

3

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

1948

119. JAHRGANG

ERGÄNZUNGSBAND 2

Seite E. 693 — E. 1368

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1954



P. 52/48/Erg. 2.

P. 88/61

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin W 8, Mohrenstr. 39 (Fernsprecher: 200386), Postscheckkonto Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer: 1007/119 E/II. Preis DM 43,—. Satz und Druck: Buchdruckerei Frankenstein GmbH., Leipzig, III-18-127. Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100/219/54. Printed in Germany.

Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 5

Ergänzungsband 2

Geschichte. Unterricht.

— *Professor P. M. S. Blackett, F. R. S., erhält den Nobelpreis für Physik.* Kurze Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten des in Manchester tätigen Gelehrten. (Current Sci. 17. 323. Nov. 1948.) GOTTFRIED. 1

Erwin Lohr, Clemens Schaefer zu seinem 70. Geburtstag am 24. März 1948. Würdigung CLEMENS-SCHAEFFERS, seit 1946 Ordinarius für Physik u. Direktor des Physikal. Instituts der Universität Köln, als Forscher u. Lehrer. (Acta physica austriaca 2. 214—18. 1948. Werfenweng/Salzburg.) GERHARD SCHMIDT. 1

W. Pauli, Sommerfelds Beiträge zur Quantentheorie. Würdigung der quantentheoret. Arbeiten SOMMERFELDS anlässlich seines 80. Geburtstages am 5. Dezember 1948. (Naturwissenschaften 35. 129—32. 1948. Zürich.) GOTTFRIED. 1

F. G. Donnan, Edward Charles Cyril Baly. 1871—1948. Nachruf auf E. C. C. BALY (geb. 9. 2. 1871; gest. 3. 1. 1948), der von 1910 bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1937 als Professor für anorgan. Chemie an der Universität Liverpool wirkte. Seine wissenschaftlichen Leistungen, die vor allem auf dem Gebiete der physikal. Chemie liegen, werden ausführlich gewürdigt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1721—27. Okt.) BARZ. 1

Walter Noll, In Memoriam V. M. Goldschmidt †. VICTOR MORITZ GOLDSCHMIDT (geb. 27. 1. 1888 in Zürich, gest. 20. 3. 1947 in Oslo), Sohn des Chemikers HEINRICH JACOB GOLDSCHMIDT (1857—1937), erforschte nach der Herausgabe bereits klass. gewordener petrograph. Jugendwerke systemat. die Gesetze der Kristalchemie und Geochemie. (Naturwiss. Rdsch. 1. 1948. 78—81. Aug. Leverkusen.) ZAUNICK. 1

W. L. Kretowitsch, Akademiemitglied Dinitri Nikolajewitsch Prjanischnikow. Nachruf auf den am 30. 4. 1948 verstorbenen bekannten russ. Agrikulturchemiker, Physiologen u. Biochemiker unter bes. Würdigung seiner Arbeiten über den Eiweißstoffwechsel der Pflanze. (Биохимия [Biochimia] 13. 293—95. Juli/Aug. 1948.) LEBTAG. 1

— *Dimitri Nikolajewitsch Prjanischnikow.* Im Alter von 83 Jahren verschied PRJANISCHNIKOW, der Gründer der sowjet. Schule für Agrikulturchemie, der sich über die Grenzen der Sowjetunion hinaus als Erforscher des Pflanzenlebens u. der Bodenfruchtbarkeit einen Namen gemacht hat. Почвоведение [Pedology] 1948. 345—46. Juni.) PINKOW. 1

Michael Gordienko, In Memoriam D. N. Prjanischnikow. Würdigung der Verdienste des am 30. 4. 1948 verstorbenen Forschers auf dem Gebiet der Agrikulturchemie u. des Pflanzenbaues. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 42. (87.) 1—4. ausg. 25. 9. 1948.) RABIUS. 1

E. H. Rodd, Frederick Maurice Rowe. 1891—1946. Am 8. 12. 1946 verstarb der engl. Farbstoff- u. Färbereichemiker F. M. ROWE (geb. am 11. 2. 1891 in Stroud [Gloucestershire]), von 1926 bis zu seinem Tode Professor an der Universität Leeds (Department of Colour Chemistry and Dyeing). Seine wissenschaftlichen Arbeiten werden eingehend gewürdigt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2323—30. Dez.) BARZ. 1

