auf Kieselgur auf. Auch RANEY-Co u. dgl. sind brauchbar. Steigt die Temp. wesentlich über 120°, so bildet sich Tetrahydrofurfurylalkohol. — Beispiel. (F. P. 940 693 vom 14/2. 1948, ausg. 20/12. 1948. E. Prior. 26/2. 1946.)

DONLE. H 3061

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *2-Chlormethylimidazolin*. Man behandelt 2-Oxymethylimidazolin mit einem den Ester von HCl ergebenden Veresterungsmittel, z. B.  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{SOCl}_2$ . F. 203–204° (aus A.). (Schwz. P. 252 753 vom 23/3. 1944, ausg. 16/10. 1948.)

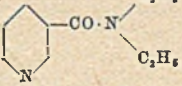
BLÖSAMLE. H 3122

Reilly Tar & Chemical Corp., übert. von: Francis E. Cislak und Arthur L. Kranzfelder, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von 2-Amino-5-methylpyridin* aus 3-Methylpyridin (I) durch Behandlung mit Na-Amid in Form einer Suspension in wasserfreiem Xylol, Tetrahydronaphthalin oder Dimethylanilin. — 320 (g) fein verteiltes Na-Amid werden in 1500  $\text{cm}^3$  Xylol dispergiert, wonach das Gemisch auf 130 bis 140° erhitzt wird. Dazu werden 680  $\text{cm}^3$  I allmählich gegeben u. anschließend wird noch einige Zeit bei 150–170° erhitzt. Dabei entsteht ein Gemisch von 2-Amino-3-methylpyridin u. 2-Amino-5-methylpyridin, welches durch fraktionierte Dest. getrennt wird. (A. P. 2 456 379 vom 11/1. 1946, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 3231

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Den Haag, Holland, *Heterocyclische Sechsringverbindungen mit 1 N-Atom im Ring*. Man leitet  $>0,1$  kg eines Alkohols oder Aldehyds je Liter Katalysator/Stde. durch das Rk.-Gefäß, während dieses auf Rk.-Temp. durch ein Bad eines fl. Wärmeübertragungsmittels, wie heißes Hg, geschmolzenes Salz oder Salzgemisch, geschmolzenes Diphenyl u. dgl., gehalten wird. — Man leitet z. B. 0,34 kg Allylalkohol zusammen mit 5 Mol  $\text{NH}_3$  u. 0,75  $\text{N}_2$  pro Liter Katalysator aus akt.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$  (Atomverhältnis Al: Cu = 40:10) pro Stde. durch ein röhrenförmiges Rk.-Gefäß, das durch eine 400° heiße Schmelze aus 7 (Gew.-Teilen)  $\text{NaNO}_3$ , 40  $\text{NaNO}_2$  u. 53  $\text{KNO}_3$  geheizt wird. Ausbeute 20 Mol-% Picolin. (Schwz. P. 251 122 vom 1/5. 1946, ausg. 16/7. 1948. Holl. Prior. 25/7. 1944.)

LANGER. H 3231

Reilly Tar & Chemical Corp., Indianapolis, übert. von: Francis E. Cislak und William R. Wheeler, Cincinnati, O., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Nicotin* in der Dampfphase mit einem O<sub>2</sub>-haltigen Gase unter milden Bedingungen in Ggw. eines Oxydationskatalysators, z. B. WO<sub>3</sub> oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bei 300–500°. Dabei entsteht *Nicotin-nitril*. Dieses wird durch Erhitzen mit einer Mineralsäure in *Nicotinsäure* übergeführt. (A. P. 2 456 380 vom 31/5. 1941, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 3231

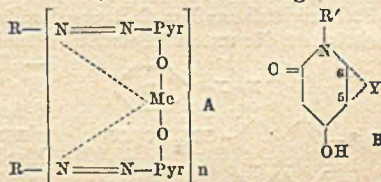
Ernst A. H. Friedheim und Saul Soloway, New York, *Herstellung von Additionsverbindungen von Pyridinderivaten* durch Einw. von 1 Mol FeCl<sub>3</sub> oder FeBr<sub>3</sub> u. 1 Mol HCl oder HBr auf 1 Mol *Nicotinsäurediäthylamid* (I) in wss. Lsg. bei 15–20°. — 100 (g) I werden in 500 cm<sup>3</sup> konz. HCl (D. 1,19) gelöst, u. unter kräftigem Rühren wird eine Lsg. von 130 g wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> in 150 cm<sup>3</sup> W. bei 20° langsam zugegeben. Es entstehen dabei  · FeCl<sub>3</sub>·HCl 213 g einer gelben Verb. von der nebenst. Formel. Kristallprod. aus Chf., F. 133–135°. (A. P. 2 455 924 vom 1/3. 1944, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 3231

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, *Trennung der 5- und 7-Chlor-4-oxy-3-methylchinolin-2-carbonsäuren und ihrer Ester* durch fraktionierte Kristallisation ihrer Lsgg. in starken Säuren, vorzugsweise in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl oder HCOOH. Man löst das Gemisch heiß, beim Abkühlen scheiden sich die 7-isomere Säure bzw. ihre Ester ab, während die 5-isomere Säure bzw. ihre Ester in Lsg. bleiben, aus der sie durch Verdünnen mit W. ausgefällt werden. — *7-Chlor-4-oxy-3-methylchinolin-2-carbonsäure* (I), F. 310–312°. — *5-Chlor-4-oxy-3-methylchinolin-2-carbonsäure* (II), F. 275°. — *I-äthylester*, F. 230–231°. — *II-äthylester*, F. 220–221°. (Schwz. P. 253 952 vom 16/5. 1946, ausg. 1/12. 1948. F. Prior. 17/5. 1945.) LANGER. H 3231

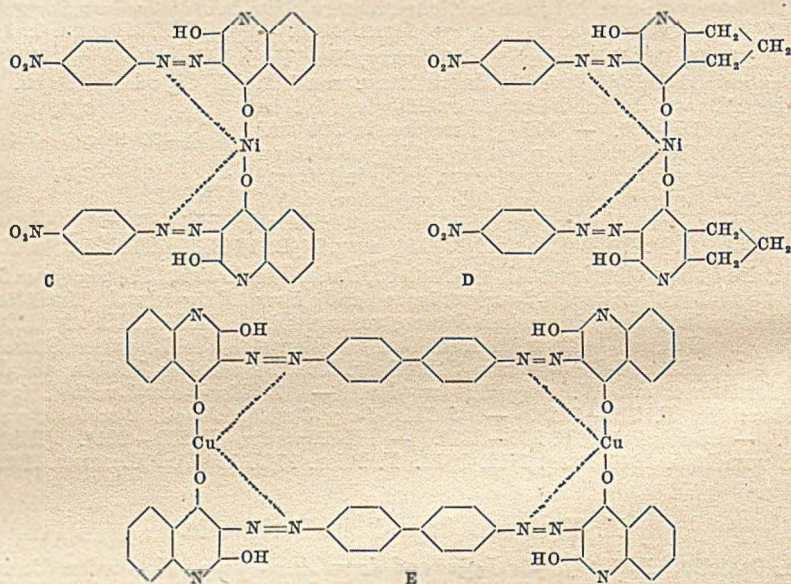
## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Ch. Gastellu, *Farbstoffe für Leder und deren Anwendung*. Es werden die in der Lederfärberei gebräuchlichen synthet. organ. Farbstoffe besprochen. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir. Doc. sci. techn. Ind. Cuir Konferenz-Ber. Nr. 2. 1–22. 21/4. 1948.) P. ECKERT. 7024

E. I. du Pont de Nemours & Co., Danovan E. Kvalnes und Harold E. Woodward, V. St. A., *Herstellung metallisierter Azopigmente* der untenst., allg. Formel A, in der R den Kern eines diazotierbaren, cycl. Amins, der keine Sulfon- u. Carbonsäuregruppen u. in o-Stellung zur Azogruppe keine OH-Gruppe enthält; Me ein zweiwertiges Metall von einer zwischen 24 u. 30 liegenden Ordnungszahl, n 1 oder 2, u. Pyr-O- den Rest einer carbon- und sulfonsäuregruppenfreien Verb. B bedeuten. In B steht R' für H, Phenyl, Cyclohexyl oder Alkyl mit 1–8 C-Atomen, während Y zusammen mit den C-Atomen 5 u. 6 isocycl., z. B. Phenyl- oder Naphthylreste bildet, die gegebenenfalls durch Halogen, NO<sub>2</sub>, Alkyl-, Alkoxygruppen substituiert sind. Man kuppelt das diazotierte Arylamin mit einer Verb. der 4-Oxy-2-pyridonreihe, z. B. *4-Oxy-2-chinolon*, *4-Oxy-N-methyl-2-chinolon*, *4-Oxy-7.8-benzochinolon* (oder dem tautomeren *2.4-Dioxychinolin*), *2.4-Dioxy-7-chlor- oder -7-nitrochinolin*, *2.4-Dioxy-7.8-benzochinolin*, *N-Butyl-4-oxy-2-chinolon*, *N-Octyl-4-oxy-2-chinolon*, *N-Cyclohexyl-4-oxy-2-chinolon*, *N-(4'-Methylcyclohexyl)- oder N-Phenyl-4-oxy-2-chinolon*, *2.4-Dioxy-6-methyl- oder -7-methoxy- oder -7-äthoxychinolin*, *2.4-Dioxy-5.6.7.8-tetrahydrochinolin*, u. setzt die Azoverb. mit einem lösl. Salz eines geeigneten zweiwertigen Metalls im Mengenverhältnis von 1 Mol.-Äquivalent Metall zu 2 Äquivalenten des Pyridonrestes um. Hierbei tritt nur eine Oxygruppe des Pyridonrestes in, jedes Metallatom vereinigt sich mit 2 Moll. Azopyridon. Kupplung u. Metallisierung können auch gleichzeitig vorgenommen werden. Die Diazokomponente kann beliebigen, auch heterocycl. Reihen angehören, vorausgesetzt, daß sie die oben genannten Bedingungen erfüllt; viele Verb. sind genannt. — Z. B. diazotiert man 93 (Teile) *Anilin* mit 69 NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von 91 HCl, kuppelt die Diazoverb., indem man sie mit einer Lsg. von 161 *2.4-Dioxychinolin* (IV) u. 40 NaOH u. 53 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mischt, filtriert das gelbe *Prod.* ab, rührt es mit 500 W. an, erhitzt mit 88 Ni-Acetat u. mit NH<sub>3</sub> 3 Stdn. auf 90°, filtriert das *gelblichgrüne Pigment* ab. Es kann zum *Bedrucken von Baumwolle* u. dgl. verwendet werden. Mit NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O erhält man ein etwas klareres, aber sonst ähnliches Pigment. — Aus *m-Nitranilin* ein mehr grünes,



mit *p*-Nitranilin (I) ein sehr echtes rotgelbes Prod. der Zus. C. — Aus I u.  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gelblichbraunes Produkt. — Aus I u.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  braungelbe Drucke auf Baumwolle u. Tapeten. — Weitere Beispiele: *p*-Aminobenzonitril u. Ni-Acetat (III), gelb. Entsprechende Co-Verb. kastanienbraun. — 2-Amino-5-nitroanisol u.  $\text{CuSO}_4$ , kastanien-

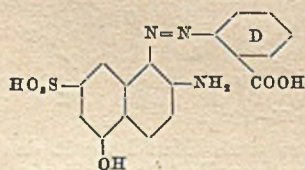


braun. — Aus I, 2,4-Dioxy-5,6-benzochinolin u. III braun-gelbes Pigment. — Aus I, 2,4-Dioxy-5,6-dihydropyridin u. III Verb. D, gelbbraun. — Aus 184 (Teilen) Benzidin, 2 Moll. IV u. 260  $\text{CuSO}_4$  Verb. E, dunkelbraun, usf. — (F. P. 938 834 vom 25/11. 1946, ausg. 26/10. 1948. A. Prior. 31/7. 1941.)  
DONLE. 7055

I. R. Geigy, Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung metallisierbarer Polyazofarbstoffe durch Verb. diazotierter Aminodisazofarbstoffe der allg. Formel  $\text{A-N=N-B-N=N-C-NH}_2$ , in der A einen Bzl.-Rest mit einer OH- u. einer  $\text{COOH}$ -Gruppe, die zueinander in o-Stellung stehen; B u. C Reste der Bzl.- oder Naphthalinreihe bedeuten, mit Monoazofarbstoffen der untenstehenden Formel, in der der Kern D beliebig substituiert sein kann.

— Die Aminodisazofarbstoffe entstehen etwa in der Weise, daß eine Aminosalicylsäure, wie 4- oder 6-Amino-1-oxybenzol-2-carbonsäure diazotiert, mit einem in *p*-Stellung kuppelnden Amin der Bzl.- oder Naphthalinreihe gekuppelt, der Monoazofarbstoff diazotiert u. mit dem gleichen oder einem anderen prim., aromat. Amin, das in *p*-Stellung kuppelt, gekuppelt wird, usw. A, B u. C können außer den definitionsgemäß

geforderten Gruppen auch noch andere Substituenten, bes. löslichmachende Reste, wie Sulfon- oder Carbonsäuregruppen, enthalten. Bes. wertvolle Farbstoffe entstehen, wenn C in *o*-Stellung zur diazotierbaren  $\text{NH}_2$ -Gruppe eine, gegebenenfalls substituierte, Alkoxygruppe, wie  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_2\text{COOH}$ , enthalten. — Die bei Kupplung in alkal. Medium, z. B. in Ggw. von Pyridin, sich bildenden Tetrakisazofarbstoffe färben nach den für Direktfarbstoffe bekannten Verff. Cellulosefasern, wie Baumwolle, Kunstseiden auf Basis von regenerierter Cellulose usw., in graublauen bis grünen Tönen. Metallisierung ist mit Verb. von Cu, Cr, Co, Mn, Ni usw., möglich u. zwar sowohl auf der Faser wie in Substanz. Zweifach metallisierbare Farbstoffe können zunächst mit nur 1 Mol. einer Cu-abgebenden Verb. behandelt, in diesem Zustand zur Färbung verwendet u. dann auf der Faser mit weiteren Mengen einer Cu-Verb. oder einer Verb. eines anderen Metalls ausmetallisiert werden. Die metallisierten Färbungen sind rotgrau bis grünlichgrau u. sehr echt. — Beispiele: 1-Amino-4-oxybenzol-2-carbonsäure  $\rightarrow$  Gemisch von 1-Aminonaphthalin-6- u. -7-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol  $\rightarrow$  [Monoazofarbstoff aus 5-Chlor-2-aminobenzol  $\rightarrow$  2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure] (I), Dunkelbronzeener Tetrakisfarbstoff; auf Cellulosefasern bläulichgrau, bei Nachkupferung oder Nachchromierung grau. Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn I durch Farb-

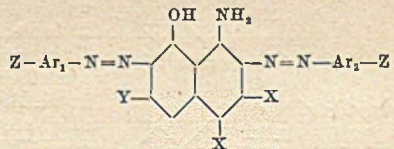




stoffe aus 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure u. diazotierter 2-Aminobenzoessäure, 5-Nitro-2-aminobenzoessäure (II), 4-Methyl-2-aminobenzoessäure, 3-Chlor-2-aminobenzoessäure, 3,6-Dichlor-2-aminobenzoessäure, 5-Acetylamino-2-aminobenzoessäure oder 5-Cyano-2-aminobenzoessäure ersetzt wird. — Man diazotiert 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure (III) (erhalten durch Kupplung von 4-Acetylamino-1-diazobenzol mit Salicylsäure, dann Verseifung) u. kuppelt mit 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol; dann Diazotierung u. Kupplung mit Monoazofarbstoff (V) aus diazotierter 5-Nitro-2-aminobenzoessäure u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Bei Nachkupferung rötlichgrau auf Cellulosefasern. Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn III durch 3-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure, 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3-sulfo-3'-carbonsäure oder 4-Amino-4'-oxyazobenzol-5'-sulfo-3'-carbonsäure u. der als Schlußkomponente dienende Monoazofarbstoff durch einen der weiter oben genannten Monoazofarbstoffe ersetzt wird. — 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure → 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure (IV) → [Monoazofarbstoff (VI) aus diazotierter Anthranilsäure u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure]. Graugrün, nach Kupferung grünlichgrau auf natürlicher u. regenerierter Cellulose. Verwendet man als 2. Komponente anstatt IV 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure, geben die Tetrakisfarbstoffe blaugraue Töne, die durch Metallisierung kaum geändert werden. — (Monoazofarbstoff aus 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure u. 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure) → 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol → V. Graublau. — Man tetrazotiert Benzidin u. kuppelt zuerst alkal. mit Salicylsäure, dann sauer mit 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure. Durch Diazotierung u. Kupplung mit VI ein Tetrakisfarbstoff, der in Substanz gekupfert wird u. grünlichgraue Töne erzeugt. — III → 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure → V. Der in Lsg. gekupferte Farbstoff gibt grünlichgraue Töne. Ein ähnlicher Farbstoff, wenn III durch den Farbstoff 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure → 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol ersetzt wird. — 1-Amino-2-oxy-5-sulfo-3-benzoessäure → 1-Aminonaphthalin → 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol → (Monoazofarbstoff 1-Aminobenzol-2,4-dicarbonensäure → 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure). Blaugrau. (F. P. 940 594 vom 14/8. 1945, ausg. 16/12. 1948. Schwz. Prior. 4/4. 1944.)

DONLE. 7055

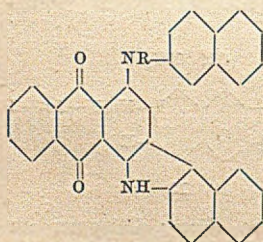
I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung metallisierbarer Polyazofarbstoffe. Man führt Disazofarbstoffe der untenstehenden, allg. Formel, in der ein X eine Sulfonsäuregruppe u. das andere X Wasserstoff; Y eine Sulfonsäuregruppe oder Wasserstoff; Ar<sub>1</sub> u. Ar<sub>2</sub> arom. Reste, die mindestens eine zur Metallkomplexbldg. fähige Gruppe u. je einen in eine diazotierbare NH<sub>2</sub>-Gruppe überführbaren Rest enthalten, bedeuten, in Diaminodisazofarbstoffe über, tetrazotiert diese u. kuppelt die Tetrazoniumverb. mit 2 Moll. von ident. oder verschied. Endkomponenten, die OH- u. gegebenenfalls auch Azogruppen enthalten. Man kann auch so verfahren, daß man in Verb., in denen ein Z eine NO<sub>2</sub>- u. das andere Z eine Acylaminogruppe ist, zunächst eine dieser Gruppen zu einer NH<sub>2</sub>-Gruppe umwandelt, diazotiert u. mit einer der Endkomponenten kuppelt, worauf man mit der anderen Gruppe Z unter Verwendung der gleichen oder einer anderen Endkomponente ebenso verfährt. Nur einmal kupplungsfähige Endkomponenten mit OH-Gruppen sind 1-Phenyl-3-alkyl- oder -aryl- oder -carboxy-5-pyrazolone oder Anilide von β-Ketocarbonsäuren, Salicylsäuren, 1- oder 2-Oxynaphthalin, Oxynaphthalinsulfon- u. -carbonsäuren, Aminooxynaphthalinsulfonsäuren u. N-Acylderivv.; kupplungsfähige Monoazofarbstoffe, die z. B. in saurem Medium aus Diazoniumverb. mit Aminooxynaphthalinmono- oder -disulfonsäuren entstehen. — Die Farbstoffe färben natürliche u. regenerierte Cellulose (A) in grünlich- bis rötlichgrauen Tönen. Die Waschechtheit der Färbungen wird durch Metallisierung beträchtlich verbessert. — Beispiele: man diazotiert 1-Amino-4-nitrobenzol, kuppelt mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (IV), macht alkal., kuppelt den Monoazofarbstoff mit diazotierter 5-Nitro-2-aminobenzoessäure, <sup>und</sup> den Disazofarbstoff mit Na<sub>2</sub>S, diazotiert u. kuppelt mit dem Monoazofarbstoff (I) [1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure → 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (II)]. Der Hexakisfarbstoff färbt Cellulose in grauen Tönen, die durch Kupferung oder Chromierung kaum geändert, aber wesentlich echter werden. Ersetzt man I durch Farbstoffe aus II u. diazotierter 2-Aminobenzoessäure, 5-Chlor-2-aminobenzoessäure oder 5-Nitro-2-aminobenzoessäure (III); oder den Farbstoff (VI) aus 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure u. III, so gewinnt man mehr bläuliche Farbstoffe. — 2-Acetylamino-5-benzoessäure → 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure. Der Monoazofarbstoff wird mit diazotiertem 4-Acetylamino-5-amino-1-methoxybenzol (V) gekuppelt, der Disazofarbstoff mit NaOH verseift, tetrazotiert u. mit 2-Benzoylamino-8-oxy-



naphthalin-6-sulfonsäure gekuppelt. Man kupfert den *Tetrakisazofarbstoff*; graue Töne auf regenerierter A. — (*Monoazofarbstoff* III → IV) wird mit diazotiertem V zum *Disazofarbstoff* gekuppelt, Red. mit Na<sub>2</sub>S, Fällung des *Aminoacetylaminodisazofarbstoffes*, Diazotierung, Kupplung mit *1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure* (VII), Fällung des *Trisazofarbstoffes*, Verseifung, Diazotierung des *Aminotrisazofarbstoffes*, Kupplung mit I. *Pentakisazofarbstoff*, neutralgrau auf A. — Kupplung von VI mit diazotiertem *5-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol* zum *Disazofarbstoff*, Red. mit Na<sub>2</sub>S, Tetratzotierung des erhaltenen *Diaminodisazofarbstoffes* (VIII), Kupplung mit VII zum *Tetrakisazofarbstoff*, grau auf A. — Man tetrazotiert den *Diaminodisazofarbstoff* VIII u. kuppelt mit I zum *Hexakisazofarbstoff*, neutralgrau auf regenerierter A. — Tabelle. (F. P. 940 598 vom 14/8. 1945, ausg. 16/12. 1948. Schwz. Prior. 25/5. 1944.) DONLE. 7055

American Cyanamid Co., Mario Scalera und Robert Ernest Brouillard, V. St. A., Herstellung grüner Pigmentmischungen. Man vermengt blaue oder grünlichblaue Phthalocyaninpigmente mit gelben Pigmenten, die durch Substitution der NH<sub>2</sub>-Gruppe von  $\alpha$ -Aminoanthrachinon mit dem Rest einer arom. Carbonsäure, z. B. Benzoesäure, erhalten werden. Die Vermischung kann in trockenem Zustand erfolgen, doch bevorzugt man eine Anteigung der beiden Komponenten, z. B. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Kopräzipitation mit Wasser. Die Acylaminoanthrachinone sollen in möglichst reiner Form verwendet werden, wie sie z. B. aus Phthalimidoanthrachinonen gewonnen werden können. — Z. B. löst man in 92 (Teilen) 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 10–15° 1 *Cu-Phthalocyanin* u. 5 1-(2'-Oxybenzoylamino)-anthrachinon, rührt das Gemisch in 400 Eis u. 600 W. ein, filtriert, wäscht u. trocknet bei 65–70°. — Weitere Beispiele. — Die ungewöhnlich stark leuchtenden u. echten Pigmente werden in *Farben, Lacken, Tinten* usw. benützt. (F. P. 940 394 vom 7/2. 1947, ausg. 10/12. 1948. A. Prior. 7/3. 1946.) DONLE. 7059

Imperial Chemical Industries Ltd., Frank Lodge und William Elliott Stephen, England, Herstellung neuer saurer Wollfarbstoffe. Man unterwirft ein 1,4-Di- $\beta$ -naphthylaminoanthrachinon einer Monoacylierung, schließt den Ring u. sulfoniert nacheinander oder in beliebiger Reihenfolge u. hydrolysiert das Prod. erforderlichenfalls. Der Carbazolring läßt sich mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ClSO<sub>3</sub>H, AlCl<sub>3</sub> u. dgl. schließen; es kann vorteilhaft sein, ein Oxydationsmittel, wie Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub> in wss. Lsg. oder NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von Säure, mitzuverwenden. Die neuen Farbstoffe sind Sulfonsäuren von Carbazolen der nebenstehenden Formel, in der R einen Acylrest bedeutet, u. zeichnen sich durch große Licht-, Naßechtheit u. Affinität zu Wolle (B) aus. — Z. B. rührt man in 2 Stdn. 50 (Teile) *Monoacetyl-1,4-di- $\beta$ -naphthylaminoanthrachinon* [erhältlich durch Kondensation eines Gemisches aus *Chinizarin* u. *Leukochinizarin* mit  $\beta$ -Naphthylamin in sd. Butanol bei Ggw. von B(OH)<sub>3</sub> u. Acetylierung des 1,4-Di- $\beta$ -naphthylaminoanthrachinons (I) mit Essigsäureanhydrid (II)] in 500 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%ig) bei 5–10° ein, rührt bei dieser Temp. 16 Stdn., dann bei 15° 2 Stdn., weiter, gießt in 5000 W., erwärmt auf 90°, rührt mit 32 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 Stde., filtriert, wäscht den Farbstoff mit 5%ig. Salzlsg. frei



von Mineralsäure, macht ihn in 2500 W. bei 80° mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lackmusneutral, gibt zur braunen Lsg. 27,5 „filter-cel“, dann 110 wss., 5%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., rührt 1 Stde. bei 80°, filtriert, rührt das braunrote Filtrat bei 90° u. setzt 250 NaCl zu, filtriert den Farbstoff, wäscht ihn mit 5%ig. Salzlsg. u. trocknet ihn. Er ist eine *Monosulfonsäure* mit geringen Mengen *Disulfonsäure* u. färbt tier. Fasern, bes. B, aus neutralem oder schwach saurem Bad in gelblichbraunen, echten Tönen. — Eine mit ClSO<sub>3</sub>H aus I u. II erhältliche *Disulfonsäure*, ebenfalls gelblichbraun auf B. — Aus I u. *Benzoylchlorid* *Monobenzoyl-1,4-di- $\beta$ -naphthylaminoanthrachinon*, dann durch Sulfonierung mit 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Oleum ein orangebraunes Pulver, das auf B im NH<sub>4</sub>-Acetatbad gelblichbraune Färbungen erzeugt. — Analoge Farbstoffe bei Verwendung von *o-Chlor-*, *p-Brom-*, *m-Nitrobenzoylchlorid*, *p-Toluychlorid*. (F. P. 940 206 vom 30/1. 1947, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 30/1. 1946.) DONLE. 7059

## XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Paolo Cova, *Grundbegriffe der Anreibung von Lack- und Anstrichfarben*. Anteigen, Mischen u. Verreiben der Pigmente in Bindemitteln. (Ind. Vernice 2. 76–83. Apr. 1948.) SCHEIFELE. 7092

G. Wesley Austin, *Zementhaltige Farben und ihr Gebrauch*. Vf. berichtet über Forschungsarbeiten an verschied. engl. Instituten in den Jahren 1940–44 an dem Problem „zementhaltiger Anstriche“. Er weist auf die Brauchbarkeitsprüfungen der

Anstriche in den Untersuchungslabors der Admiralität hin. THORNBILL u. MAYNE arbeiteten in Cambridge am Problem des Schutzmechanismus zementhaltiger Anstriche auf Eisen u. Stahl im Institut der brit. Eisen- u. Stahl-Forschungsgesellschaft Korrosionsausschuß. CAERNARVON u. WILLPORT arbeiteten am gleichen Problem u. prüften durch Lagerung von Stahlblechen in Seewasser die korrosionsschützenden Eigg., deren Ergebnisse hoffnungsvoll erschienen. Die Prüfung der Admiralität, die Anstriche zum Innenanstrich für Kriegsschiffe in Kombination mit Öllacken zu versuchen, war negativ, weil die Anstriche leicht abschürfbar waren. MAYNE kombinierte mit Silicaanstrichen u. erhielt gute Ergebnisse. MEANVILLE, Admiraltätschemiker, erhielt durch Spirituszusatz bessere Ergebnisse. Bes. nachhaltig wird darauf hingewiesen, die zementhaltigen Farben nur für Spezialfälle anzuwenden. (Nature [London] 161, 569. 10/4. 1948.)

ROESLER. 7092

Luigi Angelino, *Anstrichmaterialien auf der Basis von Alkyd-(Phthalat)-harz*. Darst. von rostschützender Farbe u. weißer Grundierfarbe auf Glycerin-Phthalsäureharzbasis. (Ind. Vernice 2. 291—94. Dez. 1948. Milano.)

SCHEIFELE. 7096

Orlando Orlandi, *Pastafarben*. Zus. u. Einverleibung von Farbpasten in Nitrocellulose-, Kunstharz-, Spiritus u. Wasserfarben. (Ind. Vernice 2. 161—64. Juli 1948. Mailand, ICSA-Beit Italiana Colori Soc.)

SCHEIFELE. 7096

Giorgio Balbi, *Aluminiumseifen für Lacke und Anstrichstoffe*. Eigg. u. Anwendungsweisen von Al-Stearat u. Al-Naphtenat. — 11 Literaturzitate. (Ind. Vernice 2. 64—69. März 1948.)

SCHEIFELE. 7096

Hans Ernst Scheiber, „Gifte“ — oder chemisch-technische Grundlagen. Vf. verwahrt sich gegen die mißbräuchliche Benutzung des Begriffes „Gift“ u. weist darauf hin, daß zahlreiche Lösungsm., Weichmacher u. dgl. seit Jahren bes. in der Lackindustrie ohne Schwierigkeiten verarbeitet werden u. daß die zahlreichen Unglücksfälle nur durch sachliche Unkenntnis erklärt werden können. Besprechung der verschied. Lösungsm. (Methanol) u. Weichmacher (Trikesylphosphat) u. der bei Verarbeitung dieser der zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln. (Farbe u. Lack 54. 149—51. Juli. 192—83. August. 207—08. Sept. 243—44. Okt. 311—13. Dez. 1948.)

FIEDLER. 7100

Giorgio Balbi, *Über Ölfirnisse*. Herst., Sikkativierung u. Kennzahlen von Ölfirnissen. — 7 Literaturzitate. (Ind. Vernice 2. 9—15. Jan. 1948.)

SCHEIFELE. 7106

Bernhard F. H. Scheifele, *Der ölfreie Holzanstrich, insbesondere mit Polymerisationsprodukten*. Erfahrungen über die Verwendungsmöglichkeiten von Vinylacetat- u. Acrylsäureesterpolymerisaten im Innen- u. Außenanstrich. Hinweis auf die Verwendbarkeit von Rückstandprod. der Paraffinoxidation. (Farbe u. Lack 54. 200—01. Sept. 1948. Heidelberg.)

FIEDLER. 7106

Colombo Salvi, *Schutzanstrich von Reifungsbehältern für Tinten*. Schutz der Lagerbehälter für Tinten u. Verhinderung von Ausscheidungen usw. durch säurebeständige Chlorkautschukanstriche. (Ind. Vernice 2. 227—28. Sept. 1948. Bologna, Colorificio Tavoni.)

SCHEIFELE. 7106

Colombo Salvi, *Anstrichstoffe der Kriegsmarine*. Italien. Normen von 1942 für Grundierfarbe, Unter-, Überwasser- u. Feuerschutzanstriche, Erfahrungen, vorgeschlagene Abänderungen. (Ind. Vernice 2. 55—59. März 1948. Bologna, Colorificio Tavoni.)

SCHEIFELE. 7106

—, *Zeolithe, Kunstharze und Unterwasseranstriche*. Nach COPISAROW ist für die Entstehung von Ablagerungen auf Schiffskielen CaCO<sub>3</sub> verantwortlich, das aus dem W. aufgenommen u. koll. abgelagert wird. Es geht in das dichte u. mechan. feste Dihydrat über, das den Boden für Ansiedlung von Lebewesen bildet u. gleichzeitig eine Abgabe der Giftstoffe des Anstrichs nach außen verhindert. In CO<sub>2</sub>-haltigen Gewässern kann eine Auflösung des CaCO<sub>3</sub> u. damit ein Abstoßen des Bewuchses eintreten. Daraus folgt, daß die Schutzwirkg. eines Anstrichs um so größer wird, je weniger Möglichkeiten für eine CaCO<sub>3</sub>-Bldg. gegeben sind. Dies müßte durch basenaustauschende Zusätze (Zeolithe, Permutite) erreichbar sein, da der Alkalireichtum des Seewassers eine ständige Regeneration der Austauschergewährleistet. Da in diesem Fall die Giftstoffe, die neben den Basenaustauschern im Anstrich vorhanden sind, chem. inert sein müssen, werden Preußischblau u. Borverbb. vorgeschlagen. Statt der Zeolithe u. Permutite könnten möglicherweise Ionenaustauscher auf Kunststoffbasis gleichen Effekt haben. (Pigmentures-Pigments-Vernis 24. 337—38. Nov. 1948.)

FREE. 7106

H. Rabaté, *Organische und metallorganische Gifte für Unterwasseranstriche*. Als Mineralgifte gelten bes. Cu- u. Hg-Verbb.; erstere können aber Veranlassung zu verstärkter Korrosion bilden. An organ. Giftstoffen kommen höhere Phenole, Chinolin- u.

Pyridinbasen, pflanzliche Gifte usw. in Betracht. Größeres Interesse scheinen Organometallverb. zu besitzen, eventuell zusammen mit giftig wirkenden Bindern vom Kunstharztyp u. mit giftigen Lösungsmitteln (Polytoxide). Metallphthalate u. -phthalocyanine, bes. die des Cu werden weiterhin in Vorschlag gebracht. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 275—78. Sept. 1948.)

FREE. 7106

Socony-Vacuum Oil Co. Inc., New York, übert. von: Charles J. Plank, Woodbury, N. J., V. St. A., *Katalytische Isomerisierung von ungesättigten Glyceridölen* unter Verwendung eines  $BF_3$ -Chines.Holzöl-Gels als Katalysator zwecks Gewinnung von *trocknen Ölen* für die Anstrichtechnik. Der Katalysator wird hergestellt durch Behandlung von Chines. Holzöl mit  $BF_3$ . Die Gelbildung wird durch Erhitzen bis zu  $400^\circ F$  ( $205^\circ C$ ) erreicht. Das erhaltene Gel ist hart u. spröde. Es wird zu einem Pulver gemahlen. — 300 g *Chines. Holzöl* werden mit 0,3 Gew.-%  $BF_3$  verrührt u. über Nacht stehen gelassen. Danach wird das Gemisch 10 Min. lang auf  $200^\circ F$  ( $94^\circ C$ ) erhitzt u. bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Das gebildete Gel ist ganz hart u. wird ganz fein gemahlen. Von dem erhaltenen Pulver werden 50 g mit heißem 95%ig. A.  $1\frac{1}{2}$  Stde. verrührt. Der Gemisch wird filtriert u. getrocknet. Das getrocknete Gel wird mit 150 g Leinöl innerhalb 15 Min. auf  $520^\circ F$  ( $271^\circ C$ ) erhitzt u.  $3\frac{3}{4}$  Stde. bei dieser Temp. gehalten. Man erhält ein Öl mit der Viscosität (GARDNER-HOLDT)  $F_1$  — u. der Farbe (GARDNER-HOLDT) 10. Es dient zur Herst. von Firnislacken. (A. P. 2 435 695 vom 13/7. 1944, ausg. 10/2. 1948.)

M. F. MÜLLER. 7097

New Wrinkle Inc., Dayton, O., V. St. A. (Erfinder: W. A. Waldie), *Lackfarbe, die beim Trocknen einen runzeligen Oberflächenbelag ergibt*. Die Lackfarbe enthält öllösl. Kunstharze, bes. ölmofifizierte Phenolaldehydharze, rohes chinesis. Holzöl (I), gekochtes Leinöl, metall. Trockenmittel, bes. Co- oder Pb-Linoleat, ferner Pigmente u. Asbest u. außerdem ca. 2—5% eines Trockenmittels, das pflanzliche, ungesätt. trocknende Fettsäuren in einem Lösungsm. umfaßt. Zur Herst. der Lackfarbe werden  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  der Kunstharzmenge u. das gesamte I auf ca.  $235$ — $238^\circ$  erhitzt, dann werden das metall. Trockenmittel, gekochtes Leinöl u. der Rest des Kunstharzes zugefügt; wenn das Harz gelöst ist, kühlt man schnell ab u. verd. mit einem Lösungsm. bis auf die gewünschte Konsistenz, worauf man das gelöste Trockenmittel, z. B. Leinölfettsäuren oder Fettsäuren mit I in Toluol oder Xylol, die Farbpigmente u. Asbest oder dgl. zumischt. (Schwed. P. 123 503 vom 11/8. 1939, ausg. 7/12. 1948, A. Prior. 3/5. 1939.)

J. SCHMIDT. 7107

—, Paint Performance. Cambridge W. Heffer and Sons, Ltd. (556 S.) 10s. 6d.

## XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Jean Eudes, *Die Industrie der plastischen Massen*. Abriß über das Interessengebiet der Industrie plast. Massen u. Vers. zur Aufstellung eines Einteilungssystems. (Ind. Plastiques 4. 560—66. Dez. 1948.)

FREE. 7170

F. E. Reese und Eli Perry, *Polymerisationsapparaturen für wärmehärtende Harze*. Allgemeine Beschreibung des günstigsten Aufbaus halbertechnischer Anlagen zur Herst. härtender Harze. (Ind. Engng. Chem. 40. 2039—45. Nov. 1948. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co.)

SCHNELL. 7170

M. Meyer, *Verwendungen plastischer Massen für optische Instrumente*. Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten plast. Massen in der opt. Industrie für Kamera- u. Fernglasgehäuse, als Kitt an Stelle von Canadabalsam, zur Herst. von Polarisatoren u. von Linsen u. Linsensystemen. Vgl. der physikal. (bes. der opt.) Eigg. verschied. Kunststoffe mit denen opt. Gläser, Fabrikationsverf. opt. Systeme u. Erzeugung von Metallspiegeln durch Hochvakuum-Verdampfung. (Ind. Plastiques 4. 542—47. Dez. 1948.)

FREE. 7170

A. D. F. Toy und Lee V. Brown, *Allylester der phosphonigen Säure*. Die Polymerisation des *Diallylbenzolphosphonats*. Beschreibung der Polymerisation des *Diallylbenzolphosphonats* (I)  $C_6H_5PO(OCH_2-CH=CH_2)_2$ , die zu transparenten feuerbeständigen Harzen mit hohem Brechungsindex führt, u. der Copolymerisation von I mit *Vinylacetat*, *Methylmethacrylat*, *Diallylestern* gesätt. organ. Säuren u. *Polycestern* ungesätt. organ. Säuren. (Ind. Engng. Chem. 40. 2276—79. Dez. 1948. Chicago Heights, Ill., Victor Chemical Works.)

GERHARD GÜNTHER. 7172

Ss. I. Schaposchnikow und A. W. Belikowa, *Stereotypen aus plastischen Massen*. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit Polyvinylchlorid erzielt. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. Nr. 8. 13—16. Aug.)

TROFIMOW. 7172

**A. Hill, Herstellung und Verwendung von AW 2-Kunstharz.** Nach dem Verf. der I. G. FARBENINDUSTRIE wird AW 2 durch Kondensation von Cyclohexanon(I) u. Methylcyclohexanon(II) in Ggw. von Alkalien als Katalysatoren hergestellt. Hierzu werden in einen 8 cm<sup>3</sup> großen, innenvornickelten Autoklaven 1350 kg Methanol gegeben, die Luft durch N<sub>2</sub> verdrängt u. nach u. nach 400 kg K zugesetzt, wobei die Temp. auf 90° steigt. Der entwickelte H<sub>2</sub> wird durch N<sub>2</sub> verdrängt, ein Gemisch von 540 kg I u. 1600 kg II eingefüllt, der Autoklav geschlossen u. die Temp. auf 80° gesteigert, so daß die exotherme Kondensationsrk. einsetzt. Der Druck steigt dadurch auf 2,5 Atm., die Temp. auf 115°; man hält sie 18 Stdn. konstant, stellt langsam n. Druck her, dest. das Methanol ab, gibt W. zu u. dest. bei 120° ein Gemisch aus W. plus Cyclohexanol plus Methylcyclohexanol ab. Das Rk.-Gemisch wird dann auf 100° abgekühlt u. 3800 kg Xylol zugesetzt. Man läßt 2 Stdn. absetzen, trennt die obenstehende 33%ig. KOH-Lsg. ab, wäscht die Xylol-Lsg. 1/2 Stde. mit 1000 l W. u. 18 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100%ig) bei 70° aus u. dest. zuerst das Xylol ab u. dann das Harz bei 18 mm Druck u. 140°. Nach der Erstarrung wird es fein gemahlen, F. (gemessen nach CRAEMER-NAGEL-SARANOW) 90–95°, Ausbeute: 1700 bis 1750 kg Harz (81%) u. 20% Methylcyclohexanol. Hauptverwendungszweck: Zusatz zu Nitrolacken, z. B.: 9 (Teile) Nitrocellulose, 7–9 Trikresylphosphat, 5–6 AW 2, 8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ferner zu Chlorkautschuklacken, z. B. 100 Chlorkautschuk, 20–30 AW 2, 50–60 unverseifbarer Weichmacher u. Lösungsm., schließlich auch als Zusatz zu Leinölfirnis. (Mod. Plast. 25. 119–20. Aug. 1948.) KALIX. 7176

**Kurt Thinius, Linearpolykondensate, ihre Herstellung, Eigenschaften und lacktechnischen Anwendungen.** Inhaltlich ident. mit den C. 1949. II. 141 u. 808 referierten Arbeiten. (Farbe u. Lack 54. 227–31. Okt., 275–77. Nov., 302–06. Dez. 1948. Rodleben.) DEHN. 7180

**F. Weber, Organosiliciumverbindungen und ihre Polymeren.** Herst., Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten der Organo-Si-Verbb. u. ihrer Polymeren werden auf Grund des bisher zugänglichen, umfangreichen Patentschrifttums besprochen. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 205–11. Okt./Nov. 1948.) WESLY. 7188

**Gertrude Bieler, Silicone. Plastische Massen auf der Grundlage von Silicium.** Überblick über allg. Darst. u. kurze Charakteristik der Silicon-Öle, -Lacke, -Harze u. -Gummi-Typen. (Verre Silicates ind. 13. 33–34. Febr. 1948.) OELLERICH. 7188

**R. Haul, Chemie der Silicone.** Übersicht über Darst., Eigg. u. Konst. der Silicone. Der techn. Herst. liegt die Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> mit Grignardverbb. zugrunde, die einen schrittweisen Ersatz des Cl durch KW-stoffe ermöglicht. Die entstandenen Alkylchlorosilane liefern bei der Hydrolyse die entsprechenden Silicole, die spontan W. abspalten u. in Polysiloxane übergehen. Aus Monochlortrialkylsilanen erhält man (über Monole) niedrigmol. fl. Polymere, aus Dichlordialkylsilanen (über Diöle) kautschukartige Prodd. u. aus Trichlormonoalkylsilanen (über Triole) hochmol., dreidimensional vernetzte, feste Harze. In der Praxis geht man von Gemischen der Alkylchlorosilane aus. Neben linearen können auch cycl. Prodd. entstehen. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 225–30. Sept. 1948. Hamburg, Univ., Chem. Inst.) NOUVEL. 7188

**Piero Giacomelli, Die Prüfung der Kunstharze.** Unters. von reinen u. modifizierten Phenolharzen u. Maleinatharzen auf Farbe, SZ., F., Löslichkeit, Standölverträglichkeit u. von Alkydharzen auf Viscosität, SZ., Farbe, Trockenrückstand, Sikkativierung. (Ind. Vernice 2. 169–72. Juli 1948. Mailand, Untersuchungslabor. Resia.) SCHEIFELE. 7210

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Richard E. Brooks, Merlin D. Peterson und Arthur G. Weber, V. St. A., Herstellung fester und halbfester Polymerer und Interpolymerer von Äthylen (I) durch Erhitzen von I u. gegebenenfalls anderen polymerisierbaren Äthylenverbb., wie 1,2-Dichloräthylen, 2-Chlorpropen-(1), Tetrafluoräthylen, Vinylverbb., Stilben, Styrol, Acrylverbb., Croton- u. Itaconsäureestern, auf 40–350°, bes. 60–250°, in wss. Medium, dad. gek., daß man 0,001–1% eines Alkalipersulfatkatalysators u. eine des p<sub>H</sub> des wss. Mediums zwischen 7 u. 11 haltende Substanz, z. B. Borax (1–3% des vorhandenen W.) zusetzt u. einen Druck von 300–3000, bes. ca. 1000 at anwendet. Das Verf. kann kontinuierlich gestaltet werden. — Z. B. gibt man in einen 400 cm<sup>3</sup> fassenden Behälter aus rostfreiem Stahl 150 g dest. W., 0,5 g Na-Persulfat, 9 g Na-Salze von KW-stoffsulfonaten (16 C-Atome) u. 3 g Borax, verdrängt Luft, drückt bei n. Temp. I, das weniger als 5 (Teile) O<sub>2</sub> pro 1 000 000 enthält, bis zu 600 at ein, erwärmt auf 58–60°, wobei der Druck auf 900–1025 at steigt, hält 9 1/2 Stdn. bei dieser Temp. u. diesem Druck (period. Zugabe von weiterem I; Gesamtdruckabfall: 525 at). 35 hochpolymerisiertes I, dessen Viscosität wegen der geringer Löslichkeit nicht gemessen**

werden kann. — Verarbeitung in der Hitze auf feste Filme u. kräftige Fäden. — Weitere Beispiele. (F. P. 938 983 vom 18/2. 1946, ausg. 29/10. 1948. A. Prior. 15/3. 1941.)

DONLE. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation von Äthylen (I)*. Man verflüssigt I u. setzt es, allein oder zusammen mit anderen Substanzen, in Ggw. von O<sub>2</sub> oder einer Per-Verb. als Katalysator erhöhten Temp. (100—400°, bes. 150—250°) u. Drucken (mehr als 500 at) aus. Die O<sub>2</sub>-Menge soll 5 bis höchstens 2000 (Teile) pro 1 000 000 I betragen. — Z. B. komprimiert man I auf 20—150 at, befreit es mit CaCl<sub>2</sub> oder NaOH von Feuchtigkeit, kühlt es auf +5 bis -35° ab, verflüssigt es, drückt 0,05—2 Bzl., Vinylacetat oder dgl. ein, pumpt die Fl. in einen Vorerhitzer, so daß der Druck auf 800—1500 at u. die Temp. auf 50—400° steigt, leitet sie in einen Umwandler, gibt O<sub>2</sub> (gegebenenfalls in W. gelöst) zu, isoliert die Prodd. laufend. Die Rk. kann als Interpolymerisation mit Vinyl-, Vinylidenverb., ungesätt. Säuren u. ihren Allylestern, CO, HCHO, aliphat. Halogen-KW-stoffen, Halogen-carbonsäuren, -aldehyden, -alkoholen, S-Halogeniden, Triäthylborat, Tetraäthylsilicat, Tributylphosphat, Cl<sub>2</sub>, BrCN usw. durchgeführt werden. (F. P. 938 986 vom 18/2. 1946, ausg. 29/10. 1948.)

DONLE. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Norman W. Kruse und Alen E. Lawrence, V. St. A., *Herstellung von festen und halbfesten Polymeren und Interpolymeren von Olefinen, wie Äthylen, und gegebenenfalls anderen ungesättigten Verbindungen*, z. B. Propylen, Isobutylen, Styrol, Vinylverb., Acrylverb., Itacon-, Croton-, Fumarsäurederiv. usw. bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. unter Verwendung von O<sub>2</sub> oder Perverb. als Katalysatoren, dad. gek., daß die gasförmigen u. nicht gasförmigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch unter zwei oder mehr als zwei verschied. Drucken abgetrennt, die Gase unter diesen Drucken in das Verf. zurückgeführt u. gegebenenfalls von neuem auf Polymerisationsdruck komprimiert werden. Im allg. wird das Gas zunächst von den festen u. fl. Bestandteilen unter einem bestimmten verminderten Druck abgeschieden; dann red. man den Druck der festen u. fl. Teile auf n. Druck, wobei weitere Gasmengen frei werden. Auch sie schickt man in die Polymerisation zurück. — Die Polymerisationsdrucke liegen zwischen 800 u. 4000 at; die erste Entspannung geht bis auf 150—500 at herunter. Temp.: 40—400°. Das aus der ersten Entspannung stammende Gas wird vor der Komprimierung auf 20—80° abgekühlt. — Vorrichtung. (F. P. 939 019 vom 26/3. 1946, ausg. 2/11. 1948. A. Prior. 19/12. 1942.)

DONLE. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Polymeren und Interpolymeren von Äthylen (I) und gegebenenfalls anderen polymerisierbaren Verbindungen, wie Propylen, Isobutylen, Styrol, Vinyl-, Acrylverb., ferner von aliphat. Halogen-KW-stoffen, gesätt. aliphat. u. aromat. Säuren, Estern, Anhydriden, Aldehyden, Alkoholen, Äthern usw.*, bei erhöhten Temp. u. Drucken unter Verwendung von O<sub>2</sub> oder Perverb. als Katalysatoren, dad. gek., daß man ein an Acetylen-KW-stoffen armes I verwendet; der Geh. soll nicht mehr als 0,1% betragen. Aus der Kokerei stammendes I wird in der Weise gereinigt, daß man es, allenfalls nach Abtrennung der permanenten Gase durch Verflüssigung, mit einem Alkylformamid, z. B. Dimethyl- oder Diäthylformamid, wäscht. Man läßt zu diesem Zweck I in einem Waschturm, in den von oben das Formamid eingespritzt wird, bei 1,4—14 kg/cm<sup>2</sup> Druck hochsteigen. Durch Fraktionierung kann das Formamid regeneriert u. das Acetylen gewonnen werden. — Die Polymerisation erfolgt im allg. bei 500—3000 at u. 60—400° in wss. Medium. Ungehemmter Rk.-Verlauf. — Beispiele. (F. P. 939 020 vom 26/3. 1946, ausg. 2/11. 1948.)