Adolf Wissner, Claude Louis Graf von Berthollet. Zum 200. Geburtstag. Das Wesentlichste aus Leben u. Wirken BERTHOLLETS (1748—1822). — Bildnis. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 283. Dez. 1948. München.) ZAUNICK. 2

D. P. Grigorjew, 175 Jahre Mineralogie im Berginstitut. Anlässlich des 175jährigen Bestehens des Leningrader Berginstituts weist Vf. auf die große Bedeutung der im genannten Institut durchgeführten mineralog. Arbeiten für die gesamte russ. Mineralogie hin u. gibt eine kurze Übersicht über die hervorragenden Lehrer der Mineralogie am Institut und über deren wichtigste Arbeiten. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 177—84. 1948. Leningrad, Berg-Inst., Lehrstuhl für Mineral.) LEUTWEIN. 2

Ss. N. Kusmenko, Nikolai Nikolajewitsch Beketow und sein Platz in der Geschichte der Physikalischen Chemie. БЕКЕТОВ richtete 1864 an der Universität in Charkow eine physikal.-chem. Abteilung ein u. hielt dort über 20 Jahre lang physikal.-chem. Vorlesungen. Er arbeitete experimentell u. theoret. an Rk.-Vorgängen in Lsgg. u. in Gasen. (Ученые Химики [Fortschr. Chem.] 17. 132—43. Jan./Febr. 1948. Charkow.) KIRSCHSTEIN. 2

—, *Die Alchemie der Alten und des Mittelalters und die alte Terminologie*. 8. Mitt. Die Wörter *Aerate*, *Caput mortuum*, *Colcotar* und *Chrysokoll*. *Aerat* bezeichnet die Carbonate (Ca-, Mg-aerat). *Aerat* der schweren Erden ist BaCO_3 , *Caput mortuum* (tote Erde, Faeces) ist Destillationsrückstand am Boden der Destillationsgefäße, oft jeder Rückstand einer chem. Präparation, auch der Rückstand der Bernsteindest., während Sedimentationsrückstände trüber Fll. als „faeces“ bezeichnet werden. In der techn. Literatur ist *Caput mortuum* oder *Colcotar* der Rückstand der H_2SO_4 -Herst. nach dem Nordhäuser Verf., ein Oxyd des Fe (Polierrot, Pariser Rot, Englischrot usw.), auch Calcinationsrückstände anderer Schwermetallsalze (Ni). *Chrysokoll* war schon 300 v. Chr. für Malachit gebräuchlich, auch für Azurit, Armenit, Cypr. Blau (bas. CuCO_3). (Peintures, Pigments, Vernis 24. 145 bis 146. Mai 1948.)

FREE. 2

—, *Die braunen Pigmente der Alten*. Da natürliche braune Pigmente nicht vorkommen, findet man braune Farbtöne im frühen Altertum nur selten. Meistens wurde Braun durch Mischung roter (Ocker, rote Fe-Oxyde) u. schwarzer (MnO_2 , Ruß usw.) natürlicher Pigmente erhalten. Griechen u. Römer kannten Asphalt, braune Okerarten, braune Fe-Oxyde, Umber u. Ruß. (Peintures, Pigments, Vernis 24. 207—08. Juli 1948.)

FREE. 2

Pierre van Rysselberghe, *Fortschritte der physikalischen Chemie während der Kriegsjahre in den Vereinigten Staaten*. Vortrag. Studium der physikal. Chemie an Hochschulen. Stiftungen u. Veröffentlichungen. (Mém. Soc. roy. belge Ing. Industriels, Sér. B. (60) 6. 39—44. 1948.)

GEHLEN-KELLER. 6

Alexander von Bernus, *Alchymie und Heilkunst*. Nürnberg: Verlag H. Carl. 1948. (210 S.) DM 7.50.

Walther Gerlach, *Die Quantentheorie*. Max Planck, sein Werk und seine Wirkung. (Rede). Bonn: Universitäts-Verl. (Ausflg.: Deutscher Buchvertrieb Schmidt & Co., Bad Godesberg.) 1948. (36 S.) DM 1,20.

Bernard Jaffe, *Crucibles: the story of chemistry, from ancient alchemy to nuclear fission*. Rev. ed. New York: Simon & Schuster. 1948. (492 S.) \$ 3,95.