DONLE. 7173

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Niederländisch-Indien, *Kontinuierliche Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Acryl-, Methacryl-, Fumarsäureestern, Styrol u. dgl.*, dad. gek., daß frische Mengen der monomeren Substanz an mehreren Stellen der Reaktionsvorr., die von der Emulsion passiert werden müssen, nachträglich der Emulsion zugefügt werden. Für diese Mengen gibt es nicht nur keine Induktionsperiode, sondern ihre maximale Polymerisationsgeschwindigkeit ist sogar höher als bei den üblichen Verfahren. Auch die Polymerisation der bereits vorhandenen Mengen wird noch beschleunigt. Die Wrkg. ist um so stärker, je größer das Mengenverhältnis zwischen ursprünglich u. später zugeführtem Monomeren ist. Obgleich die Temp. tiefer als bisher liegen können (z. B. bei 30° für Vinylchlorid), erhält man sehr hochmol. Produkte. Da der Effekt auch dann erzielt wird, wenn das frisch zugeführte Monomere bereits polymere Anteile enthält, kann man im Kreislauf arbeiten u. das nicht oder nur teilweise umgesetzte Monomere für einen nachfolgenden Polymerisationsgang verwenden. Es ist zweckmäßig, eine aus mehreren Kammern bestehende Vorr. zu verwenden u. das frische Monomere als Emulsion einzuführen. Ihr

$p_H$  muß dann mit dem des übrigen Reaktionssyst. übereinstimmen. — Beispiel für die Polymerisation von *Vinylchlorid* (10 Kammern; Zuführung von Monomerem in die Kammern 1—5). Mittlere Viscosität  $\eta_{sp}$  des Prod. ca.  $130 \times 10^{-3}$  (nach STAUDINGER; in Cyclohexanon bei 25° gemessen). (F. P. 939 155 vom 18/4. 1946, ausg. 5/11. 1948. Holl. Priorr. 24/10. 1942 u. 2/5. 1945.) DONLE. 7173

**General Aniline & Film Corp., Carl Edmund Barnes und William Oscar Ney jr., V. St. A., Zusätze zu  $\alpha$ -Halogenacrylsäurederivaten, die die Gelbfärbung bei der Polymerisation verhüten.** Sie bestehen aus geringen Mengen (0,1—5%) an Estern ein- oder mehrwertiger Alkohole mit Mineralsäuren, z. B. *Diäthylsulfat*, -sulfid, *Dipropyl*-, *Diphenylsulfid*, *Propylhypochlorit*, *Äthylborat*, *Glykolsulfat* oder -sulfid, *Äthylenchlor*- oder -bromhydrin, *Glykolmonosulfat*, *Glycerinchlor*- u. -bromhydrin. Bes. wirksam sind die niedrigen *Dialkylsulfite*. — Die Verfärbung der  $\alpha$ -halogensubstituierten Acrylharze soll durch die Anwesenheit von Oxalylhalogeniden, wie *Methyloxalylchlorid*, verursacht werden. Die genannten Ester heben diese Wrkg. auf. — Z. B. gibt man in ein Glasrohr 30 (Teile) frisch dest.  $\alpha$ -Chloracrylsäuremethylester, 0,0015 Benzoylperoxyd u. 0,15 *Dipropylsulfid*, verschließt das Rohr, erwärmt 16 Stdn. auf 25°, 24 Stdn. auf 60° u. 24 Stdn. auf 115°. Klares, farbloses Polymerisat. — Weitere Beispiele. (F. P. 939 189 vom 22/6. 1946, ausg. 5/11. 1948. A. Prior. 23/6. 1945.) DONLE. 7173

**General Aniline & Film Corp. und Carl Edmund Barnes, V. St. A., Zusätze zu  $\alpha$ -Halogenacrylsäurederivaten, die die Gelbfärbung bei der Polymerisation verhindern,** bestehen aus geringen Mengen (0,1—4%) polymerisierbarer, mindestens eine freie OH-Gruppe enthaltender Ester von mehrwertigen Alkoholen. Geeignet sind partielle Ester mehrwertiger Alkohole mit polymerisierbaren, ungesätt. Säuren oder doch zur Bldg. von Interpolymerisaten fähiger, ungesätt. Säuren (*Malein*-, *Fumar*-, *Angelica*-, *Tiglin*säure). Im einzelnen sind genannt: *Äthyl*-, *Propyl*-, *Butyl*-, *Trimethylenglykolmonoester von Acrylsäure*,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, *Methacrylsäure*; *Mono*- u. *partielle Polyester von Glycerin*; *Malein*-, *Fumar*-, *Tiglin*-, *Angelicasäure*-di-(*äthylenglykolester*) usw. Da die Ester Interpolymerisation mit der  $\alpha$ -Halogenacrylsäureverb., z. B. dem  $\alpha$ -Chloracrylsäuremethylester, eingehen, üben sie keine unerwünschte weichmachende Wrkg. aus, sondern verbessern sogar den Erweichungspunkt u. andere Eigg. der Polymerisate. — Beispiele. — Vgl. F. P. 939 189, vorst. Referat. (F. P. 939 190 vom 22/6. 1946, ausg. 5/11. 1948. A. Prior. 23/6. 1945.) DONLE. 7173

**General Aniline & Film Corp. und Carl Edmund Barnes, V. St. A., Verfärbung bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Halogenacrylsäureverbindungen verhütende Zusätze** bestehen aus polymerisierbaren oder unpolymerisierbaren Estern von organ. Oxyssäuren der aliph., cycloaliph. oder arom. Reihe, z. B. den *Methyl*-, *Äthyl*-,  $\beta$ -*Oxyäthyl*-, *Propyl*-, *Phenyl*-, *Cyclohexyl*-, *Vinyl*-, *Isopropenyl*-, *Allyl*-, *Methallyl*-, *Cinnamylestern* von *Glykol*-, *Hydraeryl*- u. *analogen Oxyssäuren*. Die Menge beträgt ca. 0,1—4%. Die Polymerisation braucht nicht in Abwesenheit von Luft vorgenommen zu werden, auch sind keine bes. Vorsichtsmaßnahmen gegen Hydrolyse notwendig. Man erhält blasenfreie Polymerisate von erhöhtem Erweichungspunkt u. anderen verbesserten Eigenschaften. — Beispiele für die Polymerisation von  $\alpha$ -Chloracrylsäuremethylester in Ggw. von *Glykolsäurevinylester* u. *Benzoylperoxyd*, usw. — Vgl. F. P. 939 189 u. 939 190, vorst. Referate. (F. P. 939 191 vom 22/6. 1946, ausg. 5/11. 1948. A. Prior. 23/6. 1945.) DONLE. 7173

**General Aniline & Film Corp. und William Oscar Ney jr., V. St. A., Farblose Polymereliefernde monomere  $\alpha$ -Halogenacrylsäureverbindungen** werden durch Sättigung mit W. gewonnen. Im Falle des  $\alpha$ -Chloracrylsäuremethylesters (I) wird dieser Zustand durch Einverleibung von 0,2—0,25% W. erreicht. Ist die Menge der Verfärbung verursachenden Beimengungen (Oxalylhalogenide) ziemlich groß, so kann — wegen der begrenzten Löslichkeit — die Menge gelösten W. unter Umständen zu gering sein, um mit der Gesamtmenge Oxalylhalogenid zu reagieren. Man gibt dann außerdem einen einwertigen Alkohol, wie *Methyl*-, *Äthyl*-, *Propyl*-, *Butyl*-, *Amyl*-, *Cyclohexyl*-, *Allyl*-, *Methallyl*-, *Crotyl*-, *Benzyl*-, *Zimtalkohol* in Mengen von 0,05—5% zu. Bevorzugt werden die niedrigen aliph. Alkohole, bes. *Methylalkohol*. — Beispiele. — Das Verf. bewährt sich außer bei I auch bei den Estern der  $\alpha$ -Chloracrylsäure mit *Äthyl*-, *Propyl*-, *Butyl*-, *Amyl*-, n. *Hexyl*-, *Octyl*-, *Lauryl*-, *Octadecyl*-, *Allyl*-, *Methallyl*-, 2-*Chlorallyl*-, *Crotyl*-, *Oleylalkohol*, *Cyclohexenol*, *Glycerin*, *Mannit*, *Sorbit*, *Phenol*, *Fenchol*, *Furfurylalkohol* usw. — Vgl. F. P. 939 189—191, vorstehende Referate. (F. P. 939 192 vom 22/6. 1946, ausg. 5/11. 1948. A. Prior. 23/6. 1945.) DONLE. 7173

**General Aniline & Film Corp. und Carl Edmund Barnes, V. St. A., Herstellung von  $\alpha$ -Halogenacrylsäureestern** durch Dehydrohalogenierung von  $\alpha$ , $\beta$ - u.  $\alpha$ , $\alpha$ -Dihalogenpropionsäureestern mit Hilfe carbonsaurer Salze, wie Alkali- u. Erdalkalisalze von Wein-

säure, Milch-, Citronen-, Benzoe-, o-Toluyl-, Salicyl-, Naphthal-, Phthal-, Malon-, Maloin-, Chloroessig-, Oxal-, Fumarsäure. Die Gefahr der Verseifung ist erheblich vermindert. — Z. B. läßt man ein Gemisch von 15,7 Teilen)  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäuremethylester u. 8,2 Na-Acetat, gelöst in W., 3 Stdn. bei 105° unter Rückfluß sieden, wäscht mit W., NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., W., trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dest. im Vakuum.  $\alpha$ -Chloracrylsäuremethylester, Kp. 615-620. — In analoger Weise können *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Isoamyl-, n-Heptyl-, Octyl-, Lauryl-, Octadecyl-, Allyl-, Methylallyl-, Crotyl-, Oleyl-, Chlorallyl-, Glykol-, Glycerin-, Sorbit-, Mannit-, Phenol-, Kresol-, Resorcin-, Naphthol-, Benzyl-, Fenchyl-, Cyclohexyl-, Furfurylester von  $\alpha$ - $\alpha$ - u.  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure* behandelt werden. Besteht bei den Prodd. Neigung zur Polymerisation, so fügt man während der Dehydrohalogenierung eine kleine Menge eines Inhibitors hinzu. (F. P. 939 193 vom 22/6. 1946, ausg. 5/11. 1948. A. Proir. 23/6. 1945.)

DONLE. 7173

**Imperial Chemical Industries Ltd., Ray Hammond und Denis Nicholas Speyer**, England, *Herstellung neuer polymerisierbarer Stoffe, die zwei nicht konjugierte Gruppen*  $CH_2=C <$  pro Molekül enthalten. Man setzt eine Acrylsäure oder ein esterbildendes Deriv. derselben (Chlorid, Anhydrid, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylester usw.) mit den Oxygruppen eines zweiwertigen Mono- oder Polycarbonylesters oder einem Gemisch mehrerer solcher Ester (untereinander oder mit einem zweiwertigen Alkohol) unter Veresterungsbedingungen (Bldg. von Dicarbonsäureestern) um. Der Geh. an OH-Gruppen soll 5—25 Gew.-%, bes. 8—18% betragen. Ein Polymerisationsinhibitor wird während der Rk. zugesetzt. — Die zweiwertigen Mono- oder Polycarbonylester entstehen bei der Rk. von COCl<sub>2</sub> mit mindestens einem zweiwertigen Alkohol, der mindestens 4 C-Atome zwischen den OH-Gruppen enthält; oder bei der Rk. eines Chlorameisensäureesters eines zweiwertigen Alkohols (mindestens 4 C-Atome) mit einem zweiwertigen Alkohol; oder bei der Rk. eines Di-(chlorameisensäure)-esters eines zweiwertigen Alkohols mit einem zweiwertigen Alkohol, jeweils unter Veresterungsbedingungen. — Geeignete zweiwertige Alkohole sind Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen-, Diäthyl- u. andere Polyäthylenglykole. Alkohole mit weniger als 4 C-Atomen können z. B. in der Weise eingesetzt werden, daß man sie (Äthylen-, Dimethylen-, Glykoldi-(methacrylat), Methylmethacrylat, Vinylchlorid, -acetat, Styrol, Maleinsäureanhydrid, Malein-, Fumarsäureestern, ferner von Farben, Pigmenten, Füllmitteln usw. erfolgen. Die Prodd. eignen sich bes. für die *Herst. von mehrschichtigen Fabrikaten aus Faser-material*. — Z. B. setzt man 212 (Teile) Diäthylenglykol bei 30° mit 104 COCl<sub>2</sub> um, erhöht nach beendeter Eintragung des COCl<sub>2</sub> die Temp. auf 80° u. leitet bei 5 mm Hg Luft durch, bis ziemlich die ganze Menge an HCl entfernt ist. Das Prod. (I) besteht im wesentlichen aus Bis-(diäthylenglykol)-carbonat mit 14,7% OH. 200 I, 149 Methacrylsäure, 500 Trichloräthylen (II) u. 75 Hydrochinondisulfonsäure werden unter Rückfluß u. Einleiten von Luft gerührt, das W. wird azetrop. mit II entfernt. Wenn 31 W. abgeschieden sind, kühlt man, verrührt mit 15 wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, filtriert durch eine Presse, versetzt das Filtrat mit 0,075 Hydrochinon, dest. II im Vakuum bei höchstens 80° ab u. erhält eine bewegliche Fl., die sich im wesentlichen aus Di-(methylacrylat) von Bis-(diäthylenglykol)-carbonat zusammensetzt. — Weitere Beispiele, u. a. für die *Herst. von Di-(methacrylat) von Bis-(pentandiol)-carbonat*, u. für die Polymerisation u. Verarbeitung (auf Kofferplatten u. dgl.). (F. P. 939 470 vom 2/1. 1947, ausg. 16/11. 1948. E. Priorr. 2/1. u. 1/2. 1946.)

DONLE. 7173

**International Standard Electric Corp., V. St. A., bzw. Standard Telephones & Cables Ltd.** (Erfinder: Stanley George Foord und Gerald Anderson Vasey), England, *Herstellung thermoplastischer Produkte mit Zellenstruktur*. Man dispergiert ein thermoplast. Material bei erhöhter Temp. u. unter Druck mit einer Fl., die nicht lösend wirkt, unter den gewählten Temp.- u. Druckbedingungen gegenüber diesem Material chem. inert ist u. eine oberhalb der Arbeitstemp. (Entspannungstemp.) liegende krit. Temp. hat; dann entspannt man, um Verdampfung der Fl. u. Expansion des Materials herbei-



zuführen. Die Entspannungstemp. kann beträchtlich unterhalb der Dispergiertemp. liegen. Diese kann so hoch sein, daß das plast. Material fl. wird; jene muß über dem MAARTEN-Erweichungspunkt der plast. M. liegen. — Z. B. mischt man 50 g fein gepulvertes *Polystyrol* vom Mol.-Gew. ca. 100 000 mit 20 g Methylalkohol in einem Stahl-Rührautoklaven von 1 Liter Inhalt, verschließt u. erhitzt auf 170–180° unter kräftigem Rühren, wobei ein Teil des Methylalkohols in Dampfform übergeht u. der Druck auf ca. 20 at steigt. Der Rest des Alkohols dispergiert sich in dem Polystyrol. Nun stellt man die Rührung ab u. vermindert bei 140–180° den Druck um 5 at/Minuten. Nach beendeter Expansion wird abgekühlt. Methanol kann u. a. durch W. ersetzt werden. Das Verf. läßt sich z. B. auch auf Polythen anwenden. (F. P. 939 448 vom 20/12. 1946, ausg. 15/11. 1948. E. Prior. 24/1. 1946.)

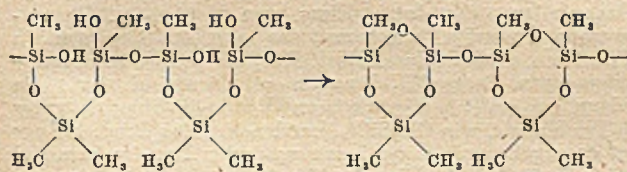
DONLE. 7173

S. A. Huiles, Goudrons et Dérivés, Frankreich, *Herstellung von Phenoplasten*, dad. gek., daß ein erheblicher Teil des Phenols durch Anthracenöl (I), Teerpech oder Tieftemp.-Schweröl ersetzt wird. — Z. B. erhitzt man 120 g Formaldehyd (30%ig), 53,5 g Xylenol, 53,5 g I u. 6 g NH<sub>4</sub>OH (20° Bé.) zusammen u. trocknet nach kurzer Kondensation im Vakuum bei 120°. — Verwendung für die *Herst. von Isolieranstrichmitteln u. Formpulvern*. (F. P. 940 083 vom 11/1. 1947, ausg. 2/12. 1948.)

DONLE. 7177

Westinghouse Electric Corp., Martin P. Seidel, Jack Swiss und Clyde E. Arntzen, V. St. A., *Behandlung von Siliconen*. Man erhält stabile feste polymere Silicone unter intramol. Abspaltung von OH-Gruppen, wenn man ein polymeres, partiell dehydratisiertes Silanol, das OH-Gruppen aufweist u. zur Auspolymerisierung bis zum festen Harz fähig ist, zu einer Lsg. von einer Konz. <25% löst u. die Lsg. mit einem wasserabspaltenden Mittel, das intramol. eine erhebliche Menge von OH-Gruppen abspalten

kann, derart behandelt, daß die Zahl der polymeren Gruppen u. die Viscosität des Polymeren nicht wesentlich verändert werden. Der Reaktionsverlauf ist etwa nebenstehender: Die Prodd. zeigen eine erhöhte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln u. eine ver-



minderte Löslichkeit in Oxyverbindungen; die dielekt. Verluste im Wechselstromfeld sind herabgesetzt. — Als wasserabspaltende Mittel eignen sich bes. 65–90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 70–85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ihre Gemische, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem geeigneten Träger usw. Die Behandlung dauert ca. 15–60 Min. u. wird unter Rühren durchgeführt. — Z. B. löst man 10 (Gew.-Teile) eines intermediären *Methylsilicons* in 200 Toluol zu einer 5%ig. Lsg., gibt 60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75%ig) zu, rührt 1 Stde. bei 25°, gibt 200 Eis zu, zieht die schwefelsaure Schicht ab, wäscht die Toluolschicht mehrmals mit W. u. engt sie auf 20 Teile ein. Die Lsg. eignet sich für die *Verwendung als Lack* u. kann bei 250° zu einem, im Gegensatz zum Ausgangsstoff hitzebeständigen *festen Harz* polymerisiert werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 941 052 vom 16/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 2/6. 1945.)

DONLE. 7189

General Electric Co., übert. von: James G. E. Wright, Alplaus, und Curtis S. Oliver, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Härtung eines Dimethylsiliconelastomeren*. Der nach A. P. 2 448 756 (C. 1949. II. 810) erhaltene Siliconegummi wird mit 1–6 Gew.-% Benzoylperoxyd als Härtungsbeschleuniger gehärtet. — Man koht eine Mischung aus 500 (Teilen) eines fl. Dimethylsilicons mit 1,998 CH<sub>3</sub> pro Si mit 2,5 FeCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 55 Toluol 1 Stde. am Rückfluß, mischt 86 (Gew.-Teile) der festen kalten M. mit 172 Lithopone, 5 Benzoylperoxyd u. 25 Toluol u. preßt 10 Min. bei 150°, wobei eine harte, feste M. entsteht. Die MM. behalten ihre elast. Eig. von 150–200° bis –60°. (A. P. 2 448 565 vom 14/3. 1944, ausg. 7/9. 1948.)

PANKOW. 7189

Dow Corning Corp. und Earl Jennings Smith, V. St. A., *Herstellung von Siloxanharzen* in denen die organ. Gruppen Methyl- u. Phenylreste sind. Die Menge der Methylsiloxangruppen soll 10–40, die der Phenylsiloxangruppen 20–25 u. die der Methylphenylsiloxangruppen 40–70 Mol-% betragen. Man erhält die Prodd. z. B. durch Hydrolyse von Organo-Si-Verbb. u. gleichzeitige Polymerisation des Hydrolysats. Die Hydrolysate sollen möglichst frei von anderen hydrolysierbaren Si-Verbb. als Monomethyl-, Monophenyl- u. Methylphenylsilanderivv. sein. Die restlichen Si-Valenzen können durch leicht hydrolysierbare Substituenten, wie Alkoxy-, Aryloxy-, NH<sub>2</sub>-Gruppen oder Halogenatome, abgesättigt sein. Man erhält die Methyl- u. Phenyl-

Si-Derivv. durch Rk. von Methyl- oder Phenyl-GRIGNARD-Verbb. mit  $\text{SiCl}_4$  oder Orthokieselsäureäthylester u. Reinigung der Roherzeugnisse; oder die Monomethyl- bzw. Monophenyl-Si-Halogenide durch getrennte Umsetzung der Methyl- oder Phenyl-GRIGNARD-Verbb. mit  $\text{SiCl}_4$  zu Monomethyl- oder Monophenyl-Si-Verbindungen. Das Methylphenyl-Si-Chlorid entsteht auch bei der Umsetzung von 1 (Teil)  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  mit 1 Phenyl-GRIGNARD-Verb. oder von 1  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  mit 1 Methyl-GRIGNARD-Verbindung. Man hydrolysiert mit W. u., wenn nötig, in Ggw. eines sauren Katalysators. Zweckmäßig ist es, ein organ. Lösungsm., wie Toluol, zu verwenden, von dem die Hydrolysate laufend aufgenommen werden können. HCl u. Alkohol werden in der wss. Phase zurückgehalten. Das Lösungsm. kann während der Hydrolyse, auch unter Vakuum, abdestilliert werden. Die Polymerisation des Hydrolysats erfolgt bei Temp. bis  $400^\circ$ ; das Harz soll fl. oder fest, aber in Bzl. lösl. sein. Die Zufügung saurer oder bas. Kondensationskatalysatoren während der Kondensation u. eines Lösungsm. zum Kondensat ist mitunter vorteilhaft. — Die Prodd. eignen sich bes. als *Überzugsmassen für Magnetwicklungen*. — Z. B. mischt man 15,3 kg  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , 10,53 kg  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  u. 35,65 kg  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ , trägt ein Fünftel in ein Gemisch von 136,4 (Liter) Toluol u. 45,5 W. ein, hält die Temp. unter  $30^\circ$ , ersetzt die wss. Phase durch 45,5 W., gibt ein weiteres Fünftel der M. zu, usw. Die Lsg. des Harzes in Toluol wird mit W. gewaschen, die wss. Phase dekantiert, das Toluol u. das restliche W. werden abdest., die Temp. im Vakuum auf  $130-180^\circ$  erhöht, die verbleibende 50%ig. Lsg. des Harzes mit 10% Toluol versetzt, weiter erhitzt, bis eine 50%ig. Lsg. von der Viscosität 125 centistokes anfällt, diese abgekühlt u. mit Toluol versetzt, usw. (F. P. 941 083 vom 18/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 21/1. 1946.) DONLE. 7189

Dow Corning Corp., William Ralph Collings, Howard Nathan Fenn und Herbert James Fletcher, V. St. A., *Herstellung von Siloxanharzen*. Man stellt Harze aus einem Gemisch hydrolysierbarer Organosilane, die durch Einw. von Methyl- u. Phenyl-GRIGNARD-Verbb. auf  $\text{SiCl}_4$  gewonnen werden, her, trennt das rohe Reaktionsgemisch von unlösl. Mg-Salzen durch Filtrieren, entfernt durch Dest.  $\text{SiCl}_4$  als Vorlauf u. Organo-Si-Chloride, in denen als einzige organ. Reste  $\text{CH}_3$ -Gruppen enthalten sind, sowie alle Lösungsmittel, hydrolysiert dann die restlichen gemischten Organo-Si-Chloride unter Zufügung eines Monoalkyl-Si-Trichlorids, wie  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , kondensiert das Prod. bis zur gewünschten Viscosität, trägt es gegebenenfalls als Überzugs- oder Imprägnierungsmittel auf u. führt es durch Hitze in ein festes, nicht klebendes Harz über. Die Alkylgruppen sollen bis ca. 4 C-Atome enthalten u. die Arylreste können Phenyl-, Toly-, Benzyl-, Naphthyl-, Xenylgruppen usw. sein. — Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß die Hauptmenge an Organo-Si-Chlorid aus Phenylmethyl-Si-Dichlorid besteht. Auch Phenyl-Si-Trichlorid kann zu 10–30 Mol.-% vorhanden sein. — Das mit Hilfe von W. hergestellte, in W. unlösl. Hydrolysat wird zweckmäßig in Toluol oder dgl. aufgenommen, von der salzsauren, wss. Schicht befreit, mit W. gewaschen, die Lsg. filtriert u. das Toluol abdestilliert, wobei restliches W. azeotrop abdest. wird. Die anschließende Kondensation bzw. Polymerisation kann durch einen sauren u/oder bas. Katalysator beschleunigt, das Harz wieder in Toluol gelöst werden. — Beispiel. (F. P. 941 066 vom 17/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 21/1. 1946.) DONLE. 7189

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Harry F. Lamoreaux, V. St. A., *Herstellung von Polysiloxanharzen*. Man hydrolysiert ein Gemisch durch KW-stoffreste substituierter Chlorsilane, das vorwiegend aus Methylchlorsilanen besteht, partiell, vertreibt aus den Prodd. durch Erhitzen die Hauptmenge des darin gelösten HCl u. vollendet die Umwandlung der Chlorsilane in Polysiloxane durch Zufügung einer für die Hydrolyse ausreichenden Menge an W. oder  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Vorzügliche Lösungsm. für die Hydrolyse, bes. der Methyl- u. Phenylchlorsilane, sind Dioxan, Bis-( $\beta$ -äthoxyäthyl)-äther (Diäthylcelosolve), Äthylenglykoldiäthyläther u. dgl. Für die partielle Hydrolyse werden 50–80% der für die totale Hydrolyse erforderlichen Menge W. verwendet. — Z. B. läßt man zu einer Lsg. von 100 g Methyltrichlorsilan u. 80 g Dimethyldichlorsilan in 200 g Dioxan u. 50 g Bzn. am Rückfluß unter Rühren 20 cm<sup>3</sup> W. zutropfen, erhitzt nach beendeter partieller Hydrolyse 2 Stdn. am Rückfluß, gibt, wenn die Temp. auf  $80^\circ$  gefallen ist, schnell 10 cm<sup>3</sup> W. zu, kondensiert, läßt die Temp. bis  $140^\circ$  ansteigen, neutralisiert Spuren von HCl u. filtriert das fl. Produkt. Es liefert bei der Härtung sehr feste Filme. — Weitere Beispiele. (F. P. 938 772 vom 15/11. 1946, ausg. 25/10. 1948. A. Prior. 21/11. 1945.) DONLE. 7189

General Electric Co., übert. von: Charles E. Welsh, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Härtungsbeschleuniger für Polysiloxanharze*, bestehend aus in den Polysiloxanmischungen lösl. Metallsalzen organ. Säuren, die in Mengen unter  $\frac{1}{2}$ , gewöhnlich unter 0,1 Gew.-% des Metalls, bezogen auf das Harz, angewandt werden. Genannt sind Naphthenate, Re-

sinate, Linoleate, Stearate, Oleate, Acetate u./oder Butyrate, bes. von Pb, Sn, Mg u. Co. Man verwendet die Harze in Lsgg., die zum Überziehen von Papier, Glasgewebe, Baumwollgewebe zur Herst. von Kondensator-dielektrikum oder zur Draht- u. Kabel-isolierung dienen oder als Firnis zum Füllen u. Behandeln von Spulen. (A. P. 2 449 572 vom 11/8. 1944, ausg. 21/9. 1948.)  
PANKOW. 7189

Camille Poitou, Paris, Frankreich, *Herstellung plastischer Massen* von großer Festigkeit, die sich für die Anfertigung von Maschinenteilen eignen. Die Grundlage besteht aus Kunstharz, das mit bes. Zusätzen versehen wird. — Z. B. mischt man 15 (Teile) Graphit u. 85 Textilfasern unterhalb 200° mit ca. 2 Bindemittel (Wachs), gibt zu 70 der M. 30 fl. Phenol u. ca. 2 Graphit; dann bildet man die Formstücke (Walzen u. dgl.) in Stahlformen bei ca. 175°. (F. P. 939 991 vom 3/1. 1947, ausg. 30/11. 1948.)  
DONLE. 7205

Oswald Wyss und Intervood A. G., Schweiz, *Herstellung von holzartigem, zu Platten und dgl. verarbeitbarem Material*. Man fügt zu Holz oder anderen pflanzlichen Substanzen, auch Spänen, Strohhalmen usw., unter Beibehaltung ihrer natürlichen Feuchtigkeit ein Bindemittel auf Grundlage von Natur- u./oder Kunstharz, bes. eine wss. Emulsion von fein verteiltem Phenol-Formaldehydharz, formt, trocknet u. härtet die M. unter Druck u. Hitze. (F. P. 940 498 vom 13/2. 1947, ausg. 14/12. 1948. Schwz. Prior. 18/2. 1946.)  
DONLE. 7205

Minnesota Mining & Manufacturing Co., Harry Heltzer und John Edmund Clarke, V. St. A., *Herstellung biegsamer, lichtreflektierender Folien*. Eine wasserdichte Grundschicht, z. B. mit einer Bakelitharzmasse imprägniertes u. mit einer Appretur versehenes Zeitungspapier, wird mit einer Bindemittelschicht (pigmenthaltigen Glyptalharzmasse) überzogen, in die kleine Glasplättchen eingebettet werden. Auf die Rückseite der Folie kann man eine Klebmasse auftragen u. diese mit einer Cellophanschicht bedecken. — Die Prodd. eignen sich für die Herst. von weiß oder farbig reflektierenden, gegebenenfalls beschrifteten Verkehrszeichen u. können nach Entfernung der Cellophanhaut ohne weiteres auf Unterlagen aufgeklebt werden. Lagerung in Rollenform. — Beispiele. (F. P. 938 519 vom 13/12. 1946, ausg. 18/10. 1948. A. Prior. 3/8. 1940.)  
DONLE. 7205

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. J. Habgood, *Synthetischer Kautschuk*. Übersicht über die Herst. von Polymerisaten u. Mischpolymerisaten aus Butadien u. seinen Mischungen mit Styrol durch Polymerisation bei niedrigen Tempp. z. B. Philpren A u. B, Ultipara, über die Herst. von GR-S u. anderen Butadienmischpolymerisaten u. Chloroprenpolymeren u. über die techn. Verwendungsmöglichkeiten der verschied. Kunstkautschukarten. 127 Abhandlungen. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 23—33. 1948.) FRANZ. 7224

C. S. Marvel, G. Esler Inskip, Rudolph Deanin, D. W. Hein, Paul V. Smith, John D. Young, A. E. Juve, C. H. Schroeder und M. M. Goff, *Mischpolymere des Butadiens mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- und Phenoxystyrolen*. Butadien wurde in Emulsion bei 50° mit Styrolen mit folgenden Substituenten im Gewichtsverhältnis 75:25 mischpolymerisiert: m- u. p-Methyl, p-Äthyl, p-Isopropyl, m-sek.-Butyl, m- u. p-tert.-Butyl, m-Trifluormethyl, 2,4-, 2,5-, 3,4- u. 3,5-Dimethyl, p-Benzyl-, m- u. p-Phenyl, o-, m- u. p-Methoxy, 3-Methyl-4- u. -6-methoxy, 3,4-Dimethoxy, p-Phenoxy, p-Acetoxy, m-Nitro u. o-Fluor; ferner mit Anethol. Die Verbh. (mit Ausnahme von m-sek.-Butyl-, p-Acetoxy, m-Nitrostyrol u. Anethol) verhielten sich ähnlich wie Styrol. Die Vulkanisate sind denen von GR-S etwa gleichwertig. (Ind. Engng. Chem. 40. 2371—73. Dez. 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, u. Akron, O., B. F. Goodrich Co.)  
SCHNELL. 7224

G. M. Bartenew, B. A. Dogadkin und N. M. Nowikowa, *Die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Butadien-Styrol-Kautschuks bei seiner zweidimensionalen Deformation*. Nachprüfung einer früher beim Naturkautschukvulkanisat gemachten Beobachtung, daß bei der zweidimensionalen Dehnung die plast. Eigg. desselben zurücktreten u. die elast. dafür mehr hervorkommen. Es wurden 0,3—0,4 mm starke Platten mit einem Durchmesser von 34 mm in Form eines Kugelausschnittes aufgeblasen u. Deformation u. Luftdruck gemessen (bis zu 300 mm Hg). Zur Unters. gelangten füllstofffreie *Bunavulkanisate*. Bei der Unters. der Fließegg. zeigte es sich, daß unabhängig von der Vulkanisationsdauer ein Gleichgewichtszustand beim Dehnen nach 5 Min., u. beim Schrumpfen nach 15 Min. eintritt. Bei der mehrfachen Wiederholung der Deformation verschwand das Maximum der prim. Kurve nach u. nach. Je kürzer

die Vulkanisationsdauer war, desto öfter mußte die Deformation wiederholt werden, um eine unveränderliche, maximumfreie Kurve zu erhalten. Unvulkanisierter Kautschuk verlor schnell seine elast. Eig. u. verwandelte sich bei einer Dehnung von 50% in fließendes Material. Das Maximum dieser Kurve verschwand auch nach mehrfacher Deformation nicht. Diese beobachteten Maxima werden auf das Bestehen lokaler, sekundärer Bindungen im Kautschuknetz zurückgeführt. — Der horizontal verlaufende Teil der Deformationskurve entsprach in seinem Verlauf den theoret. Berechnungen von WALL u. war um so größer, je weniger der Kautschuk gebundenen Schwefel enthielt. Andererseits war diese Diskrepanz um so größer, je mehr gebundenen Schwefel der Kautschuk enthielt. Die Ursache dazu lag nach Ansicht der Vff. in der Verringerung des Abstandes zwischen den Bindungsstellen der Kautschukmoll. im letzteren Falle, wodurch das GAUSSsche Verteilungsgesetz nicht anwendbar wurde. Auch bei Überschreitung der Dehnungszahlen über 300% trat ein Abweichen von der theoretischen Kurve auf. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics.] 18. 1282—89. Okt. 1948. Moskau, Lomonossow-Inst. für feinem. Technologie.) ZELLENTIN. 7224

—, *Kautschuk oder Kunststoff*. Zahlreiche Beispiele dafür, in welchen Fällen die Verwendung von *synthet. Kautschuk GR-S* vorteilhafter als die von Naturkautschuk (oder Leder) ist. GR-S besteht aus 29 Teilen Styrol u. 71 Butadien, das Gemisch wird zu 70% polymerisiert. Andere Handelsnamen dafür sind: *Butapren SL* oder *SD*, *Darex*, *Goodrite Resin 50*, *Kralac*, *Marbon S* oder *Sl* u. *Pliolite S 3* oder *S 6*. 7 Abbildungen. (Mod. Plastics 25. 93—98. Juli 1948.) KALIX. 7224

J. W. Wilson und E. S. Pfau, *Seifenbestandteile als Hemmstoffe bei der Mischpolymerisation von Butadien mit Styrol*. Die Geschwindigkeit der Mischpolymerisation von Butadien u. Styrol im GR-S-Ansatz wird verzögert durch *Linol- u. Linolensäuren*; der Geh. dieser beiden Säuren in *Pflanzenfetten* ist wohl auch deren hauptsächlichster Hemmstoff. Linolensäure verzögert etwa dreimal so stark wie Linolsäure. Ebenso stark wie Linolsäure hemmt auch *Pentadien-1.4*. Zur konjugierten Säure (*10.12-Octadecadiensäure*) isomerierte Linolsäure verzögert nicht, ebensowenig Öl-, Elaidin-, Stearin- u. Palmitinsäure. (Ind. Engng. Chem. 40. 530—34. März 1948. Akron, O., B. F. Goodrich Co.) BEHRLE. 7224

P. Ottenhoff, *Die Anwendung des Neoprens auf einigen Spezialgebieten*. Überblick über Geschichte, Eig. u. Verwendbarkeit des Neoprens (Poly-2-chlor-1.3-butadien). (Ind. chim. belge 13. 86—91. Mai/Juni 1948. E. I. du Pont de Nemours & Co.) SCHNELL. 7224

J. Mann, *Infrarotspektroskopie und Kautschuk*. Kurzer Überblick über die mit Hilfe der Infrarotspektroskopie in der Kautschuk-Chemie lösbarer Probleme u. die von verschied. Vff. durchgeführten Arbeiten über die Oxydation von GR-S u. die Analyse von Mischungen aus Naturkautschuk u. GR-S. (India Rubber J. 115. 602—04. 30/10. 1948.) SCHNELL. 7248

Monsanto Chemical Co. und David J. Beaver, V. St. A., *Kautschukkonservierungsmittel*, bestehend aus Sulfiden einwertiger Dialkylphenole, in denen mindestens eine Alkylgruppe mehr als zwei C-Atome enthält u. mindestens zwei o- u. p-Stellungen (zur OH-Gruppe) nicht oder nur durch S substituiert sind. Solche Mono- u. Bisulfide sind: *Di-(1-oxy-3-methyl-6-isopropylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-6-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-tert.-butyl-5-methylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-tert.-amyl-5-methylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-methyl-5-isopropylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-methyl-5-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-methyl-5-tert.-amylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-4-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-4-tert.-amylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-tert.-butyl-4-methylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-isopropyl-4-methylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3.6-di-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2.5-di-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-methyl-3-isopropylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-2-methyl-3-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3.5-di-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3.5-di-tert.-amylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-5-isopropylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-5-tert.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-5-tert.-amylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-4-sek.-butylphenyl)-*; *Di-(1-oxy-3-methyl-4-isoamylphenyl)-mono- u. disulfid* usw. Sie werden z. B. durch Umsetzung der Dialkylphenole mit S, Cl<sub>2</sub> oder SCl<sub>2</sub> gewonnen. Sind mehrere, mit S reagierende Stellen am Kern vorhanden, so entstehen nebeneinander mehrere Prodd.: z. B. bilden *Thymol* u. *Carvacrol* mit SCl<sub>2</sub> in einem organ. Lösungsm. kristallin. Prodd. (FF. 152—153° u. 171—172°) sowie kleinere Mengen anderer Stoffe, die beim Verdampfen des Lösungsm. harzartig anfallen u. fast die gleiche Wrkg. wie die kristallin. Verb. haben. — Versuchsdaten. (F. P. 939 787 vom 17/1. 1947, ausg. 24/11. 1948. A. Priorr. 27/5. 1941 u. 15/4. 1942.) DONLE. 7227

## XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

R.-M. Gattefossé, *Neue Fortschritte der Kosmetik*. Aufzählung neuer, in den letzten Jahren erkannter dermatolog. Tatsachen. (Ind. Parfümerie 3. 372—73. Dez. 1948.)  
ROTTER. 7284

Hans Zöttl, *Haarfarben und Blondiermittel*. Übersichtsbericht. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 254—58. Nov. 1948. München.)  
HOTZEL. 7284

Alan B. Bell, *Kaltwellen und andere technische Verwendung von Thioglykolsäure*. Thioglykolsäure wirkt in schwächerer Konz. erweichend auf menschliches Haar u. wird neuerdings bei der Herst. sogenannter Kaltwellen in steigendem Maße angewendet. Als Gebrauchslsgg. werden empfohlen: Thioglykolsäure 10,0, NaOH 7,0, Hydroxylaminsulfat 10,0, W. 100,0 bzw. Na- oder NH<sub>4</sub>-Thioglykolat 4—8, Netzmittel 0,1, W. zu 100,0. Nach der erforderlichen Wellungszeit wird das Haar mit verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wieder gehärtet. — In stärkerer Konz. dient Thioglykolsäure als Enthaarungsmittel. (Manufact. Chemist. pharmac. fine chem. Trade J. 19. 295—98. Juli. Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 245—47. 27/10. 1948.)  
GRIMME. 7284

Jeanne Patin und Michel Vignau, *Analyse der ätherischen Öle*. (Vgl. Ind. Parfümerie 2. [1947.] 303.) Best. prim. u. sek. Alkohole durch Acetylierung. Zusammenstellung an sich bekannter Methoden u. ihrer Ausführung. 1. Die n. Acetylierung nach Reports of the Essential Oil Sub-Committee (Analyst 53. [1928.] 214) u. nach dem Codex. 2. Die Alkohole in Ggw. von Pyridin nach DELABY u. SABETAY (Bull. Soc. Chim. France [5.] 2. [1935.] 1716) u. nach RABATE (Bull. Soc. Chim. France [5.] 3. [1936.] 2112). 3. Die Alkohole in Ggw. von n-Butyläther nach BRIGNAL (Ind. Eng. Chem. analyt. Edit. 13. [1941.] 166) sowie in Ggw. organ. Verbb. wie Ac., C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub> u. Katalysatoren (für die Best. von W., A. u. CH<sub>3</sub>OH) nach TOENNIES u. ELLIOT (J. Amer. chem. Soc. 37. [1935.] 2136). 4. Best. der Acetylgruppe nach CLARK (Ind. Eng. Chem. analyt. Edit. 8. [1936.] 487; 9. [1937.] 539). (Ind. Parfümerie 3. 81—84. März 1948.)  
FREE. 7286

Everette M. Burdick und James S. Allen, *Schnellbestimmung von Citruschalenöl*. Eine neue turbidimetrische Methode. Das Verf. beruht auf der Dest. des Citrusöles mit Aceton auf ein bekanntes Vol., von dem ein aliquoter Teil verd. u. turbidimetr. gemessen wird. Ermittelt wurde die Wrkg. der Verdünnung auf die Trübung, der Wellenlänge auf die Absorption u. der Temp. auf die Trübung. — Ausführung: Zu 100 ml des gut gemischten Fruchtsaftes in einem 500 ml-Dest.-Kolben werden 25 ml Aceton zugefügt. Wenn der Kolbeninhalt sd., wird die Dest.-Geschwindigkeit so reguliert, daß keine Dämpfe entweichen. Vom Destillat werden 5 ml im Colorimeterglas mit 10 ml dest. W. verdünnt. Gemessen wird gegen eine Blindprobe, aus 100 ml W. u. 25 ml Aceton mit entsprechender Verdünnung bestehend, dessen Durchlässigkeit 100% gesetzt wird. (Analytic. Chem. 20. 539—41. Juni 1948. Weslaco, Tex., Texsun Citrus Exchange Res. Labor.)  
FREYTAG. 7286

Nicolas Balkányi, Frankreich, *Kosmetische Ölemulsion zum Bräunen der Haut* durch Sonnenbestrahlung unter Vermeidung von schädlichen Einwirkungen. Zur Aktivierung der Bräunung wird dem Mittel eine wasserlös. schwefelhaltige Amino-carbonsäure von der allg. Formel I z. B. Cystin zugesetzt. Zum Fixieren u. Ausschalten der schädlichen UV-Strahlen wird ein Filterstoff in Form von  $\beta$ -Methylumbelliferon (II) zugegeben. —  

$$\begin{array}{c} \text{R}'\text{S}-\text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{I} \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
 Nach dem Beispiel verwendet man 1,350 g Stearin, 700 Triäthanolamin, 7200 Vaselinöl, 1600 Kalkwasser, 2% II, 0,05% Cystin u. Parfüm. (F. P. 929 821 vom 26/6. 1946, ausg. 8/1. 1948.)  
M. F. MÜLLER. 7285

Madeleine de Granville, geb. Chiquard, Frankreich, *Lippenschminke*, hergestellt unter Verwendung von Mono- oder Polyglykolen. Beispiel: 100 g höhermol. Gemisch von Äthylenglykolpolymeren, 20 g Paraffin, 10 g Natur- oder Kunstwachs, 12 g Lanolin, 100 g hydriertes Palmöl, 20 g Vaselineöl, 2 g Triäthanolamin, 12 g Farbstoffe, 10 Tropfen Parfüm. (F. P. 940 091 vom 13/1. 1947, ausg. 2/12. 1948.)  
DONLE. 7285

Henry Lacaze, Frankreich, *Haarpflegemittel* aus folgenden Bestandteilen: 10 bis 12 g J<sub>2</sub>, Lsg. von 15—20 g Na-Hyposulfit in 50 g W., 20—25 g Extrakt aus Rindermark, Duftstoff, 95%ig. A. (aufgefüllt auf 1 Liter). (F. P. 940 559 vom 28/1. 1947, ausg. 16/12. 1948.)  
DONLE. 7285

Émile Alphonse Boleau, Paris, Frankreich, *Haarpflegemittel*, bestehend aus 820 g A., 140 g Erdöl, 37 g Jodfarbe, 3 g Campher. (F. P. 939 931 vom 24/1. 1947, ausg. 29/11. 1948.)  
DONLE. 7285

Jean Élie Henri Muratet, Paris, Frankreich, *Schwefel- und vitaminhaltige Brillantine*. Man erwärmt reine Vaseline auf 35–40° u. mischt sie mit gefällttem S<sub>2</sub>, „Thimcol“ (quartären NH<sub>4</sub>-Verbb.) u. (neutralem) Vitamin F in solchen Mengen, daß auf 1 Liter der Brillantine 5 bzw. 3 bzw. 4 g dieser Stoffe treffen. (F.P. 939 485 vom 3/1. 1947, ausg. 16/11. 1948.) DONLE. 7285

## XV. Gärungsindustrie.

Sch. K. Tschogowadse, *Die Rolle der Fraktion der Polyphenolkomponente der Farb- und Gerbstoffe bei der Weinreifung*. Während in 20 cm<sup>3</sup> nicht behandelten Weins die O-Absorption in 6–97 Stdn. 2,25–3,33 cm<sup>3</sup> betrug, hielt sie sich in Weinproben, denen die Polyphenolkomponenten (I) entzogen waren, innerhalb der Fehlergrenzen. I lagern O nach Art der Peroxyde an (1. Oxydationsstufe), die dann in der 2. Stufe den O übertragen. In Abwesenheit von I wird O durch Fe-Ionen nicht übertragen. Beurteilung der Menge von I in roten Weinen erfolgte nach der Stärke der Färbung des Amylalkohols, der zum Ausschütteln des mit konz. HCl angesäuerten Preßsaftes verwandt wurde, nach dem Waschen mit dest. Wasser. Für die Best. von I in Weißweinen wurden die Amylalkoh. Auszüge 10–15 Min. lang mit atomarem H red., wobei Quercetin u. andere gelbe Farbstoffe der weißen Traube in Leukocyanidine übergeführt werden. Diese gehen bei 15–20 Min. langem Kochen in Ggw. von einigen cm<sup>3</sup> 15%ig. HCl in rote Oxoniumverbb. über, worauf aus der Stärke der Färbung der Geh. an I ermittelt werden kann. Erhitzung bewirkt nicht allein die Herausnahme der Farbstoffe aus den Häutchen der Weintraube, sondern auch die Bldg. von I durch Hydrolyse der Farb- u. Gerbstoffe. Im Saft der ungefärbten Fruchtfleisches der roten Trauben finden sich die Farbstoffe als Leukofarbstoffe, die bei Erhitzen mit HCl leicht unter Kirschrotfärbung in das Oxoniumsalz übergehen. Die Häutchen weißer Trauben enthalten nicht nur Flavonfarbstoffe, sondern auch rote Anthocyanfarbstoffe als Leukoverbb. (II). Wss. Lsgg. von II aus den Kernen roter Trauben gehen durch Zusatz von 15%ig. HCl in der Kälte in das Oxoniumsalz über, während II aus den Kernen von weißen Trauben nach 15–20 Min. auf dem W.-Bad. in Ggw. von 15%ig. HCl sich rot färben. Hohe Gärungstemp. bewirkt eine Erhöhung der Menge von I im Wein. Ebenso steigt beim Pasteurisieren die Menge von I im Wein wesentlich an. — Mittels Amylalkohol lassen sich die glucosid. u. die Polyphenolfractionen der Farb- u. Gerbstoffe völlig voneinander trennen. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 6. 14–17. Juni 1948. Leningrad, Engels-Inst. für den Sowjet-handel.) FÖRSTER. 7554

D. A. Dymtschischin, *Analysenmethoden in der Weinbrandindustrie. 1. Bestimmung des Alkohols in Weinbrandarten und Spirituosen. 2. Bestimmung des Zuckers in Weinbrandarten*. Vf. behandelt die Best. von A. in Weinbrand in Ggw. von flüchtigen Säuren u. Estern. Die Best. des Zuckers in Weinbrand wird in üblicher Weise durchgeführt nach Abtrennung der Gerb- u. Farbstoffe mittels akt. Holzkohle in Pulverform. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 3. 19–22. März 1948.) V. КУТЕПОВ. 7596

M. R. Kotljarenko, *Die Bestimmung von Alkohol und Zucker in Weinbranddestillaten und Weinbränden*. Vf. diskutiert die vorst. referierte Arbeit von DYMTSCHISCHIN u. lehnt die vorgeschlagenen Methoden ab. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebzucht] 8. Nr. 8. 17–19. Aug. 1948.) ЕСКЕ. 7596

H. Brune, *Der qualitative Nachweis von Methanol neben Athanol in Tinkturen und alkoholischen Getränken nach Denigès*. Es sind nicht nur rotviolette, sondern auch veilchenblau u. stahlblaue Färbungen, die innerhalb 15 Min. auftreten u. mindestens 24 Stdn. beständig sind, für CH<sub>3</sub>OH beweisend. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 274–78. Juni 1948. Schorndorf-Rems.) GRAU. 7596

J. DeClerck und G. van Roey, *Bestimmung der Dextrine in Würze und Bier*. Nach kurzer Besprechung der Konst. u. Eigg. der Amylose u. des Amylopektins, ferner der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Diastase werden eingehende Verss. mitgeteilt, die zeigen, daß die vollständige Fällung der Dextrine in Bier u. Würze unmöglich ist, daß ferner die gefällten u. von Karamel u. N-Substanzen befreiten Dextrine gegenüber FEHLINGScher Lsg. ein Eigenreduktionsvermögen aufweisen. Vff. ermitteln daher den Geh. an Dextrinen unmittelbar in Bier u. Würze durch fermentativen Abbau mit Diastase. Die Ergebnisse sind beträchtlich niedriger als die nach der Säurehydrolyse gewonnenen, kommen aber, wie Vff. zeigen, den Tatsachen sehr nahe. (Bull. Assoc. anciens Etudiants Ecole supér. Brasserie Univ. Louvain 44. 105–24. Nov. 1948. Louvain, Univ., Labor. Artois-Brauer.) GRAU. 7600

SS. W. Durmischidse, *Quantitative Bestimmung von Önidin in Weintrauben und im Wein*. Önidin (I), der Farbstoff europäischer blauer Traubensorten, kann auf Grund seines Methoxylgehalt nach der Moth. von ZEISEL leicht bestimmt werden. Man konz. Wein auf  $\frac{1}{6}$  seines Vol., versetzt mit A., entfernt das ausgeschiedene Pektin, extrahiert aus der alkoh. Lsg. mit Chlf. das Chlorophyll u. sonstige Beimengungen, dest. aus der zurückbleibenden Lsg. den A. ab, konz. u. fällt die Gerb- u. Farbstoffe mit Pb-Acetat aus. Der gewaschene u. getrocknete Nd. wird in HJ gelöst; in der Lsg. wird die Methoxylbest. vorgenommen. — Zur I-Best. in Trauben werden die Schalen mit kaltem A. behandelt, worauf der A.-Extrakt wie oben weiter verarbeitet wird. In verschied. Traubensorten wurden in den Schalen 3,8—6% I gefunden. Nach der Gärung ist nur mehr 1% vorhanden. Ein junger Wein enthält bis 1 g I im Liter. Beim Altern nimmt der Geh. allmählich ab. Alte (10—60 Jahre) Weine enthalten im Liter 400—500 mg I. — Die Schalen gelber Traubensorten enthalten ein methoxyylhaltiges Anthocyanidin unbekannter chem. Natur. Weine aus solchen Trauben enthalten im Liter ca. 30—60 mg dieses Stoffes. — Beim Altern von Rotweinen setzen sich 50—60% des I allmählich ab, doch bleibt die Gesamtmenge an Methoxyylgruppen in den Farbstoffen dabei fast unverändert. Die Farbtintensität alter Weine ist dem I-Geh. nicht direkt proportional, da das I gewissen seine Farbe beeinflussenden Veränderungen unterliegt. (Биохимия [Biochimia] 13. 16—22. Jan./Febr. 1948. Inst. für Weinbau u. Weingewinnung der Akad. der Wiss. der GrusSSR.) FRANKE. 7606

Svenska Jästfabriks Aktiebolaget, Stockholm, Schweden (Erfinder: S. O. Rosenqvist), *Entwässern von Hefeaufschlämungen*. Die Entwässerung erfolgt in rotierenden Filtrotrommeln mit einem äußeren druckfesten Gehäuse. Die Hefeaufschlämung, die zweckmäßig vorher gründlich mit W. (5 Liter je 25 Liter Hefe) gewaschen wird, u. ca. 12—25% Feststoffe enthalten soll, wird in den äußeren Raum unter Druck eingeführt u. dieser Druck beim Filtrieren aufrechterhalten. Das Preßwasser wird innen abgezogen. Die Entfernung des Filterkuchens erfolgt auf übliche Weise. (Schwed. P. 123 480 vom 7/9. 1944, ausg. 7/12. 1948.) J. SCHMIDT. 7507

Aktiebolaget Östersunds Angbryggeri, Östersund, Schweden (Erfinder: G. Englund), *Bereithaltung und Lagerung von bei der Gärung von Malzgetränken anfallendem Kohlendioxyd, insbesondere für die Herstellung von erfrischenden Getränken*. Die bei der Gärung von Malzgetränken, bes. Bier, freiwerdende Kohlensäure wird in organ. Lösungsmitteln, bes. Mono- u. Triäthanolamin, absorbiert u. aus diesen je nach Bedarf durch Erwärmen wieder freigemacht. (Schwed. P. 123 611 vom 17/4. 1946, ausg. 21/12. 1948.) J. SCHMIDT. 7511

Eugène Puech, Frankreich, *Flüssigkeitsfilter*, bes. für Wein, das als Filtermasse Cellulose o. dgl. enthält. Eine zentrale, perforierte Leitung ist von übereinander liegenden, kreisförmigen, ebenfalls durchlöcherten Behältern umgeben, die als Stützen für die außerhalb liegende Filtermasse dienen. Die Behälter kommunizieren miteinander u. mit der zentralen Leitung u. sind, wie diese mit Blech oder Filz bedeckt. Das Ganze ist von einem Gehäuse umgeben. Die Fl. durchdringt die Filtermasse, gelangt in die übereinander liegenden Behälter u. dann in die zentrale Leitung, aus der sie unten abgezogen wird. — Zeichnungen. (F. P. 940 201 vom 30/1. 1947, ausg. 7/12. 1948.) DONLE. 7555