Kunisaki Jikei, *Kamisuki chohoki; a handy guide to papermaking; after the Japanese ed. of 1798*. With a translation by Charles E. Hamilton. Berkeley: Book Arts Club, Univ. of Cal. 1948. (86 S.) \$ 3,50.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

W. E. Duncanson und C. A. Coulson, *Elektronenimpulse in Atomen*. Die Gestalt der COMPTON-Linie bei Röntgenstreuung und die unelast. Elektronenstreuung wird durch die Impuls-Wellenfunktion beschrieben. Man gewinnt diese aus der bekannteren Orts-Wellenfunktion durch FOURIER-Transformation. Vff. führen dies für die leichten Atome ($Z < 20$) durch, indem sie die Ortswellenfunktionen für die zweite Reihe des Period. Systems nach MORSE, YOUNG u. HAURWITZ u. für die übrigen ($11 < Z < 20$) nach SLATER zugrunde legen. Es ergeben sich Impuls-Wellenfunktionen, deren Winkelabhängigkeit gleich der der Orts-Wellenfunktionen ist. Die radiale Abhängigkeit der Impuls-Wellenfunktionen zeigt auch eine gewisse Ähnlichkeit mit der der Orts-Wellenfunktionen, so ist z. B. auch bei den Impuls-Wellenfunktionen ein Schalenaufbau zu erkennen. Das Verhalten dieser Schalen ist jedoch dem der räumlichen Dichteverteilung insofern entgegengesetzt, als sie sich mit zunehmender Ordnungszahl ausdehnen (statt sich zusammenzuziehen) und daß beim Auftreten einer neuen Schale diese auf der Innenseite (statt der Außenseite) der bereits vorhandenen erscheint. Der mittlere Impulsbetrag zeigt einen stetigen Gang mit der Ordnungszahl. Aus den Impuls-Wellenfunktionen wird die Gestalt der COMPTON-Linien berechnet. (Proc. phys. Soc. 60. 175—83. 1/2. 1948. London, Univ. Coll., u. Oxford, Physical Chem. Labor.)

LENZ. 80

Robert Potier, *Über die Theorie des Kernfeldes und die Eigenenergien der Elementarteilchen*. Im Verfolg früherer MÖLLER-ROSENFELDScher Werte (Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 17. Nr. 8 [1940]) für die Nucleonen-Wechselwrgg. berechnet Vf. für vier verschied. Typen von Mesonenfeldern (skalar, vektorieell, pseudo-skalar u. pseudo-vektorieell) die gesamte stat. Energie eines Nucleonensystems. Dieses Verf. führt zu einem Einschnitt des Kernfeldes, der jedoch relativist. invariant ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 464—66. 23/8. 1948.)

GERHARD SCHMIDT. 80

J. C. Gunn, *Wechselwirkung von Mesonen mit einem Potentialfeld*. Die SAKATA-TAKEFANI-Wellengleichung für Mesonen wird in eine für die Lsg. einer Anzahl von Problemen über das Verh. von geladenen Vektormesonen in einem elektrost. Feld geeignete Form gebracht. Bes. wird die radiale Wellengleichung behandelt. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193. 559—79. 21/7. 1948. London, Univ. Coll.)

GOTTFRIED. 80

Helmut L. Bradt, *Warum untersuchen wir die Höhenstrahlen?* Vortrag über die Erscheinungen, die mit den Höhenstrahlen zusammenhängen: Breiteneffekt, Ost-West-

Asymmetric, Schauerbildg., u. über die Eigg. der Mesonen, wobei die Arbeiten westeuropä. u. amerikan. Forscher berücksichtigt werden. (Experientia [Basel] 4. 41—56. 15/2. 1948 Lafayette, Ind., Purdue Univ.) KIRSCHSTEIN. 85

L. T. Baradsei, Ss. N. Wernow und Ju. A. Smorodin, *Untersuchung der weichen und harten Komponente kosmischer Strahlung in der Stratosphäre*. Die Messung der Zahl kosm. Teilchen als Funktion der Höhe (bis 30 km; Maximum bei ca. 15 km) über Moskau (1947) ergab 2 Gruppen von Teilchen, die 1 cm Pb bzw. 4 cm Al oder 4—8 cm Pb durchdringen. In Höhen von 7—8 Torr beträgt der in 8 cm Pb absorbierbare Teil etwa 30% der Gesamtteilchenzahl. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 465—67. 1/10. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, u. Moskau, Lomonossow-Univ.) AMBERGER. 85