E. J. B. Knebel, Upsala, Schweden, *Herstellung von Gärungssessigsäure*. Bei der Vergärung von A. auf Essigsäure wird die erforderliche Luft in der Weise zugeführt, daß man den Raum, in dem sich der Gärungsbehälter befindet, unter erhöhtem Druck hält u. die Luft sich unter Durchströmen der Gärungsfl. entspannen läßt. Hierbei können zweckmäßig Luft u. Gärungsfl. im Gegenstrom zueinander geführt werden. Man kann auf diese Weise ohne wesentliche Kosten einen sehr großen Luftüberschuß durch die Gär-Fl. leiten u. erzielt hohe Ausbeuten. — Vorrichtung. (Schwed. P. 122 512 vom 29/5. 1946, ausg. 31/8. 1948.) J. SCHMIDT. 7565

## XVI. Nahrungs-, Genuß- u. Futtermittel.

Pelshenke, *Vitamin B<sub>1</sub>-Untersuchungen*. Mittelwerte u. Grenzwerte verschied. Getreide u. Getreideprodd. nach neueren Untersuchungen. (Getreide, Mchl Brot 2. 98. Juni 1948.) HAEVECKER. 7664

A. Rotsch, *Zuckergehalt verschiedener Brotsorten*. Analysentabelle über W., Säuregrad, Glucose, Maltose u. Gesamtzucker in 13 untersuchten Broten. (Getreide, Mchl Brot 2. 77—78. Juni 1948.) HAEVECKER. 7674

W. Diemair und E. Lötzbeyer, *Untersuchungen über die Chemie und Technologie der Trockengemüse*. 1. Mitt. Neben Farbe, Geruch, Geschmack u. W.-Geh. ist bei der Gütebeurteilung von Trockengemüse das Quellungsvermögen von Bedeutung. Die zur Beurteilung des letzteren gebräuchlichen Methoden genügen nach Unterr. der Vff. nicht vollkommen; immerhin ergab sich, daß zur Zeit das Verf. nach DIEMAIR u. FRENSENIUS besser geeignet ist als das nach HEISS oder das nach SOUCI u. GARN. Die für die Beurteilung des Trockengemüses ebenfalls wichtige Best. der Aromastoffe wird am besten nach Verff. durchgeführt, die einzelne charakterist. Geruchs- oder Geschmacksstoffe (z. B. äther. Öl) oder die Aromakomponenten in ihrer Gesamtheit bestimmen. Der Geh. an Aromastoffen bei Trockengemüse ist abhängig vom Ausgangsmaterial, von den Trocknungsverff., von der Verpackungsart u. der Lagerung. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 594—605. Dez. 1948. Frankfurt/M., Univ., Inst. für Lebensmittelchemie.) HÄBEL. 7690

E. Lötzbeyer und W. Diemair, *Physikalisch-chemisches Verhalten und Eigenschaften von Tylose-Pektin-Gemischen*. Es wurden Verss. beschrieben, die durch Zusatz von Tylosepräpp. zu Pektinpräpp. eine Einsparung von Pektin bis zu  $\frac{1}{3}$  ermöglichen. Die für die Verss. benutzten Methylcellulosen: *Tylose*, *Tylose S 100* (I u. II), *Tylose SL 100*, *Tylose KN 200* u. *Cellulose* weisen recht unterschiedliches Verh. beim Lösen in W., in der Viscosität ihrer Lsgg. u. gegenüber den verschied. Fällungsreagentien auf. Im Gemisch Rübenpektin/Tylose (0,5—5%) bei  $p_H$  2,8—3,0 zeigt sich nach einer anfangs sehr minimalen Steigerung der Gelierfähigkeit (bis zu 1% bis 2% Tylose) ein Absinken bei höherer Tylosekonz.; bei  $p_H$  2,2 ist die Zerreißzahl = 0. Das Gemisch Rübenpektin/Cellulose liefert nur fl. Gelees; im Gemisch Unipektina (Trockenpektin)/Tylosen (0,5—5%) erfolgt ebenfalls mit steigender Tylosekonz. (bis zu 1—2% Tylose) eine geringe Steigerung der Gelierfähigkeit. Während „Tylosen“ schlechthin Methyläther der Cellulose darstellen, ist das *Cellulose*, mit dem die schlechtesten Resultate im Geliervers. erzielt wurden, das Na-Salz einer Celluloseglykolsäure, hergestellt aus Alkalicellulose u. Chloressigsäure; nach Angabe der Vff. ist die *Tylose KN 2000* anscheinend ebenfalls eine Celluloseglykolsäure-Na-Verbindung u. weist die weitaus besten chem. u. physikal. Eigg. (sehr gut lösl., sehr viscose Lsg.) auf. Die Tylosepräpp. sind sehr stabile Stoffe, die den Verdauungstrakt unzerstört passieren u. infolge ihrer Geschmacks- u. Geruchslosigkeit als völlig indifferente Zusätze zu Lebensmitteln brauchbar u. zulässig sind; sie haben außerdem eine gewisse baktericide Eig., wodurch ihre Verwendung als Zusätze zur Streckung der Pektinmenge in Lebensmitteln noch einen weiteren Vorzug erhält. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 89—92. Mai 1948. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für Lebensmittelchemie.) ROTHE. 7702

S. Kiesskalt, *Zur Thermodynamik der Kaltkonzentration*. Die Konz. temperatur-empfindlicher Lsgg., wie z. B. von Fruchtsäften, kann durch Ausfrieren des W.-Geh. erfolgen, wobei die Trennung des eingedickten Saftes von den Eiskristallen durch Abpressen bei 400 at vorgenommen wird. Die thermodynam. Grundlage dieser Verff. bilden die aus der Temp.-Abhängigkeit der Löslichkeit gewonnenen Phasendiagramme. Das gut untersuchte Syst. Rohrzucker-W. kann z. B. als Modellsyst. für Apfelsaft dienen. An diesem Modell wurde festgestellt, daß bei zweimaligem Abpressen der an den Eiskristallen haftenbleibende Saftückstand 1% beträgt. Der Einfl. des Preßdruckes läßt sich nach CLAUDIUS-CLAPEYRON übersehen. (Angew. Chem., Ausg. B 30. 337. Dez. 1948. Frankfurt/Main.) SCHÜTZA. 7706

A. Rotsch, *Koch- und backtechnische Untersuchungen mit künstlichen Süßstoffen*. Geprüft wurden Zucker, Saccharin, Dulcin, Süßstoff S u. Kombinationen von Süßstoffen. Backverss. zeigten, daß die Verwendung von künstlichen Süßstoffen in der Feinbäckerei u. Konditorei sehr beschränkt ist. (Getreide, Mehl Brot 2. 92—93. Juni 1948.) HAEVECKER. 7712

Paul D. Manning, *Geschmacksverbesserung durch Mononatriumglutamat*. Für die Herst. von *Mononatriumglutamat* (I) (zur Verbesserung des Geschmacks von Nahrungsmitteln) können als Ausgangsprod. Weizen- u. Maiskleber verwendet werden, rationell ist jedoch nur die Herst. nach MARSHAL u. LAROWE aus Melasse, die nach dem Verf. von STEFFENS entzuckert worden ist. Synth. ergibt nur racem. Gemische, die schwer zu trennen sind, u. wirksam ist nur l-I. Das in der Zuckerrübe enthaltene *Glutamin* wird bei der Entzuckerung in *Pyrrolidindicarbonsäure* (II) umgewandelt, die in der Melasse verbleibt. Die bei ihrer Entzuckerung übrigbleibende Fl. wurde bisher als unverwertbares Abfallprod. angesehen; jetzt werden mit Kalkofenabgasen die Ca-Reste ausgefällt u. das Filtrat bis auf einen Geh. von 65% an festen Stoffen eingedampft. Die konz. I-Lsg. wird mit 50%ig. NaOH zu Glutaminsäure (III) hydrolysiert, mit HCl angesäuert, eingedampft, die ausfallenden Mineralsalze abfiltriert, der  $p_H$ -Wert des



Filtrats auf den isoelekt. Punkt von III eingestellt u. die Lsg. stark gekühlt. Nach 5—6 Tagen scheiden sich Mischkristalle aus III+NaCl aus, die abfiltriert u. zur Gewinnung reiner III mehrfach umkristallisiert werden. Deren Lsg. wird dann mit NaOH eingedampft u. der Kristallbrei abfiltriert u. getrocknet. — Es folgen Hinweise auf Fabrikationschwierigkeiten. Reinstes I ist geschmacklos, weniger reine Präpp. haben einen sehr schwach salzigen bis süßlichen Geschmack. I ist bes. zur Verbesserung von gekochten Speisen verwendbar, die nach dem Kochen noch längere Zeit bis zum Verbrauch stehen müssen u. dadurch an Geschmack verlieren. (Food Ind. 20. 72—74. April 1948. Chicago, Ill., Internat. Minerals & Chemical Corp.) KALIX. 7714

S. E. Cairneross und L. B. Sjostrom, *Zusatz von Glutamat zu Nahrungsmitteln.* (Vgl. vorst. Ref.) *Mono-Na-Glutamat* (I) darf nur in so geringen Mengen (0,1—0,3%) verwendet werden, daß sein etwas salziger, jedoch milder Eigengeschmack nicht bemerkbar wird. Das chem. reine I ist ein geruch- u. farbloses krist. Pulver, seine Wrkg. tritt bes. deutlich bei Pilzen, Spinat, Grünkohl, Spargel, Mohrrüben, Bohnen u. Blumenkohl hervor, bei Obst u. Backwaren ist der Zusatz wirkungslos, am stärksten wirksam ist es bei Prodd. mit erdigem, zwibelartigen u. fischigen Geschmack. I ist außerdem bes. dazu geeignet, den Geschmacks- u. Aromaverlust auszugleichen, den gekochte Speisen bei langem Aufbewahren in Wärmvorr. erleiden. I kann auch einen Teil des Kochsalzes, z. B. bei Kartoffeln, ersetzen. Es ist bei pH-Werten zwischen 3,5 u. 7,0 wirksam, am stärksten zwischen 5,5 u. 6,5. (Food Ind. 20. 76—77. 201. Juli 1948. Cambridge, Mass., Arthur Little Inc.) KALIX. 7714

Rudolf Brühner, *Die Kaffee-Ersatzstoffe.* Überblick über die Entw. der Kaffee-Ersatzstoffe, die wichtigsten Rohstoffe u. Richtlinien für ihre Lagerung, Reinigung, Verarbeitung (Keimen, Weiche, Röstern), weiter Hinweise für die Verarbeitung von Vollrübenschnitzeln, Steffenschnitzeln, Hafer, Milocorn, Mais u. Eicheln sowie die wichtigsten bei der Unters., Lagerung, Verpackung, Zubereitung u. dem Zusatz von Coffein zu beachtenden Gesichtspunkte. (Getreide, Mehl Brot 2. Nr. 7/8. 46—49. April 1948.) HENGST. 7722

William K. Brame, *Herstellung von Kaugummi.* Ausführliche Beschreibung der Technik der Kaugummifabrikation. Als bes. wichtig wird die Temperierung u. Alterung des Endprod. hingestellt; die Abkühlung des gepreßten Kaugummistranges muß bei 45% rel. Feuchtigkeit innerhalb von 6—8 Stdn. auf 65° F (18,3° C) erfolgen, die Verpackung der Stücke bei 71—76° F (22—24,5° C) u. 40% rel. Feuchtigkeit. (Food Ind. 20. 78—81. Juli 1948. McAllen, Tex., Paris Gum Corp. of America.) KALIX. 7730

G. Hampel, *Untersuchungen über kochfertige Suppen.* (Getreide, Mehl Brot 2. 99—100. Juni 1948.) HAEVECKER. 7740

F. Haun, *Neuere Untersuchungen über die Federsche Zahl.* Im Hinblick auf die gegenwärtige Mangelzeit u. die zur Schlachtung gelangenden, meist unterernährten Tiere mit einem übernormal hohen W.-Geh. des Fleisches werden gemeinsam mit W. Leistner u. E. Ullmann Unters. über die FEDERSCHE Zahl (Verhältnis von W.-Geh. zu organ. Nichtfett) durchgeführt. Es werden vereinzelt Erhöhungen dieser Verhältniszahl festgestellt, die Veranlassung geben, eine allgemeine Überprüfung dieses Untersuchungsverf. anzuregen, um einer abwegigen Behauptung eines Zusatzes von Fremdwasser bei der Wurstbereitung vorzubeugen. — Bei geringwertigem Fleisch ist die dem Verbraucher angerechnete Calorienzahl unter Umständen stark erniedrigt. Das Fett (abgesehen vom Nierenfett) geringwertiger Tiere ist kein Fett, sondern ein stark wasserhaltiges, in Rückbildg. begriffenes Fettgewebe. Die FEDERSCHE Zahl wird zusätzlich vor allem durch die gesteigerte Mitverwendung von Schwarten, Kalbsfüßen usw. erhöht. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 76—78. April 1948. Kassel-Harleshausen, Landwirtschaftl. Unters.-Amt u. Vers.-Anstalt.) TAUFEL. 7750

Lerche, *Konservierung von Fleisch im Glas.* Bei der Konservierung von Fleisch im Glas hat sich das Einweckglas wegen der hohen Bruchgefahr nicht so gut wie die sogenannte Industrieflasche bewährt. Ihr Verschuß erfolgt maschinell. Wegen der langsameren Abkühlung gegenüber Blechdosen kann die Erhitzungszeit beträchtlich verringert werden u. zwar bei Schweinefleisch u. Wurst auf 75 Min., bei Rindfleisch auf 60 Minuten. (Mh. Veterinärmed. 3. 193—95. Okt. 1948. Berlin.) GRIMME. 7750

G. Babin, *Einfluß der Pökelmethode auf die Güte und den Ertrag an Pökelfleisch.* Die Pökelerfolge unter Verwendung von 12—14% Salz, bezogen auf das Fleischgewicht (trockenes Verf.), von 8% Salz (gemischtes Verf.) u. von 20% Salzlake von 24, 20 u. 18° Bé über 20 Tage bei 4—3° u. anschließender Lagerung. Beim trocknen Verf. enthielt das Fleisch nach 110 Tagen Lagerung 12—13% Salz, während die Feuch-

tigkeit auf 62—63% gesunken war, bei den andern Verff. betrug der Salzgeh. 9—10% bzw. 6—7%, während die Feuchtigkeit etwas herabgesetzt bzw. erhöht war. Die Verluste an Eiweißstoffen bzw. Phosphaten betragen 0,3—0,4% bzw. 0,040% oder 0,6 bzw. 0,045 oder 0,8—0,9 bzw. 0,06%. Von der Salzlake befreites Pökelfleisch hielt sich bei Luftabschluß bei 3—4° über ein Jahr, bei 15—20° über 3 Monate u. bei 20—25° über 1—2 Monate. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 6. 12—19. Nov./Dez. 1948. Allunions-Wiss. Forschungsinst. der Fleischind.)

FÖRSTER. 7750

M. H. Lipton, *Verbesserung der Fleischqualität durch Waschen des Rauchs*. Beschreibung einer Vorr. zum Waschen des Rauchs von Räucherarkamern durch Einsprühen von W. in den Rauchkanal. Angeblich werden dadurch nur teer- u. harzartige Bestandteile, sowie Ruß u. Asche, keine desinfizierenden Komponenten, ausgewaschen. 3 Abbildungen. (Food Ind. 20. 107—09. Febr. 1943. New York City, Lipton Co. Inc.)

KALIX. 7750

Je. Mischtschenko, *Wurstbereitung aus Gefrierfleisch*. Wurst mit gleich hochwertigen Eigg. läßt sich ebenso aus Gefrierfleisch wie aus Kühlfleisch bereiten. Unter Verwendung eines Gemisches von Luft u. gespanntem Dampf dauert bei Einhaltung einer Temp. von 20—25° in den Auftaukammern das Auftauen von Gefrierfleisch zur Herst. brauchbarer Ausgangsstoffe für die Wurstbereitung 25—30 Stdn.; bei einer Temp. von 30—35° läßt sich das Verf. auf 12 Stdn. abkürzen. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 6. 9—11. Nov./Dez. 1948.) FÖRSTER. 7750

I. Kisber, *Bouillon in Pulverform*. Die aus Fleisch- u. Knochenabfällen der Fleisch verarbeitenden Industrie bereitete Trockenbouillon wird zweckmäßig durch Trocknung der konz. Lsg. mittels Zerstäubung bereitet. Das fertige Prod. ist in geschlossenen Gefäßen lange haltbar. Für Sammelverpflegung ist wegen des besseren Aromas die Herst. einer Paste mit 37% W. vorzuziehen. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 6. 35—37. Nov./Dez. 1948.)

FÖRSTER. 7750

Hans Mehlhose, *Reinigungsmittel in Molkereibetrieben unter besonderer Berücksichtigung der Reinigung von Plattenapparaten*. Als Reinigungslsgg. werden 2%ig. NaOH u. 0,5%ig. HNO<sub>3</sub> verwendet. Die Lsgg. können mehrmals benutzt werden, jedoch muß stets vorher auf die geforderte Konz. ergänzt werden. Das Verf. wird genau an Hand einer Schemazeichnung beschrieben. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 509—12. 25/11. 1948. Nürnberg.)

GRIMME. 7756

Joseph J. Portley, *Ammoniumverbindungen in der Milchindustrie*. Die als Netzmittel bekannten quaternären Ammoniumverb. haben auch ausgezeichnete baktericide Eigg., soweit ihre Struktur der Regel von DOMAGK folgt u. sie eine lange aliph. Kette in der Größenordnung C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> bis C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, sowie 2 niedrigmol. Alkylgruppen besitzen. Bes. wirksam ist hierbei eine an N gebundene Benzylgruppe; ein Beispiel hierfür sind die *Alkyldimethylbenzylammoniumchloride*, die unter den Handelsnamen „*Rodalon*“ u. „*Rocal*“ bekannt sind u. in Lsgg. von 200—400 Teilen auf 1 Million W. zum Desinfizieren von Milchkannen durch 15 Sek. lange Einw. benutzt werden. Sie wirken auf das Metall nicht korrodierend u. auf die Milch nicht geschmacksschädigend u. hinterlassen keinen Rückstand. Sie sind bes. wirksam gegen *Stachylococcus aureus*, *B. subtilis*, *Eberthella typhosa*, *A. aerogenes* u. *E. coli*. (Food Ind. 20. 98—100. Febr. 1948. Plainfield, N. J., Rhodes Chemical Corp.)

KALIX. 7756

J. Kliesch und U. Neuhaus, *Der Einfluß der Temperatur auf die Milch- und Milchfett-Leistung*. Krit. Sichtung der bisher vorliegenden Literatur. Im allg. hat ein Ansteigen der Temp. ein Fallen des Fettgeh. zur Folge, bei niedrigeren Temp. steigt der Fettgehalt. Am günstigsten sind Temp. von 12—15°, über 20° sieht man schon starken Abfall. (Tierzucht 2. 59—65. April/Mai 1948. Berlin, Univ., Inst. für Tierzüchtung u. Haustiergenetik.)

GRIMME. 7756

Raimund Neseni und Heinrich Körprich, *Der Reststickstoffgehalt in normaler Kuhmilch*. Die Milch von 11 Kühen wurde zur Ergründung des Einfl. durch Sommer- u. Winterfütterung u. Lactation innerhalb einer prakt. Fütterung auf den Geh. an Milcheiweißkörper, bes. auf den Reststickstoffgeh. (I) untersucht. Die Fütterung erfolgte ganzjährig in Stallhaltung: Ab Mai Grünfütterung mit junger Luzerne u. Rotklee; ab September Mais, Sonnenblume, Wiesengras, auch Getreide u. Leguminosen; ab November Stoppelklee, Runkelrübenblätter, Wiesenheu, Sommerhalbstroh u. Spreu mit Zusatzfutter aus Gärfutter, Kleie u. Rückstände von Mohn u. Raps. Zur Best. des I wurde die Meth. nach KJELDAHL angewandt, nachdem die Milch mittels ALMÉNS-Reagenz enteiw. worden war. Das Ergebnis zeigte, daß sich mit Beginn der Lactation ein hoher I vorfindet, der rasch auf die n. Höhe absinkt u. sich in mäßigen Gren-

zen bis zum 350. Lactationstage hält. Der I schwankt in extremen Fällen zwischen 13—40 mg/%; die n. Durchschnittswerte liegen zwischen  $27,0 \pm 4,55$  bis  $32,0 \pm 4,8$  mg/%. Gegen Ende der Lactationszeit steigt der I wieder stark an. Ferner wurde festgestellt, daß die durch die Jahreszeit bedingten Fütterungen einen Einfl. auf den I haben. (Milchwissenschaft 3. 186—89. Juli 1948. Kempten/Allg.) ROTHE. 7756

Georg Friedel und Hans Friedel, *Der Caseinkörper der Milch in Nahrungsaufbau und Vorratswirtschaft*. Ausführungen über molkeriwirtschaftliche Probleme u. Möglichkeiten, bes. über die Wertigkeit des Caseinkörpers mit geschichtlichen Rückblicken auf die Entw. der Käseerei u. der Milchverwertung. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 250—56. 26/8. 1948. Dresden-Neuostara, Molkerei-Labor.) O. BAUER. 7756

Dagmar Talce, *Impfmenge und Qualität des Säureweckers*. Zur Ermittlung der günstigsten Impfmenge beim Säurewecker wurden 625 Säurewecker mit 0,1, 1, 2, 3 u. 10% angesetzt. Geschmacklich die besten Ergebnisse wurden mit 2% erzielt. In ausgewählter Milch ist 3 oder 1% als nächstbeste Impfmenge zu betrachten. In Sammelmilch sind die Ergebnisse überhaupt schlechter u. größeren Schwankungen unterworfen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 249—50. 26/8. 1948. Weihestephan, Südd. Versuchsu. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) O. BAUER. 7756

C. Ehrlich, *Die Süß- oder Labgerinnung der Milch, ein beachtenswerter Milchfehler*. Die Ursachen der Süßgerinnung sind noch nicht geklärt. Wahrscheinlich spielen bei ihr gewisse Enzyme eine Rolle, die von Bakterien gebildet werden. Aber auch gewisse Pflanzensäfte, z. B. die der sogenannten Labkräuter, kommen in Frage. Die Labgerinnung tritt hauptsächlich in den Sommermonaten bei feuchtem, schwülem Wetter ein. Wichtig ist größte Sauberkeit beim Melken. Altmelke Kübe neigen mehr zu dem Milchfehler als frischmelke. Die Alkohol- oder Alizarinprobe haben sich zur Erkennung der Labmilch bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 333—35. 15/11. 1948. Münster i. Westf.) GRIMME

—, *Zucker als Bodensatz in gesüßter Kondensmilch*. Kondensmilch enthält ca. 26% W. u. ca. 12% Lactose. Da letztere nur zu 15% lösl. ist, werden 8% wegen Übersättigung ausgeschieden. Um das Absinken der Kristalle zu verhindern u. die Kondensmilch nicht mehlig oder sandig werden zu lassen, läßt man durch passende Maßnahmen die Kristalle sich in der Größe bilden, daß 400 000 auf den  $\text{mm}^3$  kommen. (Molkerei-Ztg. 2. 86. 13/3. 1948.) HÄBEL. 7756

Thomsen, *Homogenisierte Milch*. Homogenisierte Milch dient als Grundstoff für Kindernährpräpp., für Milchmischgetränke, Suppen usw. Nach der Pasteurisierung homogenisierter Rahm ist viscoser u. eignet sich gut für Rahmismischungen. Wichtig ist die Homogenisierung der Milch zur Herst. von Kondensmilch. Die erhöhte Neigung des Fettes, ranzig zu werden, kann durch anschließende Erhitzung verhindert werden. Das die Fettkugeln umgebende Hülleneiweiß ist mit den bekannten Eiweißkörpern der Milch nicht identisch. Das Gerinnungsvermögen ist stark herabgesetzt. Der in Milch gewöhnlich auftretende Bodensatz vergrößert sich durch die Homogenisierung, dabei nimmt der Geh. an Proteinen um rd. 25% zu, der Aschengeh. dagegen erniedrigt sich um rd. 40%. Graues Sediment ist Anzeichen für Eutererkrankungen. Für die Fettbest. nach der acidbutyrometr. Meth. ist höhere Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erforderlich. Wegen der Beeinflussung durch UV-Strahlen ist Abfüllung in farbige Flaschen oder lichtschützende Maßnahmen notwendig. (Molkerei-Ztg. 2. 521—22. 20/11. 1948.)

GRAU. 7756

W. Mohr und Karl Baur, *Eingedickte Magermilch als Kaffeesahne-Ersatz (Kaffeeweißmittel)*. Setzt man zu 9 Teilen Kaffeebrühe 1 Teil eingedickte Magermilch bzw. 1 Teil Sahne, so ergeben sich in bezug auf Geschmack, Geruch u. Aussehen so ähnliche Mischungen, daß bei Prüfungen durch verschied. Personen eine Unterscheidung nicht mit Sicherheit möglich war. Die Eindickung wird bei 50—70° im Vakuum bis auf 2,7 bis 3:1 Vol. durchgeführt u. entweder vorher oder nachher mit direktem Dampf auf 90—95° erhitzt u. einige Min. heiß gehalten. Für eine Sterilisierung ist wegen der möglichen Anwesenheit von *Bac. pertrificus* ein 15 Min. langes Erhitzen auf 120° erforderlich. Zur Vermeidung von Gerinnung ist ein Zusatz von Bicarbonat unvorteilhaft, dagegen hat sich Zugabe von 0,01—0,1%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  am besten bewährt. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 241—43. 26/8. 1948. Kiel, Versuchsu. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Physikal. Inst.) O. BAUER. 7756

W. Mohr und J. Wellm, *Viscositätsmessungen an hochprozentigem Rahm*. Experimente zeigen, daß die Viscositätswerte von 40%ig. Rahm bei ca. 50° zwischen 5,00 bis 5,38 cP, bei 80%ig. Rahm zwischen 3320 cP bis 6720 cP liegen. Bei hochkonzentriertem Rahm über 60% Fett steigt die Viscosität zwischen 40 u. 60° stark an. Diese Fest-

stellung ist auf die Deformation der Fettkügelchen, die infolge Raummangels nicht mehr in Kugelform vorliegen können, zurückzuführen u. als Strukturviscosität anzusehen. (Milchwissenschaft 3. 181—85. Juli 1948. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milch-wirtschaft, Physikal. Inst.)  
ROTHE. 7756

Werner Schulz, *Molkenverwertung*. Unter Hinweis auf die Molkenverwertung in USA (jährlich rund 3 Milliarden t Molke; vor allem Herst. von Sprüh- oder Walzen-Molkenpulver für Viehfütterung, kochfertige Suppen, Süßwaren usw.) beleuchtet Vf. krit. die in Deutschland eingeschlagenen Wege unter Hervorhebung der Ernährungsmangel-lage. Neben der altgewohnten Verwendung der Molke als Viehfutter hält er auch für n. Zeiten die Herst. von eingedickter Süßmolke (Molkenpaste, Molkenkrem, Molken-sirup) für wirtschaftlich tragbar u. ernährungsphysiolog. wertvoll. Molkenpulver er-scheint aussichtsreich für die Fabrikation von Spezialnährmitteln (z. B. Migetti) u. von Spezialbrotten. Auch die Aufarbeitung der Molke zu Molkenweiß (für pharma-zeut. Zwecke), zur Gewinnung der Molkenvitamine (Milchbioadsorbat), zu Milchezucker usw. wird befürwortet. (Molkerei-Ztg. 2. 197—98. 19/6. 1948.)  
TÄUFEL. 7756

Paul Riedel, *Die Molke als Lebens- und Heilmittel*. Vf. vergleicht die Zus. von Voll-milch, Magermilch u. Molke, betont den Vitamingeh., weist auf den ernährungsphysiolog. Wert der Molke hin u. propagiert deren Verwendung als Trinkmolke. (Molkerei-Ztg. 2. 230. 17/7. 1948.)  
TÄUFEL. 7756

Karl Zeiler, *Molkenverwertung nach der Währungsumstellung*. Für die menschliche Ernährung sind Molkenerzeugnisse nicht mehr begehrt. Die Molke sollte daher wieder verfüttert werden, bes. an Schweine. Da der größte Anfall in der Grünfütterungszeit erfolgt, wo er am wenigsten benötigt wird, ist eine Eindickung zur Haltbarmachung erforderlich. Die Wirtschaftlichkeit der Herst. von *Molkenkleie* wird begründet. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 244—45. 26/8. 1948. Weihenstephan.)  
O. BAUER. 7756

Erich Puck, *Zum Problem des Fetteinheitenverbrauchs in der Buttereier*. Vf. schlägt vor, statt des Fetteinheitenverbrauchs (FEV) die Ausbeutekennziffer (AKZ) einzu-setzen. Diese gibt an, wie viel Butter aus der angewandten Fettmenge erhalten wurde.— Berechnungen zur Feststellung des FEV. Wesentlich ist die genaueste Feststellung der täglichen angelieferten Durchschnittsfettmenge. (Molkerei-Ztg. 2. 3—4. 10/1. 1948. Kiel.)  
HÄBEL. 7758

Otto Wellhausen, *Erfahrungen mit neuen Butterungsverfahren*. Gegenüberstellung der beiden Butterungsverf. „Alfa“ u. „Fritz“; Vf. gibt dem „Alfa“-Verf. wegen der kontinuierlichen Arbeit, des geringeren Personalaufwandes u. des geringeren Luftgeh. der Butter den Vorzug. (Molkerei-Ztg. 2. 497—98. 13/11. — Milchwissenschaft 3. 344—46. Nov. 1948. Elm/Hann.)  
GRAU. 7758

M. E. Schulz und W. Schulz, *Das „Für“ und „Wider“ der verschiedenen Butterungs-verfahren*. Verschied. Butterungsverf., u. zwar das FRITZ-Verf., (Schaumbutter-Verf.), der Butterfertiger u. das ALFA-Verf. (Separierverf.) wurden in 3 Betrieben (Groß-, Mittel- u. Kleinbetrieb) einer einjährigen Prüfung unterzogen. Die Prüfung erstreckte sich auf rein techn. Fragen u. auf Qualitätsfragen (Geschmack, Salzung, Färbung, Konsistenz, Luftgeh., Ausölen, Haltbarkeit, W.-Verteilung u. a.). Die eingehende Unters. brachte keine allgemeingültige Beantwortung der Frage nach dem besten Ver-fahren. Für den Großbetrieb ist das FRITZ-Verf. u. der Butterfertiger, für den Mittel-betrieb das ALFA-Verf. u. für den Kleinbetrieb der Butterfertiger zu empfehlen. Die Nachteile der 3 Butterungsanlagen werden besprochen u. ihre Behebung bzw. Verbesse-rung eingehend diskutiert. (Milchwissenschaft 3. 213—24. August 253—59. Sept. 1948. Nürnberg, Bayer. Milchversorgung GmbH.)  
GRAU. 7758

—, *Diskussion zu dem Aufsatz: Das „Für“ und „Wider“ der verschiedenen Butter-ungsverfahren*. Stellungnahme des Bergedorfer Eisenwerkes AG (Hamburg-Bergedorf) zu dem Aufsatz von M. E. SCHULZ u. W. SCHULZ (vgl. vorst. Ref.) über das Alfa-Verfahren. Nach Ansicht der genannten Firma wurden die guten Eigg. des Verf. zu gering bewertet. (Milchwissenschaft 3. 310—11. Okt. 1948.)  
GRAU. 7758

Willi Thomsen, *Konsistenz-, Qualitäts- und Ausbeuteverbesserungen bei Sauerrahm-butter*. Es wird ein Arbeitsverf. zur Herst. von Sauerrahmbutter mitgeteilt, das eine größere Konsistenzfähigkeit der Butter bei höheren Temp. gewährleisten soll. Es be-ruht auf der Verlegung des „Kristallisationspunktes“ des Milchfettes an die maximale Grenze: Butterrahm (30—32% Fettgeh.) gleich nach dem Erhitzen auf 28° abkühlen, mit 3—4% Kultur ansäuern; nach 3—4 Stdn. ist ein Säuregrad von 13—14 SH er-reicht; nun wird auf 8° C abgekühlt u. die Säuerung bei dieser Temp. fortgesetzt. Die Butterungsdauer liegt für 9—10° C zwischen 35 und 50 Min., die Temp. des Wasch-

wassers soll der Butterungstemp. angepaßt werden (10—11° C). (Molkerei-Ztg. 2. 11. 10/4. 1948. Kiel.) HÄBEL. 7758

A. Titow, *Eigenschaft und Haltbarkeit von Butter verschiedener Herstellungsverfahren*. Verglichen wurden Eigg. u. Haltbarkeit von aus der gleichen Sahne bereiteten Süßrahmbutterproben. Muster A hergestellt im Alfaaggregat, Muster NS bereitet im ununterbrochen arbeitenden Schlagapparat und Muster M erzeugt im üblichen Walzenbutterbereiter. Der Geh. von A, NS u. M an fettfreier Trockensubstanz im Butterplasma betrug 10,0 (%); 9,8; 7,7 (ungewaschen) u. 6,5 (gewaschen) u. an Luft 0,47 cm<sup>3</sup>/mg. 8,75; 2,1 (ungewaschen) u. 1,4 (gewaschen). Die Haltbarkeit nimmt von A über NS nach M ab. A u. NS zeigen zusammenhängende wss. Phase, A durch kleinste Kapillaren, die ein Wachsen der Bakterien unterbinden, während die größeren Kapillaren von NS dies ermöglichen. Bei A erscheint langsam wachsender Schimmel nach 63—77 Tagen, bei NS schnell wachsender nach 3—51 Tagen (Lagertemp. 7°). M nimmt in der Schimmelbildg. eine Mittelstellung ein. Der Säuregeh. in Butter, Fett u. Butterplasma erhöhte sich bei M von 3—7 auf 15°, bei A u. NS von 1—2 auf 2—7°, im Fett langsamer als in der Butter. Die erhaltenen Ergebnisse empfehlen für die Butterabtrennung aus Sahne mittels ununterbrochen arbeitender Butterbereiter einen aufeinander folgenden Phasenwechsel. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 9. 11—15. Sept. 1948. Allunions-Wiss. Forschungsinst. der Milchind.) FÖRSTER. 7758

Keller, *Über das Auftreten von Butterfehlern*. Statist. Feststellung des jahreszeitlichen Einfl. auf das Auftreten der 22 wichtigsten Butterfehler. Auf einige Ursachen solcher Fehler wird hingewiesen; Ratschläge zur Verhütung werden genannt. (Molkerei-Ztg. 2. 63—64. 28/2. 1948. Milchwirtschaftliche Lehr- u. Untersuchungsanstalt der Landwirtschaftskammer Oldenburg.) HÄBEL. 7758

Kurt Neitzert, *Anwendungsmöglichkeiten der Warburg-Apparatur in der Getreidechemie*. Es besteht Aussicht, daß die von WARBURG für mikrogasanalyt. Unterss. des Stoffwechsels in Geweben konstruierte App. mit gutem Erfolg für wissenschaftliche Unterss. der Getreidechemie eingesetzt werden kann, bes. zur Messung des Gashaltungsvermögens, des proteolyt. Abbaues, des Ranziditätsgrades u. der diastat. Kraft. (Getreide, Mehl Brot 2. 143. Sept. 1948.) THOMAS. 7796

P. Pelshenke, *18 Jahre Schrotgärmethode, eine Schnellmethode zur Bestimmung der Kleberqualität bei Weizen*. Die Schrotgärmeth. ist ein biolog. Verf. zur ersatzweisen Feststellung der Backfähigkeit sehr kleiner Weizenproben, das für die Züchtung u. zur techn. Beurteilung der Backfähigkeit Bedeutung erlangt hat. Vf. behandelt an Hand einer ausführlichen Schriftumsübersicht die in den letzten 18 Jahren erschienene Literatur zur Schrotgärmeth. unter folgenden Gesichtspunkten: Einfl. method. Faktoren (Probenahme, Besatz, Feuchtigkeit, Feinheitsgrad, Teigbereitung einschl. W.- u. Hefezusatz, Kneten u. Temp.); Auswertung unter extremen Bedingungen; Faktoren, die sich testzahlerhöhend bzw. -erniedrigend auswirken. Nach Aufzählung der verschied. Anwendungsgebiete der Meth. erfolgt eine kurze krit. Auseinandersetzung mit den Gegnern der Methode. (Getreide, Brot Mehl 2. 119—27. Aug. 1948. Detmold, Reichsanst. f. Getreideverarbgt.) THOMAS. 7796

L. Acker, *Zur Zuckerbestimmung in Hefegebäcken*. In Hefegebäcken wird zugesetzte Saccharose vollständig invertiert. Dieser Prozeß spielt sich bereits im Teig vor dem Backen ab. Verantwortlich hierfür ist die Invertase der Hefe. Für die Berechnung des Saccharosegeh. in Hefegebäcken sind daher die Red.-Werte nach Inversion zu verwenden. Würden gleichzeitig Füllmassen, Cremes u. dgl. mitverbacken, ist eine Fructosebest. (Red. mit Osrscher Lsg.) erforderlich. Bei dunkleren Mehlen kann der Gärvverlust unberücksichtigt bleiben (Neubldg. durch Mehlenzyme), bei hellen Mehlen empfiehlt es sich, 1—2% in Rechnung zu stellen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 192—94. Sept. 1948. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für Lebensmittelchemie.) THOMAS. 7800

Paul Loch, *Schnellverfahren zur Ermittlung des Extrakt- bzw. des Wassergehalts bei der Herstellung von Marmeladen*. Die Arbeitsweise dieses Verf. beruht darauf, daß ein Schwimmkörper gerade dann in einer Fl. schwebt, wenn beide gleiche D. haben. Vf. beschreibt ferner die Herst. u. Eichung eines Schwimmkörpers u. die Anwendungsmöglichkeit dieser Meth. in der Lebensmittelindustrie. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 142 bis 143. Juli 1948. Potsdam-Rehbrücke, Inst. f. Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.) ROTHE. 7814

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

Hans Paul Kaufmann und Martin Keller, *Über das Vorkommen von Parinarensäure und Essigsäure in den Samenölen der Balsaminaceen*. Es wird gezeigt, daß die erstmals aus der ostasiat. *Rosaceae Parinarium laurinum* dargestellte Parinarensäure (Oktadeka-

tetraen-(9.11.13.15)-carbonsäure-(1) sich auch in den Samenfetten verschied. Balsaminaceen-Arten findet; im besonderen wird das Fett von *Impatiens Roylei* Walpers untersucht. Über Gewinnung des Öles (im Samen zu rund 50% enthalten; SZ. 0,5, VZ. 245, He-Z 84,4, HJZ. 245,  $n_D^{20}$  1,5300), Isolierung u. Identifizierung der Parinarsäure (NZ. 202, HJZ. 366,7) siehe Original; die Parinarsäure tritt in einer  $\alpha$ -Form auf (F. 83 bis 84°) u. in einer bei spurenweiser Ggw. von J unter Belichtung (Sonne, UV-Licht) entstehenden  $\beta$ -Form (F. 94—96°), vielleicht auch in einer  $\gamma$ -Form. Das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Parinarsäure wie auch die freie Säure sind höchst luftempfindlich; es erfolgt Polymerisation, eventuell Verglimmung oder sogar Selbstentzündung u. Verpuffung. Ansonstigen Fettsäuren sind anwesend Palmitin- u. Stearinsäure (zusammen 6,4%), Öl-, Linol- u. Linolensäure sowie Essigsäure (ca. 10%). Es wird ein Acetodiparinin aus dem Öl isoliert. In untersuchten 8 weiteren *Impatiens*-Arten sind regelmäßig Parinar- u. Essigsäure enthalten. Die Folgerungen, die sich aus dem natürlichen Auftreten von Polyensäuren ergeben, werden in analyt. u. biolog. Betrachtungsweise diskutiert; Hinweis auf die Rolle der „essentiellen“ Fettsäuren. Der hohe Hektarertrag u. der hohe Fettgeh. der Balsaminaceen-Samen bieten günstige Aussichten für Ölsaatenanbau, dem aber die Eig. der Springfrucht entgegensteht. Die Öle sind technolog. u. ernährungsmäßig verwendbar. (Chem. Ber. 81. 152—58. März 1948, ausg. 12/7. 1948. Münster i. W., Univ., Inst. für Pharmazie u. chem. Technol.) TÄUFEL. 7894

Hans Paul Kaufmann, *Zur Biologie der Fette*. 1. Mitt. *Konjugiert-ungesättigte Fettsäuren in Naturfetten*. (Vgl. vorst. Ref.) Entgegen der bisherigen Annahme, daß konjugiert-ungesätt. Fettsäuren nur in wenigen natürlichen Fetten (im Holzöl die Elaeostearinsäure, im Oiticicaöl die Licansäure, im Öl von *Parinarium laurinum* die Parinarsäure) vorkommen, wird mit Hilfe der spektrophotometr. Analyse unter Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen (Ausschluß von Luft) nachgewiesen, daß zahlreiche Naturfette in ihren Glyceriden solche Vertreter als Dien-, Trien- u. Tetraensäuren noch unbekannter Struktur enthalten. Bei tier. Fetten (Rind, Kalb, Pferd, Schwein, Hammel, Reb, Hund, Huhn, Meerschweinchen) treten sie in Mengen von einigen Prozenten bis herab zu Bruchteilen von 1% auf. Bei pflanzlichen Fetten, bes. bei Pflanzen mit hohem W.-Bedarf, sind die Mengen demgegenüber erhöht; z. B. bei Irisarten 3,5% Dien- u. bis zu 10% Triensäuren, bei *Nymphaea alba* 5% Dien-, 0,8% Trien- u. 1,5% Tetraensäuren. Das offensichtlich allg. verbreitete natürliche Vork. der konjugiert-ungesätt. Fettsäuren, die sehr reaktionsbereit sind, wird im Hinblick auf Fettautoxydation, Fettpolymerisation u. Biologie der Fette diskutiert. Die Vergesellschaftung solcher Polyensäuren mit Essigsäure (in Balsaminaceenfetten erwiesen) ermöglicht wertvolle Rückschlüsse auf die wechselseitigen Beziehungen zwischen Fett- u. Kohlenhydratstoffwechsel. Im besonderen Fall des in Südumatra beheimateten Wurmes *Lycastis ranauensis* Feuerborn verläuft nach den angestellten Verss. die Umwandlung von Kohlenhydrat in Fett über die Phosphatide als Zwischenglied. (Chem. Ber. 81. 159—63. März 1948, ausg. 12/7. 1948.) TÄUFEL. 7894

Bernard Latteur, *Die industriellen Anwendungen der Monoglyceride*. Von den beiden tautomeren Formen der 1853 entdeckten Monoglyceride ist die  $\alpha$ -Form die beständigere. Von den näher beschriebenen physikal. Konstanten u. Eigg. ist bes. die Oberflächaktivität für die techn. Anwendung von Bedeutung. Es werden die verschied. Bildungsweisen u. Herst.-Verff. beschrieben. Techn. Anwendung finden die Stoffe als Emulgiermittel sowohl für W.-in-Öl- als auch für Öl-in-W.-Emulsionen, als Zusatz zu Anstrichmitteln, zur Herst. künstl. Reinigungsmittel, als Zusatz zu fetten Ölen für die Ernährung, in der Schokoladenindustrie in mit Phosphatiden veresterter Form, in anderen Veresterungen (Kieselsäure, Salicylsäure usw.) in der Pharmazie u. als Weichmacher für Cellulosederivv. an Stelle von Campher. (Oléagineux 3. 297—304. Juni/Juli 1948.) OVERBECK. 7908

C. Lüdde, *Die Untersuchung von Bohnerwachs und Schuhcreme*. Für den Glanzeffekt einer Wachware ist der Geh. an Hartwachsen (Carnaubawachs, IG-Wachse, Montanwachs) verantwortlich. Vf. belegt aus seiner Praxis, daß hoher F., E. u. VZ. auf gute Eigg. der Ware hindeuten u. entsprechend niedrige Konstanten das Überwiegen von Paraffin u. Ozokerit u. damit schlechte Qualität beweisen. Die Eigg. der Lösungsm. Terpentinöl, Kienöl u. Testbenzin werden beschrieben. Es wird ein systemat. Untersuchungsgang mit folgenden, an u. für sich bekannten Einzelbestimmungen vorgeschlagen: 1. Quantitative Best. der Lösungsm. u. Wachse, 2. Best. der Eigg. (F., E. u. VZ.) der Wachse 3. Best. der Eigg. der Lösungsmittel. Vf. veranschaulicht vorst. Vorschriften durch Unters.-Ergebnisse einiger Bohnerwache u. Schuhcremes. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 288—89. 24/11.; 312. 8/12.; 331—32. 22/12. 1948.) SEIFERT. 7926

Merlin H. Peterson und Marvin J. Johnson, *Die Bestimmung von Fettsäuren mittlerer Kettenlänge durch differenzierende Chromatographie*. Anknüpfend an die bisherigen Verff. wird eingehend eine Arbeitsweise entwickelt, die über die Möglichkeit der Trennung niedermol. Fettsäuren hinaus eine differenzierende, chromatograph. Verteilung von Fettsäuren mittlerer Kettenlänge (bis C<sub>10</sub>) in makro- u. mikroanalyt. Ausführung vorwirklicht. Filtermaterial Celite 545, eine grobe Spezialdiatomcererde; nichtmobile Phase; W. bzw. wss. Schwefelsäure bestimmter Konz.; mobile Phase zur Entw. der Säule u. zum differenzierten Durchgang der einzelnen Fettsäuren, die titrimetrisch erfaßt werden; verschied. organ. Lösungsmm. (thiophenfreies Bzl. allein oder in Mischung mit dem Speziallösungsm. Skellysolve B, Mischung von Butanol u. Chlf.). Durch Ermittlung der Verteilungskoeffizienten der Fettsäuren zwischen den Lösungsmitteln wird das Verf. wissenschaftlich begründet u. seine Brauchbarkeit an bekannten Gemischen von Säuren erwiesen. Anwendung der Arbeitsweise auf biolog. Material (Butterfett, Fett aus Cheddarkäse) u. Beschreibung der Vorbehandlung der Untersuchungssubstanz. Fettsäuren, in bekannter Mischung bzw. in bekannter Menge dem Butterfett zugesetzt, werden mit einem maximalen Fehler von 8% wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 174. 775—89. Juli 1948. Madison, Univ. of Wis., Dep. of Biochemistry, Coll. of Agriculture.) TÄFEL. 7936

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Herstellung absorbierender Massen* in Form eines Blocks aus Teilchen mit submikroskop. Größe, die durch ein wasserundurchlässiges Bindemittel vereinigt sind. Ein Material, das zuvor aktiviert würde oder durch eine auf die Vereinigung folgende Einw. absorbierend werden kann, wird mit Na-Silicat u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden. Das Material soll partiell, aber nicht total entwässert sein u. kann z. B. aus Aktiverde, Bauxit, Aktivkohle, Silicagel bestehen. Der Geh. an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soll weder zu groß noch zu klein sein u. wird zuvor analyt. ermittelt. Während der Fertigung wird noch FeO zugesetzt. — Z. B. wird graue Floridacerde zerkleinert, bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. von ca. 1½% auf 1000—1100° erhitzt. Dann mischt man 21 kg der Erde, deren Feuchtigkeit inzwischen wieder auf ca. 3% gestiegen ist, mit 1,875 kg FeO u. 1 kg wasserfreiem Na-Silicat (SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O = 2:1), gibt pro 1 kg Mischung 0,625 kg einer Na-Silicatlg. (36% SiO<sub>2</sub>, 18% Na<sub>2</sub>O; Konz.: 59,1° Bé.) zu u. erhält eine viscose, zu Blöcken formbare Masse. Ein Teil von FeO läßt sich durch ZnO oder andere, mit Na-Silicat reagierende Metalloxyde ersetzen. Die Blöcke werden ca. 1¾ Stdn. auf 800—900° erhitzt. — *Füllriermaterial, bes. für Öle*. (F. P. 941 035 vom 15/1. 1947, ausg. 30/12. 1948. A. Prior. 19/11. 1940.) DONLE. 7875

Texaco Development Corp., New York, übert. von: William P. Gee, Plainfield, N. J., V. St. A., *Fraktionierte Trennung von Fettsubstanzen von verschiedenem Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt aus fellen Ölen* pflanzlichen oder tier. Ursprungs, z. B. Spermöl oder Sojaöl, durch Lösen in einem Gemisch eines polaren u. nicht polaren Lösungsm., gegebenenfalls unter Erwärmen, dann durch Abkühlenlassen u. Abtrennung des ausgeschiedenen festen Anteils von dem fl. Prod. unter Verwendung eines Vakuum-Trommelfilters. Als polares Lösungsm. ist Aceton, Methyläthylketon, Bzl., Di- u. Trichloräthylen u. Nitroäthan genannt. Nicht polare Lösungsmm. sind niedrigsd. Petroleum-KW-stoffe, z. B. Propan, Butan u. Pentan. — Nach diesem Verf. werden bes. die freien Fettsäuren von den Glyceriden u. Estern getrennt, z. B. die gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren mit 12—18 C-Atomen von den Glyceriden u. Wachsestern, z. B. vom Palmitinsäurecetylesther. — *Zeichnung*. (A. P. 2 450 235 vom 5/4. 1947, ausg. 28/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 7895

Procter & Gamble Co., Cincinnati, O., übert. von: Eddy W. Eekey, Wyoming, O., V. St. A., *Umestern von Triglyceriden*. Öle, deren Triglyceride aus verschied. Fettsäuren aufgebaut sind, deren Stellung im Mol. die Löslichkeit beeinflussen, werden bis zur beginnenden Kristallisation abgekühlt u. danach in Ggw. eines Katalysators umgestert, der bei Temp. wirksam ist, bei denen diese Kristalle erhalten bleiben. — 300 (Gew.-Teile) trockenes, gereinigtes u. gebleichtes *Baumwollsamensöl* (JZ. 112,9) werden 5 Tage, etwas länger als zum Ansatz der Kristallisation erforderlich, in einem geschlossenen Behälter bei 4,5° stehen gelassen, u. danach bei gleicher Temp. weitere 3 Tage nach Zusatz von 0,6% Na-Methylat (suspendiert in Xylol) leicht gerührt. Nach Inaktivieren des Katalysators durch Zusatz von etwas Eisessig, wird das Umesterungsprod. geschmolzen, gewaschen, getrocknet u. der fraktionierten Kristallisation aus einem Aceton-A.-Gemisch unterworfen. Die bei 21° auskrist. Fraktion (0,9% des Öls) schmilzt bei 59°, bei 0° krist. 20% des Öls, F. 43,3°; JZ. 58,9. (A. P. 2 442 535 vom 26/3. 1946, ausg. 1/6. 1948.) GANZLIN. 7895

## XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

N. I. Truchow, *Kochung und Regeneration in den Sulfitcellulosefabriken Sachalins*. Beschreibung der nach Vf. recht veralteten *Zellstoffanlagen* Sachalins, die trotz ihrer einheitlichen Ausrüstung bei der Verarbeitung von Rot- u. Weißtanne doch ganz verschieden ausgenutzt werden. Auffallend ist die gute Regeneration der Kochfl., die in einzelnen Fällen bis zu 60% geht. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 6. 24—29. Nov./Dez. 1948.) ULMANN. 7962

—, *Die Herstellung von Holz Zellstoff mit Magnesia*. U.S.A. führt ein cyclisches Rückgewinnungsverfahren ein. Es werden kurze Hinweise hinsichtlich der Rückgewinnung von SO<sub>2</sub> beim Sulfitverf. mittels MgO im Kreislaufverf. gegeben. Die Sulfitablauge enthält etwa 12—14% Feststoffe. Nach Eindicken der Lauge auf 50—55% wird diese mit MgO neutralisiert, um SO<sub>2</sub>-Verluste beim Eindampfen im Kaskaden-Verdampfer zu vermeiden. Die konz. Abfallauge wird in zweckentsprechender Weise in Kesselanlagen verbrannt u. die Verbrennungsenergie in elektr. Energie übergeführt. Das in den Verbrennungsgasen suspendierte MgO wird niedergeschlagen, gesammelt u. in den Kreislauf zurückgeführt. Das SO<sub>2</sub> gelangt mit den Rauchgasen in eine Absorptionsanlage, wo die Trennung des SO<sub>2</sub> von den Rauchgasen durch Auswaschung erfolgt. — 2 Abbildungen. (Chem. Age 59. 724—25. 27/11. 1948.) P. ECKERT. 7962

Emil Heuser, William Shockley, Alberta Adams und Eleanor A. Grunwald, *Acetylierung von Cellulose in Phosphorsäurelösung*. Um eine gleichmäßige Verteilung der Acetylgruppen am Cellulosemol. bei der partiellen Acetylierung von Baumwoll-Linters u. Hydrocellulosen zu erreichen, wurde die Acetylierung der in Phosphorsäure (I) gelösten Cellulose (II) mit Essigsäureanhydrid durchgeführt. Gereinigte Baumwoll-Linters (DP 1600) u. aus diesen durch Kochen mit 0,25nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellte Hydrocellulosen verschied. Polymerisationsgrades (DP 120—500) wurden in 100% ig. I gelöst (Dauer 45—70 Min.), wobei die Temp. 10—15° über Raumtemp. stieg. Die klaren, viscosen Lsgg. (2,5% II) wurden portionsweise mit Essigsäureanhydrid (16 g Essigsäureanhydrid auf 1 g II) versetzt, so daß Endtemp. zwischen 41° u. 67° erhalten wurden. Die Gesamtdauer der Acetylierung betrug bei den verschied. Ansätzen 30—255 Minuten. Die Lsgg. wurden mit Äther gefällt u. die gelatinös anfallenden Celluloseacetate mit heißem W. gewaschen. Die so isolierten faserförmigen oder pulverigen Substanzen wurden durch wiederholtes Waschen mit W. säurefrei erhalten. Die Verss. ergaben, daß zur Herst. von Celluloseacetaten hohen Polymerisationsgrades die Lösungstemp. 25° u. die Acetylierungstemp. 45° nicht übersteigen darf. Unter diesen Bedingungen wurden aus Baumwoll-Linters u. einer Hydrocellulose (DP 1200) Celluloseacetate mit Acetylgeh. von 36—38% u. DP von 530—340 erhalten. Aus Hydrocellulosen mit niedrigem DP (170—500) wurden unter denselben Bedingungen höher acetylierte Prodd. (Acetylgeh. 40—42%) hergestellt. Durch Acetylierung mit einer größeren Menge Essigsäureanhydrid (42 g auf 1 g Cellulose) u. bei höherer Temp. (71—78°) wurden aus Baumwoll-Linters in 10—15 Min. Acetate mit Acetylgeh. von 44,3—44,8% erhalten. Bei Verwendung von 86% ig. I als Lösungsm. wurden unter vergleichbaren Bedingungen nur niedrig acetylierte Prodd. hergestellt. Eisessig als Acetylierungsmittel ergab Celluloseacetate mit maximal 26,8% Acetyl. Die erhaltenen Celluloseacetate waren leicht lösl. in Chloroform. Die partiell acetylierten II mit Acetylgeh. zwischen 35,8 u. 41,5% (entspr. 50—58% gebundener Essigsäure) waren unlösl. oder nur teilweise lösl. in Aceton. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß auch bei der partiellen Acetylierung in Lsg. keine gleichmäßige Verteilung der Acetylgruppen am Cellulosemol. erreicht wird. (Ind. Engng. Chem. 40. 1500—06. Aug. 1948. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chemistry.) SCHNELL. 7970

J. Bursztyń, *Die Naßfestigkeit von Papier*. Zur Verbesserung der Naßfestigkeit wurden 4 Papiersorten (Kraft-, gebleichtes Kraft-, Sulfit- u. gebleichtes Sulfit-Papier) unter Zusatz wechselnder Mengen (0—4%) Harnstoff-Harz (I) u. Melamin-CH<sub>2</sub>O-Harz (II) hergestellt. Die Abhängigkeit der Naßfestigkeit von der zugesetzten Harzmenge wird untersucht. Von den mit 4% Harzzusatz hergestellten Papieren werden nach Anfärben farbige Mikrophotogramme hergestellt. Durch den Harzzusatz wird in allen Fällen die Naßfestigkeit verbessert, wobei bei gleichen Zusätzen II für alle Papierarten wirksamer ist als I. Auf Grund der Mikrophotogramme wird dies auf die gleichmäßige Verteilung des II in kleinen Partikeln auf der Faser zurückgeführt. (Brit. Plast. 20. 299—304. Juli 1948, Aero Res. Ltd.) SCHNELL. 7984

Hassan Ibrahim Badawi, Kairo, Ägypten, *Herstellung hochwertiger Cellulose*. Zerkleinertes Pflanzenmaterial, bes. Papyruspflanzen, wird in einer Lauge, die 1—5% Alkalimetall enthält, allmählich auf eine zwischen 100 u. 175° liegende Temp. erhitzt,



1—6 Stdn. bei dieser Temp. belassen u. hierauf allmählich abgekühlt. Die verwendete Lauge kann Alkalihydroxyd, -sulfid, -sulfit oder -carbonat enthalten. Zur Herst. von Papierzellstoff mit einem „Mahlgrad“ von 25—30° SR ist keine bes. Vermahlung erforderlich; für Papierzellstoff von 60—70° SR wird das Material 10 Min., zur Herst. von fettem Papier u. Pergamentpapier 20—30 Min. vermahlen. (Schwz. P. 251 654 vom 24/1. 1945, ausg. 1/9. 1948.) E. PETERSEN. 7957

Lambiotte & Cie. (S. P. R. L.) und Georges Frank, Belgien, *Herstellung und Verarbeitung von Lösungen hoch veresterter Cellulose*, in denen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u./oder andere Chlor-KW-stoffe als Hauptlösungsm. dienen, dad. gek., daß die Lsgg. außerdem als Hilfslösungsm. Oxyverb. enthalten, die einer konz. Dispersion hochveresterter Cellulose (0,36 — oder weniger — unveresterterter OH-Gruppen pro  $\text{C}_6$ -Einheit) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u./oder anderen Chlor-KW-stoffen zugesetzt, in kleinen Mengen den Lösungszustand verbessern u. in großen Mengen außerstande sind, eine Gelatinisierung der Lsg. hervorzurufen. Zum Unterschied von den bisher einzig als Hilfslösungsm. gebräuchlichen niedrigen aliphat. Alkoholen eignen sich hierfür solche Oxyverb., die außer der OH-Gruppe noch andere, im erwähnten Sinne wirkende Gruppen oder Atome, z. B. Halogen, Carboxyl-, Keton-, Aldehyd-, Phenylgruppen, ringförmig gebundene O-Atome, C=C-Doppelbindungen, enthalten u. gegebenenfalls in tautomeren Formen auftreten. Genannt sind u. a.: Glykol-, Glycerinchlorhydrin, Glykolsäure-, Milchsäuremethylester (I), Glykolmonoameisensäureester, Acetol, Glykolaldehyd, Phenol, Epihydrin, Monooxy-, Dioxymethyl-dioxan,  $\beta$ -Oxybutyrolacton, Glycerinformat, Ketal aus Aceton u. Glycerin, Äthylenglykol- $\beta$ -oxyacetal, Erythritmonoketal, Acetylaceton, Pentan-2,4-dion. — Z. B. worden 100 (Gew.-Teile) Celluloseacetat (60,7% Essigsäure) mit 450  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer zähen, teilweise noch krümeligen Paste angeeignet. Vermischung mit 65 I führt zu einer klaren, homogenen Lösung. — Aus den Lsgg. hergestellte Fasern, Folien usw. zeigen bessere Eigg. (Dehnbarkeit, Feinheit, hohe dynamometr. Festigkeit). (F. P. 938 929 vom 26/12. 1946, ausg. 28/10. 1948. Belg. Prior. 25/8. 1945.) DONLE. 7971

Aktiebolaget Defibrator, Stockholm, Schweden, (Erfinder: H. O. V. Bergström, K. G. Trobeck und J. Larssen), *Mahlen von Faserstoff enthaltenden Massen*. Man mahlt Holzschliff in einer Mühle unter Dampfzusatz, wobei die Mühle eine feststehende Scheibe u. eine rotierende Scheibe enthält u. ein successives Mahlen erfolgt. Hinter der Mühle werden Faserstoffmasse u. Dampf in einem Cyclon getrennt u. der Dampf in die Mühle zurückgeleitet. Der Überschußdampf wird aus dem Kreislauf abgetrennt u. unter Gewinnung von Terpentinöl kondensiert, das vom Kondenswasser getrennt wird. (Schwed. P. 123 232 vom 15/3. 1941, ausg. 9/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7977

Buffalo Electro-Chemical Co., Inc., Buffalo, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Papierstoff*. Das Material für die Papierherst. wird zunächst mit  $\text{Cl}_2$  u. anschließend mit der alkal. Lsg. eines Peroxyds, z. B. mit der alkal. Lsg. von 0,25—10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bezogen auf den trockenen Zellstoff, gebleicht. Die Chlorbleiche wird mit 0,25—1,75%  $\text{Cl}_2$ , bezogen auf den trockenen Zellstoff u. bei  $\text{pH}$  3,5—9 vorgenommen. (Schwz. P. 251 133 vom 7/12. 1945, ausg. 2/8. 1948. A. Prior. 10/1. 1945.) E. PETERSEN. 7979

Buffalo Electro-Chemical Co., Inc., Buffalo, V. St. A., *Bleichen von Papierstoff*. Der Papierstoff wird mit der alkal. Lsg. eines Peroxyds gebleicht, nachdem er mit einer in W. lösl. Säure, z. B. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei einem  $\text{pH}$ -Wert von ca. 3 behandelt wurde. (Schwz. P. 251 134 vom 7/12. 1945; ausg. 2/8. 1948. A. Prior. 5/2. 1945.) E. PETERSEN. 7979

Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis., V. St. A., (Erfinder: B. W. Rowland und N. A. Kjelson), *Papier*. Man mischt der Papiermasse als Leimungsmittel ca. 0,75—2% Prodd. zu, die Mannan (I) u. Galaktan (II) in dem Verhältnis enthalten, wie sie in Samen von Guar-Pflanzen (Cyamopsis tetragonoloba) auftreten, die in Indien vorkommen (ca. 58 I: 38 II). (Schwed. P. 123 533 vom 24/5. 1945, ausg. 7/12. 1948.) J. SCHMIDT. 7979

C. A. Österberg, Örebro, Schweden, *Fettdichtmachen von Behältern aus Papier*. Man imprägniert die Behälter mit einem Gemisch aus 10—20% Melamin, 0,5—1% Formalin, 20—30% Pflanzenleim (Gluten) u. Rest Wasser. Die Prodd. werden anschließend im Ofen 45—80 Min. bei 80—120° nachgehärtet. (Schwed. P. 123 000 vom 2/11. 1946, ausg. 12/10. 1948.) J. SCHMIDT. 7987

### XVIIIb. Textilfasern.

Charles J. Geyer jr., C. H. Reichardt und George Halsey, *Eine Theorie handelsüblicher Garnprüfung*. Wiedergabe der C. 1949. I. 1063 referierten Arbeit. (J. appl. Physics 19. 464—72. Mai 1948. Front Royal, Va., Am. Viscose Corp., u. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) WALTER SCHULZE. 8096

Jerome Goldenson und Samuel Sass, *Bestimmung von Diphenylcarbonat*. Vff. beschreiben 3 verschied. Methoden zur Best. des als *Milicid* u. *Larvacid* in der Textilindustrie verwandten Diphenylcarbonats (I). 1. Absorptionsmessungen, die in Lsgg. von I in 95%ig. A. mit einem BECKMANN-Quarz-Spektrophotometer ausgeführt werden. Die Absorptionsmaxima für Konz. von 0,01, 0,10 u. 0,80 mg/cm<sup>3</sup> werden zwischen 210 u. 220  $\mu$  u. für Konz. von 0,05—0,8 g/100 cm<sup>3</sup> bei 256  $\mu$  gefunden. Man erhält eine größere Empfindlichkeit, wenn man I in Phenol überführt u. dessen UV-Absorption mißt. Absorptionsmaximum von Phenol in 95%ig. A. bei 274  $\mu$ . 2. Bromierung des durch alkal. Zers. von I entstandenen Phenols u. jodometr. Best. des Tribromphenols. 3. Rk. des Phenols mit 2,6-Dibromchinonchlorimid u. colorimetr. Best. der entstandenen blauen Indophenolfarbe im photoelektr. KLETT-SUMMERSON-Colorimeter-Modell 900—3 mit dem Braunfilter Nr. 59 (maximale Durchlässigkeit bei 565—630  $\mu$ ). (Analytic Chem. 20. 730—32. Aug. 1948. Army Chem. Center, Md., Chem. Corps, Techn. Command.) FRETZDORFF. 8096

Henri Bachmann, (Erfinder: Paul Viro), Frankreich, *Vereinigung mehrerer Folien verschiedener Zusammensetzung*. Will man z. B. eine Vinylharzfolie mit einer Gewebbahn verbinden, so versieht man die Bahn in der Nähe ihres Randes u. in regelmäßigen Abständen mit Löchern, legt sie auf die Folie, legt auf die Bahn ein Band aus Vinylharz u. stellt die Vereinigung durch Verschmelzen des Vinylpolymerisats durch die Bahn hindurch her. Bei Folien anderer Zus. können Vulkanisation, Hitzehärtung u. dgl. angewendet werden. — Zeichnungen. (F. P. 940 397 vom 7/2. 1947, ausg. 10/12. 1948.) DONLE. 8037

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Robert William Upson, Wilmington, Del., V. St. A., *Fäden und Filme aus regenerierter, reduzierter Wolle*. Fortlaufende Fäden aus im wesentlichen sauer koagulierter, gehärteter Wollfaser werden hergestellt, durch Fällen einer wss. alkal. Lsg. eines wasserlös. Salzes aus einer polymeren Carbonsäure u. red. Wolle. Z. B. werden 250 (Teile) red. Wollfaser, die man durch Reduzieren von 260 Wollfaser mittels 75 l-Thiosorbit (1,5%ig.) in 2300 W. u. 2370 NaOH (0,1 n) erhält, in 3900 W., das 376 wss. NaOH (29,3%ig.) enthält, suspendiert u. 16 Stdn. lang gerührt. Die filtrierte Lsg. wird in 6000 W., das 150 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, ausgefällt. Die völlige Red. erfolgt durch weitere Behandlung mit 10%ig. wss. Thioglykolsäure bei einem p<sub>H</sub>-Wert von 5,5. Bei diesem p<sub>H</sub>-Wert werden 470 regenerierte Wolle in 1570 sauerstofffreiem W., das 110 wss. hydrolysiertes Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres (25%ig.) enthält, suspendiert u. durch Zusatz von 65 wss. NaOH (26%ig.) aufgelöst. Die Lsg. wird filtriert, entgast u. in Ggw. von Stickstoff durch Düsen versponnen u. in einer wss. NaCl, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Formaldehyd enthaltenden Lsg. gehärtet. Die so erhaltenen Fasern besitzen Trocken- u. Naßähigkeiten von 0,6 bzw. 0,25 g Denier. (A. P. 2 436 156 vom 19/8. 1943, ausg. 17/2. 1948.) KISTENMACHER. 8061

Celanese Corp. of America, übert. von: Henry Dreyfus, London, England, *Vorrichtung und Verfahren zum Verpressen schmelzbarer organischer Verbindungen*. Faserbildende Verb., wie Suprapolyamide, Polyvinyle, Cellulosederivv. werden durch eine Heizfl. geführt, die auf die Schmelztemp. der entsprechenden Verb. erhitzt ist. Die Heizfl. ist gegenüber der Verb. inakt. u. von niedrigerer D. als diese. Über der Heizfl. befindet sich unter schwachem Druck eine inakt. Atmosphäre, z. B. aus Stickstoff. Sind Temp. von 200—300° erforderlich u. besitzt die verwendete Verb. eine etwas höhere D., so können 1-Oktadecylalkohol oder andere mindestens 12 C-Atome im Mol. enthaltende aliph. Alkohole verwendet werden, ebenso wie aliph. KW-Stoffe von 30—40 C-Atomen im Mol., wie Paraffin, oder deren Gemische. Beim Einbringen in die Heizfl. wird die Verb. oder ihr noch fester Bestandteil unter der Oberfläche der Fl. durch ein Gitter zurückgehalten, bis sie geschmolzen ist. Die am Boden des Gefäßes sich ansammelnde geschmolzene Verb. wird mittels einer ununterbrochen arbeitenden Pumpe unmittelbar in das Spinbad gepreßt. Bauliche Einzelheiten der Vorr. sind beschrieben. (A. P. 2 437 685 vom 15/2. 1944, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 4/1. 1943.) KISTENMACHER. 8071

Celanese Corp. of America, übert. von: Robert Wighton Moncrieff, Spondon bei Derby, England, *Vorrichtung und Verfahren zum Verpressen von geschmolzenen organischen Verbindungen*. Um Zers. oder andere nachteilige Wrkgg. auf organ. faserbildende Verb., die zum Verspinnen oder Auspressen erhitzt werden müssen, zu verhindern, wird die feste Verb. durch eine inakt. Heizfl. hindurchgeführt. Diese hat eine größere D. als die faserbildende Verb., die bei Erreichung einer genügend hohen Temp. schm. u. in der Fl., die aus geschmolzenen Metallen, z. B. aus gleichen Teilen Zinn u. Blei (F. 150°) besteht, aufsteigt. Die an der Oberfläche des Heizmittels sich in einer Lache ansammelnde geschmolzene Verb., wie lineare Suprapolyamide, Polyvinylverb., Cellulose-

deriv., werden zum Verspinnen oder Verpressen mittels einer Pumpe abgezogen. Die Beschickung des Heizbades wird durch einen elektr. Kontakt geregelt, der auf das Steigen u. Fallen des Spiegels der geschmolzenen Verb. anspricht. (A. P. 2 437 703 vom 25/1. 1944, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 4/1. 1943.) KISTENMACHER. 8071

Celanese Corp. of America, übert. von: Robert Wighton Moncrieff und William Pool, Spondon bei Derby, England, *Vorrichtung und Verfahren zum Verpressen von geschmolzenem organischem Fasermaterial*. Um ein Entweichen des Stickstoffs u. Wärmeverluste beim Nachfüllen mit festem Spinnmaterial zu vermeiden, wird die Beschickung mittels beweglicher Kammern vorgenommen, die beim Füllen mit der Außenluft in Verb. stehen, während sie zum Schmelzgefäß abgeschlossen bleiben u. bei der Beschickung des Schmelzgefäßes von der Außenluft abgeschlossen sind. (A. P. 2 437 704 vom 6/12. 1944, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 24/11. 1943.) KISTENMACHER. 8071

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: John Richard Lewis, David McCreath, Reginald John William Reynolds, Blackley, Manchester, England, *Elastische Nylon-erzeugnisse*. Die elast. Eigg. von ungestreckten linearen Polyamidfasern werden verbessert, wenn man sie zuerst mit Dämpfen von Formaldehyd u. einem niedrigermol. Alkohol (I), wie Methylalkohol, in Ggw. eines sauren Katalysators (II), wie wasserfreier Oxalsäure, behandelt u. dann bis fast zum Zerreißpunkt streckt. I ist: A., usw., Ricinusöl, Cyclohexanol, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyläther, Benzylalkohol. II ist: Säuren oder saure Salze, wie  $H_3PO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4$ , Maleinsäure, Glykolsäure, Milch-, Citronensäure in geeigneten Lösungsmitteln. Die Behandlung wird 5–60 Min. (vorzugsweise 10–30 Min.) lang bei 80–150° (vorzugsweise bei 100–120°) durchgeführt. Z. B. wird ungestrecktes Garn aus Polyhexamethylen-Adipinsäureamid (DENIER 245) in die wss. Lsg. eines Säurekatalysators 15 Min. lang bei 50° eingetaucht u. dann ausgedrückt u. durch Erhitzen an der Luft bei 120° getrocknet. Das heiße Garn wird mit Formaldehyd u. Methylalkoholdampf behandelt u. danach mit verd. Alkali u. W. ausgewaschen. Die Elastizität — gemessen in Ausdrücken der reversiblen Dehnung in Prozenten — kann um etwa das 16fache erhöht werden. — Tabellen. (A. P. 2 434 247 vom 23/4. 1945, ausg. 13/1. 1948. E. Prior. 15/8. 1944.)

KISTENMACHER. 8081

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Veredlung von Textilien aus Glasfasern* durch Behandlung mit Dispersionen von Polyvinylverb., wie Polyvinylacetat, -chlorid, Polyacrylsäureestern, Mischpolymeren, u. anschließende Trocknung. Belädt man die Fasern stark, z. B. durch wiederholte Behandlung oder durch Anwendung von konz. Dispersionen, so werden die färber. Eigg. verbessert, die Gleitfähigkeit u. Brüchigkeit vermindert. Sollte das Gewebe nach der Behandlung klebrigen Griff aufweisen, so bestäubt man es mit Talk. — Beispiele. (F. P. 941 084 vom 13/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. Schwz. Prior. 18/1. u. 23/10. 1946.) DONLE. 8083

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Veredlung von Glasfasern und -geweben* durch Bedrucken mit haltbare Pasten bildenden Emulsionen, deren wss. Phase aus einer Formaldehyd enthaltenden wss. Lsg. eines Alkalicaseinats u. deren Ölphase aus einer mit W. nicht mischbaren, organ. Fl. besteht. Die wss. Phase soll nicht mehr als 12% Casein aufweisen. Anschließend wird die Ware getrocknet u. gegebenenfalls gehärtet. Befinden sich in den Pasten Pigmente, so erhält man weiße oder farbige Effekte. — Die Ware kann in rohem oder appretiertem Zustand verwendet werden. — Zur Herst. der Emulsionen vgl. F. P. 865 752; C. 1941. II. 3146. (F. P. 939 581 vom 7/1. 1946, ausg. 18/11. 1948. Schwz. Prior. 15/1. 1946.) DONLE. 8083

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Jaroslav Doliński, *Beitrag zur Kenntnis der Reinigungsmasse „Rawit“*. Die chem. Zus. von „Rawit“ wird angegeben mit 12,5% Glühverlust, 11,2 SiO<sub>2</sub>, 38,4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,6 CaO, 3,0 Na<sub>2</sub>O u. 9,3% sonstigen Bestandteilen. Bei Gebrauch ist die M. lange aufnahmefähig. Sie kann bis zu 50% S enthalten. Zwischen W.- u. H<sub>2</sub>S-Aufnahme besteht eine bestimmte Beziehung: das Maximum von ca. 11% H<sub>2</sub>S-Absorption entspricht ca. 26% W.-Aufnahme. (Gaz, Woda Techn. sanit. 22. 281–82. Sept. 1948.)

FREYTAG. 8172

A. F. Dobrjanski, N. W. Strigalewa und N. I. Georgiadi, *Volumetrische Verhältnisse von Gemischen aus Erdölfractionen*. Beim Mischen von Erdölfractionen untereinander u. von Erdölbzinfractionen mit arom. KW-stoffen wird stets eine Vol.-Ausdehnung des Gemisches beobachtet. Die Ausdehnung ist proportional der Differenz der DD. oder Brechungsindices, wobei die größte Ausdehnung bei 50%ig. Gemischen festgestellt wurde. Außerdem ist die Vol.-Ausdehnung bei Gemischen aus Erdölfractionen mit arom. KW-stoffen größer als bei Gemischen aus Erdölfractionen untereinander.

Diese Gesetzmäßigkeiten ermöglichen die Best. des Geh. an aromat. KW-stoffen in Erdölgemischen mit genügender Genauigkeit. Es werden Tabellen zur Berechnung der DD. von verschied. Gemischen gegeben. Die Verss. wurden mit Leichtbenzin- u. Schmieröl- u. mit Leichtbenzin- u. Benzolgemischen durchgeführt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1006—13. Okt. 1948. Leningrad, Technol. Inst. u. Allunions-Geolog. Erdöl-Schürfungsinst.) TROFIMOW. 8192

Maurice O. Baker, S. D. Chesnutt und Thomas P. Wier jr., *Ein Beitrag zur Kenntnis der Vergiftung von Crackkatalysatoren durch Natrium*. Es wird angenommen, daß techn. Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Crackkatalysatoren durch Na nur dann vergiftet werden, wenn das Na in der Oberfläche des Katalysators sitzt. Die Konz. an Na in der Oberfläche wurde bestimmt durch Extraktion mit starken Säuren. Wenn sich im Gebrauch die Struktur des Katalysators so ändert, daß ein Körper mit kleinerer Oberfläche entsteht, so kann gezeigt werden, daß die Konz. an Na in der Oberfläche pro cm<sup>2</sup> anwächst, ohne daß die Gesamtkonz. an Na sich ändert. Der Einfl. der KW-stoff-Abscheidung auf die Extrahierbarkeit des Na wird untersucht. Sie wird in Beziehung gesetzt zur Oberflächenverteilung u. Haftfestigkeit. (J. physic. Colloid Chem. 52. 1361—72. Nov. 1948.) WERNER ALBRECHT. 8196

A. Ss. Irissow, *Die freie Energie der Bildung der Moleküle und die Detorations-eigenschaften von Alkanen, Alkenen und Alkinen*. In der Reihe der Alkane nimmt die Klopfestigkeit der KW-stoffe mit steigender freier Energie der Bldg. aus den Elementen ab, u. zwar ist unabhängig von der Struktur (Verzweigung) jedem Wert für die freie Energie eine bestimmte Octanzahl zugerechnet. Die Abhängigkeit ist in den Reihen gleicher Verzweigung mit steigender C-Zahl fast geradlinig. Auch für die Alken- u. Alkinreihen gilt, soweit die vorhandenen Daten Schlüsse zulassen, ein Gleiches. (Нефтяное Хозяйство [Petro.-Wirtsch.] 26. Nr. 12. 25—32. Dez. 1948.) J. SCHMIDT. 8206

N. A. Pletenewa und P. A. Reh binder, *Einfluß der Oberflächenaktivität eines flüssigen Mediums auf den Schneidvorgang und die Bearbeitungsfähigkeit von Metallen*. Untersucht wird der Einfl. geringer Zusätze zu fl. Schmiermitteln auf die Verringerung der spezif. Arbeit beim Bohren von Al bei sonst gleichbleibenden Bedingungen. Die Zusätze zum nichtpolaren Petroleum bestanden aus C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OH u. C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH. Die Verringerung der spezif. Bohrarbeit wird in Abhängigkeit von der Konz. des Alkohols graph. aufgetragen. So zeigt sich, daß durch einen Zusatz von 0,25—0,5% C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH zum Petroleum die spezif. Bohrarbeit unter sonst gleichen Bedingungen auf  $\frac{1}{6}$  verringert wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 501—04. 1/10. 1948. Inst. für phys. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für disperse Systeme.) HOCHSTEIN. 8220

R. Courtei, *Die experimentellen Methoden zur Kenntnis der Wirkungsweise von Zusätzen bei der Hochdruckschmierung*. Literaturarbeit über die sogenannten Hochdruckschmiermittel, die seit etwa 10 Jahren prakt. verwendet werden u. aus n. Schmiermittel (I) u. einem Zusatz bestehen, der bestimmte Eigg. (z. B. Schmierfähigkeit, Viscositätsindex, Stockpunkt) des I verbessern u. unerwünschte (z. B. Oxydierbarkeit, Korrosionswrkg.) beseitigen soll. Entw. der Hochdruckschmierung, Theorie, Probleme der Schmierung u. Aufzählung experimenteller Arbeiten, die seit 1940 erschienen sind. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 171—80. Juni. 1948—204. Juli 1948. Bellevue, Labor. de Rayons X et d'Analyse électronique.) FREE. 8222

W. F. Oreschko, *Ein neues Verfahren zur Beurteilung der Neigung von Kohlen zur Selbstentzündung*. Es wird eine App. beschrieben, bei welcher gleichzeitig Temp. u. Gewicht einer Kohleprobe gemessen werden: 1 g Kohle wird in einem Schälchen an einer Quarzspirale aufgehängt; Ausdehnung u. Zusammenziehen der Spirale wird mkr. beobachtet. Das Schälchen ist perforiert, es erhält von unten eine Zuleitung von O<sub>2</sub>; ein Thermoematen reicht bis dicht unter das Schälchen heran. Das Ganze wird von einem Thermostaten umschlossen. Die Kohleproben waren von verschied., jedoch möglichst einheitlicher Mahlfineinheit (4 Stufen zwischen 0,1 u. 0,5 mm), die Messungen erfolgten bei verschied. Erwärmungsgeschwindigkeit (0,9—1,5—2,4 Grad/Min.) sowie wechselnder Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Zuleitung (1,75—80 cm<sup>3</sup>/Min.). — Es wurde am Anfang der Verss. eine unbedeutende Gewichtssteigerung beobachtet, gefolgt von einer bedeutenden Senkung, der ein zweites viel höheres Maximum, endlich ein jäher Abfall (Beginn der Selbstverbrennung) folgte. Die Temp. der 1. Senkung ist bei verschied. Kohlen ziemlich dieselbe; jene des zweiten Maximums jedoch ist von Mahlfineinheit u. Geschwindigkeit der Erhitzung u. O<sub>2</sub>-Zuleitung innerhalb der Versuchsgrenzen unabhängig, sie stellt eine Art physikochem. Konstante dar, deren Best. durch umständlicher ist als

ERDMANN'S Verf., jedoch objektivere Ergebnisse darbietet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 290—96. März 1948. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 8246

H. Kramers und J. J. Broeder, *Thermodiffusion als eine Methode zur Analyse von Kohlenwasserstoffölen*. Vff. beschreiben die Meth. zur Anwendung der Thermodiffusion bei der Trennung von KW-stoffen u. geben die Grundsätze der Trennung von Gemischen von Gasen u. Fl. nach dem „Käfigmodell“ wieder. Verss. mit fl., synthet. KW-stoffen bestätigen die Grundsätze. Die Größenordnung des therm. Nutzeffektes u. die Ergebnisse von Destillationen an natürlichen KW-stoffen werden erwähnt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 687—91. Dez. 1948. Amsterdam, N. V. de Bataafseche Petroleum Mij.) HELMS. 8252

R. Le Bras, *Neuere Entwicklung mechanischer Prüfverfahren für Schmiermittel im Laboratorium*. Beschrieben wird die Entw. u. die Durchführung von Prüfverf. zur Ermittlung der physikal.-chem. Eig. von Schmiermitteln auf mechan. Wege im Laboratorium. Die hierzu erforderlichen App. sowie deren Arbeitsweisen u. die Auswertung der Vers.-Ergebnisse werden eingehend behandelt. — 13 Abb., 23 Literaturzitate. (Rev. Inst. franç. Pétrôle 3. 335—47. Dez. 1948.) P. ECKERT. 8258

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: Frederick C. Nachod, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Entschwefeln von Kohlenwasserstoffen*, bes. von Petroleumdestillaten u. Gasen, durch Behandlung mit Schwormetall-Tonerde-Silicaten bei höheren Temp., z. B. mit Pb- oder Cu-Aluminosilicat bei 400—900° F (204—482° C). Das Entschwefelungsmittel wird hergestellt aus einem Na- oder K-Aluminosilicat, z. B. von der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis von 1:1:2 bis 1:1:8. Das gewaschene u. getrocknete Na-Aluminosilicat wird mit einer wss. Lsg. eines Schwermetalls, z. B. von Cu, Cd, Pb, Hg, Ag, Zn, Sn, Co, Ni, Fe, Sb oder Bi, umgesetzt. — 100 (Gew.-Teile) Na-Aluminosilicat von 20—200 Maschen Feinheit werden mit 0,5n Pb-Acetat-Lsg. 1 Stde. verrührt, danach läßt man absitzen. Die überstehende Fl. wird entfernt u. das Verf. noch dreimal mit frischer Cu-Acetat-Lsg. wiederholt. Das entstandene Pb-Aluminosilicat wird mit W. gewaschen u. bei 100° getrocknet. (A. P. 2 442 982 vom 19/3.1946, ausg. 8/6. 1948.) M. F. MÜLLER. 8195

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Louis P. Evans, Woodbury, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Cracken von Kohlenwasserstoffen* in Ggw. eines hochoberhitzen festen Wärmeübertragers in Form von z. B. Kügelchen von geschmolzenem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von etwa 0,3 in. Durchmesser. Es werden z. B. Rohpetroleum u. Gasöl bei 1500—1600° F (816—871° C) u. bei 0,2 Sek. Berührungszeit in hoher Ausbeute in gasförmige Olefine übergeführt. Die Wärmeüberträgermassen werden in einem Erhitzer durch Verbrennung von Brennstoffen u. Luft hoch erhitzt, z. B. auf 1800 bis 2000° F (982—1093° C). Die hoch erhitzten MM. werden durch eine Reaktionskolonne in langsam bewegtem Strom hindurchgeleitet, wobei sie von der oberen höheren Reaktionszone nach der unteren Reaktionszone wandern, während die KW-stoffe den umgekehrten Weg von unten nach oben geführt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 448 257 vom 16/7. 1946, ausg. 31/8. 1948.) M. F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Co., übert. von: Robert E. Burk, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Katalytische Behandlung von Kohlenwasserstoffen* mit Fluorwasserstoff u.  $\text{BF}_3$  in Ggw. von  $\text{H}_2$ . Das Verf. dient z. B. zum Hydrieren von Olefinen unter Bldg. von gesätt. KW-stoffen, ferner zum Isomerisieren von Butan, Pentan oder Hexan oder anderen aliph. oder alicycl. KW-stoffen, ferner zum Cracken von KW-stoffen u. zum Alkylieren von Isoparaffin- oder arom. KW-stoffen, sowie zur Umwandlung von Propan in einen höhermol. KW-stoff entweder für sich oder im Gemisch mit Pentan. Dabei wird unter einem Wasserstoffdruck von 50—2000 lbs./sq. in. gearbeitet. — Ein Gemisch aus 92 (Gew.-%) n-Pentan u. 8 Amylen wird dabei übergeführt in ein KW-stoff-Gemisch, welches 38,5 n-Pentan, 34,8 Isopentan, 13 Isobutan, 16,2 höhere KW-stoffe enthält. (A. P. 2 446 998 vom 20/11. 1943, ausg. 17/8. 1948.) M. F. MÜLLER. 8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Thomas P. Simpson, Woodbury, N. J., V. St. A., *Umwandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von fein verteilten, in Bewegung befindlichen Katalysatorpartikeln, z. B. bei der KW-stoff-Umwandlung, bei der Trennung von Gasen, bei der Adsorption, bes. beim Cracken von KW-stoffen, z. B. von Gasöl (Kp. 500—800° F [260—427° C]). Die Kontaktmasse besteht aus Kügelchen, granuliertem oder gerundetem Material aus natürlichem oder behandeltem Ton, wie Fullererde oder Superfiltrol, oder aus synthet. Gemischen, z. B. von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gegebenenfalls mit anderen Metalloxyden. — Die senkrechte zylindr. Reaktionskammer ist in ihrem oberen Teil mit Kontaktmasse gefüllt, welche durch

mehrere enge, sich nach unten teleskopartig erweiternde Rohre in die Reaktionszone geleitet u. am Boden durch einen kon. Entleerungsstutzen abgeführt wird. Die zu behandelnden gasförmigen KW-stoffe treten im unteren Teil der mit der Kontaktmasse gefüllten Reaktionskolonne ein, steigen in der Kontaktmasse aufwärts u. nach Hindurchtritt durch die M. im oberen Teil der Reaktionskammer an den senkrechten Teleskoprohren, welche die Kontaktmasse von dem Füllraum nach dem Reaktionsraum innerhalb der Reaktionskammer hindurchleiten, vorbei zu einem Austrittsstutzen im oberen Teil des Mantels der Kammer. — Zeichnung. (A. P. 2 446 986 vom 8/4. 1944, ausg. 10/8. 1948.) M. F. MÜLLER. 8197

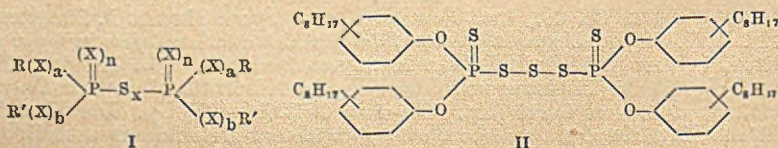
Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: John A. Crowley jr., Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren von Crackkatalysatoren für die Kohlenwasserstoffumwandlung*, wobei ein Gemisch von festen Katalysatorpartikeln mit gas- u. dampfförmigen KW-stoffen in innige Berührung u. Einw. kommt. — Zeichnung. (A. P. 2 451 924 vom 13/7. 1944, ausg. 19/10. 1948.) M. F. MÜLLER. 8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: John J. Giammaria, Woodbury, N. J., V. St. A., *Verbesserung von Mineralschmierölen durch Zusatz von phosphor- u. schwefelhaltigen organ. Reaktionsprodd.*, welche erhalten werden durch Einw. von Phosphorsulfiden, bes. P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sowie P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> u. P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, auf halogenierte Paraffin-KW-stoffe in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren. Die organ., P u. S enthaltenden Verb. werden z. B. hergestellt aus Monochlorwachs oder Dichlorwachs, welche durch Chlorieren von Petroleumwachs mit etwa 24 C-Atomen (F. etwa 50°) entstehen u. etwa 10—17 Gew.-% Cl enthalten. — 150 (g) Monochlorwachs (9,6% Cl) werden mit 22,5 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Ggw. von 1,5 AlCl<sub>3</sub> ca. 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Danach wird auf ca. 80° abgekühlt, mit Bzl. verd. u. mit verd. HCl u. W. gewaschen. Das Bzl. wird danach abdestilliert. — Dem Schmieröl wird davon 1% zugesetzt. Dadurch wird der Stockpunkt herabgesetzt, der Viscositätsindex verbessert u. Korrosionsschutz erreicht. (A. P. 2 449 934 vom 8/8. 1945, ausg. 21/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 8221

Texas Co., New York, übert. von: Oney P. Puryear, Fishkill, und Harry V. Ashburn, Glenham, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Mineralschmierölen durch Zusatz von Lithiumseifen von Oxyfettsäureglyceriden*, z. B. von hydriertem Ricinusöl oder von Glyceriden von Oxyfettsäuren, welche durch Oxydation von KW-stoff-Ölen oder Wachsen erhalten werden u. welche 12 u. mehr C-Atome enthalten. An Stelle der Oxyfettsäureglyceride können auch die Seifen der freien Oxyfettsäuren, z. B. der 12-Oxystearinsäure, benutzt werden. (A. PP. 2 450 254 vom 10/8. 1944 u. 2 450 255 vom 17/4. 1945, beide ausg. 23/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 8221

Lubrizol Development Corp., Cleveland, O., übert. von: Gordon D. Byrkit, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Mineralschmierölen durch Zusatz von Kondensationsprodd. aus halogenierten Wachsestern mit wasserfreien Metallsalzen von Carbonsäuren in Ggw. eines Säureanhydrids*, z. B. Essigsäureanhydrids u. einer tert. Base, z. B. Pyridin. — Man kondensiert z. B. halogeniertes Oktadecylstearat oder halogeniertes Carnaubawachs mit dem Na-Salz der o-Chlorbenzoesäure, oder der Chloressigsäure. — Von den als Ausgangsstoffe genannten halogenierten Wachsestern sind mehrere Gruppen genannt: Diester von monohalogenierten Estern, u. zwar solche, die das Halogen im Säurerest oder im Alkoholrest enthalten, ferner Ester von dihalogenierten Estern, die das Halogen im Säurerest oder Alkoholrest oder in beiden enthalten, u. Ester von polyhalogenierten Estern. Dazu gehören Oktadecyl- $\alpha$ -bromstearat, Monochlorcarnaubawachs, Monochlorbienenwachs,  $\beta$ -Chloräthylstearat, Monochloroktadecylstearat, Monobromcarnaubawachs, 2,2-Dichloräthylstearat, Dichlorcarnaubawachs, Dichlorcandelillawachs,  $\alpha,\alpha$ -Dichlorstearinsäuremethylester, Dichlorbienenwachs, Dibromspermacetöl,  $\alpha,\beta$ -Dichlorstearinsäuremethylester,  $\beta$ -Chloräthyl- $\alpha$ -chlorstearat, Chlorstearinsäure- $\gamma$ -chlorpropylester. (A. P. 2 449 547 vom 21/10. 1942, ausg. 21/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Louis A. Mikeska, Westfield, N. J., V. St. A., *Ölwanenschmieröl für Brennkraftmaschinen*, bestehend aus einem



Mineralschmieröl, welchem ein Oxydationsschutzmittel in Form einer Verb. der allg. Formel I zugesetzt wird. Darin bedeutet X O oder S; R u. R' sind organ. Reste,

a, b u. n sind jedes 0 oder 1; x ist 2—4. Solche Zusatzmittel sind z. B. *Bis-[di-(octylphenoxy)-thiophosphor]-trisulfid* (II) u. *Bis-[di-(methyloxy)-thiophosphor]-trisulfid*, ferner *Bis-dioctoxyphosphortetrasulfid*, *Bis-dikresylthiophosphordisulfid*. Von dem Mittel werden bis zu 1% zugesetzt. (A. P. 2 443 264 vom 19/2. 1944, ausg. 15/6. 1948.)  
M. F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von: John M. Musselman, South Euclid, O., V. St. A., *Hochtemperaturschmieröl für Brennkraftmaschinen*, bestehend aus einem Schmieröl, dem eine *Schwermetallverb.*, z. B. Cr-, Sb- oder As-Verb., des Umsetzungsprod. eines sauerstoffhaltigen Wachses, z. B. Degras, Lanolin, Carnauba- oder Japanwachs oder Spermöl, mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> zugesetzt worden ist. — Degras, neutralisiert, wird mit 20% P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> auf 300° F (149° C) eine Stde. erhitzt. Danach wird der Schlamm abgetrennt u. das Reaktionsprod. mit 5% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 Stde. bei 250° F (121° C) erhitzt. Von dem erhaltenen Stabilisierungsmittel wird dem Schmieröl 1% zugesetzt. (A. P. 2 439 819 vom 13/10. 1941, ausg. 20/4. 1948.)  
M. F. MÜLLER. 8221

Texas Co., New York, übert. von: Harry V. Ashburn, Glenham, und Oney P. Puryear, Fishkill, N. Y., V. St. A., *Stabiles und nicht veränderliches Schmierfett*, bestehend aus Mineralöl u. den *Lithiumseifen* eines Gemisches von gesätt. Oxyfettsäureglyceriden u. einer geringeren Menge einer seifenbildenden gesätt. Fettsäure, z. B. von *hydriertem Ricinusöl* u. *Stearinsäure*. — Die Lithiumseife kann auch aus einem Fettsäuregemisch von 35—50% einer seifenbildenden Oxyfettsäure u. 65—50% einer seifenbildenden gesätt. Fettsäure hergestellt werden. Man verwendet dazu z. B. *12-Oxystearinsäure* u. *Stearinsäure*. — Ein Gemisch von 7,5 lbs. *12-Oxystearinsäure* (VZ. 194, OH-Zahl 193) u. 15,0 lbs. *Mineralöl* (Viscosität S. U. bei 100° F [38° C] = 60,5 u. bei 210° F [99° C] = 34,7) wird mit LiOH-Lsg. verseift, dann werden 7,5 lbs. Stearinsäure zugegeben u. 4 Stdn. bei 180—190° F (82—88° C) verseift. Das Verseifungsprod. wird bei 290—310° F (143—155° C) entwässert u., nachdem die Temp. etwas herabgesetzt worden ist, wird Mineralöl bis zur gewünschten Konsistenz eingerührt. Danach werden bei 201° F (94° C) 121 g *Stearinsäure* u. 117 g *Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin* u. soviel Mineralöl noch nachgegeben, daß im ganzen 41 lbs. davon in der M. vorhanden sind. Im Endprod. sind 22,8% Lithiumseife vorhanden. (A. PP. 2 450 219 vom 14/4. 1945 u. 2 450 220 vom 3/5. 1945, beide ausg. 28/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 8223

Texas Co., New York, übert. von: Harry V. Ashburn, Glenham, Robert S. Barnett, Beacon, und Oney P. Puryear, Fishkill, N. Y., V. St. A., *Konsistentes Schmierfett*, enthaltend neben Mineralöl als wesentlichen Bestandteil einen höhermol. öllösl. *aliph.* *Dicarbonsäureester* mit einem verzweigten aliph. Alkoholrest im Gemisch mit einer *Lithiumseife* einer seifenbildenden höhermol. aliph. Fettsäure oder eines entsprechenden Fettsäureglycerids, z. B. *Oxystearinsäure*, *Ricinolsäure* oder partiell verseiftes *Ricinusöl*, sowie mit anderen Zusatzmitteln, wie Mineralöl, Glycerin, *Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin* (I). — Hierfür kommen die Ester der *Sebacin-*, *Adipin-*, *Pimelin-*, *Azelain-*, *Alkenylbernstein-* oder *Alkylmalinsäure* in Betracht, z. B. *Sebacinsäure-di-2-äthylhexylester*, *di-2-äthylhexylester*, *di-2-äthoxyäthylester*, *di-2-(2'-methoxyäthoxy)äthylester*, *di-2-(2'-äthylbutoxy)äthylester*, *Azelaensäure-di-2-butoxyäthylester* u. *Alkenylbernsteinsäure-di-2-(2'-butoxyäthoxy)äthylester*. — Z. B. enthält ein Schmierfett 13,6(%) einer Li-Seife des Gemisches von 75% *Oxystearinsäure* u. 25% *Stearinsäure*, 1,0 Glycerin, 23,8 Mineralöl, 60,9 *Sebacinsäure-di-2-äthylhexylester*, 0,5 I u. 0,2 freie Fettsäure. (A. PP. 2 450 221 vom 21/8. 1945 u. 2 450 222 vom 7/9. 1945, beide ausg. 28/9. 1948.)  
M. F. MÜLLER. 8223

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Eric A. Bergmann, Fishkill, N. Y., Harry V. Ashburn, Waynesburg, Pa., und George W. Eckert, Glenham, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Ba-Seifen enthaltenden Schmierfetten* durch Verseifung von Fettsäuren mit Ba(OH)<sub>2</sub> in Ggw. eines naphthen. Mineralöls, welches eine Viscositätskonstante (VGC) von mindestens 0,870 besitzt. Das Verseifungsprod. wird bei etwa 300—320° F (149 bis 160° C) entwässert u. danach auf etwa 200° F (93° C) kalt gerührt u. mit zusätzlichem Mineralölschmieröl auf die gewünschte Konsistenz gebracht. — Auf diese Weise wird z. B. ein *Ba-Stearat-Schmierfett* hergestellt. (A. P. 2 450 224 vom 6/12. 1946, ausg. 28/9. 1948.)  
M. F. MÜLLER. 8223

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von: John M. Musselman, South Euclid, O., V. St. A., *Schmiermittel und Schmiermittelzusatz*, bestehend aus dem Umsetzungsprod. von P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> mit einem *Wachs-* oder *Sterinester* in Form der *Schwermetallverb.*, z. B. von Cr, As, Bi, Sb, Hg u. Ag, sowie der Ca-, Ba-, Zn-, Al-, Mg- u. As-Verb., wovon Kombinationen verwendet werden. Genannt sind z. B. die Metallkombinationen Sb u. Al, As u. Ba, Sb u. Ba, Cr u. Ca, Cr u. Ba. Die Metallverb. dienen gleichzeitig als Anti-

oxydationsmittel. Zur Herst. der Umsetzungsprodd. mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> dienen z. B. Lanolin, Carnaubaa- u. Japanwachs, Spermöl u. Degras. (A. P. 2 439 820 vom 14/10. 1941, ausg. 20/4. 1948.) M. F. MÜLLER. 8223

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Robert B. Killingsworth, Douglaston, Harry T. van Horn, Kew Gardens, und Wallace E. Spelhouse, Roslyn Heights, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Weichasphalt* aus einer Petroleumfraktion, welche mikrokristallines Wachs enthält. Zunächst werden Öl u. Wachs getrennt unter Gewinnung von Rohwachs. Dieses wird in mikrokristallines Wachs u. in einen öligen Anteil zerlegt, indem es mit einem selektiven Lösungsm. für das Öl behandelt wird. Als selektives Lösungsm. wird z. B. Bzl. oder Methyläthylketon benutzt. Das isolierte Öl wird dest. u. die niedriger sd. Fraktionen werden abgetrennt. Der verbleibende Rückstand wird oxydiert u. dabei wird ein Asphaltprod. von einem Erweichungspunkt von 130–140° erhalten. — Zeichnung. (A. P. 2 453 094 vom 18/12. 1945, ausg. 2/11. 1948.) M. F. MÜLLER. 8229

M. M. Stephens and O. F. Speneer, *Petroleum Refining*. Vol. II. 2nd ed. State College Pa. Pennsylvania State College. 1948. (522 S. m. Abb., Diagr., Kart. u. Taf.) \$ 4,50.

—, *Standard methods for testing petroleum and its products*. 9th ed. London: Institute of Petroleum. 1948. Philadelphia, Pa.: American Society for Testing Materials. (616 S., Diagr., Tafeln, Karten usw.) \$ 6,75.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

A. Küntzel, *Gerbstoff-Pflanzen*. Überblick über das Gebiet der Gerbstoffpflanzen unter Berücksichtigung der aktuellen Probleme. Außer anderem Angaben über den Myrtan-Extrakt aus *Eucalyptus redunca*, über Mangrove-Extrakt (CUTCH), den Gerbstoff des Casuarinabaums u. das Casuarin, Mimosenrinden-Extrakt, Hirschkolbenschumach u. Fichtenrinde. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt. 1948. Nr. 3. 48–58. Darmstadt.) GIERTH. 8336

E. Zieger, *Über den Anbau des Hirschkolbenschumach*. Der Anbau von Hirschkolbenschumach (*Rhus typhina*) zwecks Blättergewinnung zu Gerbzwecken ist forstwirtschaftlich tragbar. Unter Bezugnahme auf den Gerbersumach (*Rh. coriaria* L.) bespricht Vf. Anbau, Pflege, Ernte u. die Aufbereitung. Blätter u. Blattspindeln von einjährigem Trieb enthalten weniger Gerbstoff als die von mehrjährigem Holz. Da die Ernte in den September fällt, ist künstliche Schnelltrocknung nötig. Hirschkolbenschumach ist gutes Gerbmater. für Ober- u. Feinleder. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 248–53. 15/8. 1948. Freiberg/Sa., Deutsches Lederinstitut.) GIERTH. 8336

Willy A. Wagner, *Wie stellt man sich die Einbad-Chrombrühen selbst her?* Vf. bespricht einige Verff. zur Herst. von Cr-Brühen aus Bichromat im Gerbereibetrieb, u. zwar durch Red. mit Glucose, mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. mit SO<sub>2</sub>. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 203–04. Okt. 1948.) GIERTH. 8336

—, *Die Zirkongerbung*. Vf. beschreibt ein in den USA. zur Zirkongerbung viel verwendetes Handelspräp., das Zircotan N, ein weißes Pulver mit einem ZrO<sub>2</sub>-Geh. von 32–33% u. einer Basizität nach SCHORLEMMER von 45–50% u. gibt Vorschriften zur Zirkongerbung von weißem Schwedischleder aus Zickeln, das eine bes. feine samtartige Oberfläche ergibt, u. von widerstandsfähigen weißen Schaf-Narbenspalten. Zircotan N ist für die verschiedensten Lederarten in reiner Zr-Gerbung u. in Kombination verwendbar. Meist ist ein starker Pickel von pH 2 u. darunter erforderlich. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 141–45. Juli 1948.) GIERTH. 8336

Ss. A. Kuraitiss, *Fetemulsion mit Naphthenkohlenwasserstoffen*. Eine für die Lederindustrie verwendete Fettemulsion mit gesätt. cycl. KW-stoffen ist zwischen pH 7 u. 11,4 beständig, oberhalb u. unterhalb dieser pH-Werte tritt rasche Zers. ein. Vf. untersucht den Einfl. verschied. Salze auf die Beständigkeit der Emulsion, sie bewirken teils schon in geringer Menge, teils von gewissen Mengen an (NaCl, KCl: 4 g/100 cem) die Bldg. eines Niederschlags. Das optimale Verhältnis Emulsion/Mineralöl ergibt sich zu 1–2. Es werden die optimalen Mengenverhältnisse für die Emulsionsbldg. der alkal. Abfälle mit Alizarinöl, Pottwal- u. sulfiertem Tran u. Ricinusöl festgestellt. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 9. 12–13. Sept. 1948.) R. K. MÜLLER. 8338

Ed. Justin-Mueller, *Antik-Leder*. Beschreibung der Herst. von Antikleder unter Anführung von Arbeitsvorschriften für die Wachs-Pasten u. für die Einlaßfärbung. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 1–4. Jan. 1948.) GIERTH. 8340

G. Parsy, *Wo steht die Gerbstoffanalyse?* Eingehender Bericht über die Methoden der quantitativen Gerbstoffanalyse u. über die chronolog. Entw. der Internationalen offiziellen Methode. (Bull. Assoc. franc. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir. Konferenzbericht Nr. 3 (26 Seiten) 19/5. 1948.) GIERTH. 8364