Ss. A. Kutsehai und I. L. Rosental, *Die Natur der schmalen atmosphärischen Schauer*. Nach verschied. Meßmethoden haben Vff. festgestellt, daß unter den leichten Teilchen der schmalen Schauer die Photonen vorherrschen, die nicht durch Kaskadenbildg. erzeugt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1523—26. 21/6. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 85

L. Rasorenow und A. Knjasew, *Stöße, die von breiten atmosphärischen Schauern in zwei Ionisationskammern erzeugt werden*. In zwei, 34—385 cm voneinander entfernten Kammern, trat die Ionisation im allg. ungleichmäßig auf. Für die zusätzliche Ionisation in einer der beiden Kammern, die von Vff. als sehr wesentlicher Effekt angesehen wird, werden einige Deutungen versucht. Dieser Effekt ist etwa von gleicher Größenordnung wie die von den Schauern erzeugte Ionisation. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1531—34. 21/6. 1948.) KIRSCHSTEIN. 85

Y. Goldschmidt-Clermont, D. T. King, H. Muirhead und D. M. Ritson, *Bestimmung der Massen von in der photographischen Platte beobachteten geladenen Teilchen*. Die Unters. der in photograph. Emulsionen erzeugten Spuren von 40 Protonen u. 160 Mesonen ergab für die MM. der einzelnen Teilchen: $m_{\pi} = 260 \pm 30$, $m_{\mu} = 205 \pm 20$, $m_{\sigma} = 275 \pm 15$ u. $m_{\rho} = 200 \pm 10 m_e$, die Protonenmasse wurde zu $1,10 \pm 0,10$ (aus der Rk. ^{10}B (d, p) ^{11}B) u. $1,20 \pm 0,10$ Protonenmassen aus Höhenstrahlungspuren bestimmt. Die meisten der in der Emulsion beobachteten Mesonen konnten mit den bei Nebelkammeraufnahmen u. bei Zählrohrunters. auftretenden Mesonen mit der M. 200 m., identifiziert werden. (Proc. phys. Soc. 61. 183—94. 1/8. 1948. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) STEIL. 85

P. I. Lukirski und N. A. Perfilow, *Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Zahl der in Photoplatte beobachteten Kernspaltungen*. Das Versuchsgerät ist ein gerdeter Kuglkondensator in 3250 m Höhe mit einer ebenen, die Photoplatte tragenden Innenelektrode, an die eine positive Spannung von 5000 V angelegt wird. Die Zahl der an dieser Photoplatte festgestellten Kernspaltungen ist wesentlich höher als an der Photoplatte eines genau gleichen Kontrollversuchsgerätes ohne Spannung. Vff. führen dies, wie bereits früher angenommen (C. 1947. 703), auf negative Mesonen mit einer durchschnittl. M. von 196 m. zurück. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 257—58. 11/7. 1948. Radiuminst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 85

P. I. Lukirski und N. A. Perfilow, *Kernspaltung unter der Wirkung von Mesonen*. Diskussion einiger Ergebnisse der vorst. ref. Arbeit. Die M. der in den Sternen beobachteten negativen Mesonen beträgt ca. 410 bzw. 650 m. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 259—61. 11/7. 1948.) AMBERGER. 85

F. J. Callisen, *Neuere Erkenntnisse über die Natur der Mesonen*. 1. Mitt. Überblick über den heutigen Stand der Mesonenforschung, im wesentlichen über Arbeiten in Physic. Rev. u. Nature (London). Es werden die verschied. Arten von Mesonen, Mesonenzerfall u. Kerneinfang behandelt. (Physik. Bl. 4. 324—35. 1948.) E. REUBER. 90

F. J. Callisen, *Neuere Erkenntnisse über die Natur der Mesonen*. 2. Mitt. (1. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Es werden experimentelle Einzelheiten zur Messung der anomalen Streuung (durch Spin- oder Kernkräfte kurzer Reichweite) von Mesonen zur Ermittlung der Energie- u. Intensitätsverteilung der Mesonen in der Atmosphäre u. zur künstlichen Mesonenerzeugung diskutiert. (Physik. Bl. 4. 376—81. 1948.) E. REUBER. 90

S. DeBenedetti, J. E. Francis jr., W. M. Preston und T. W. Bonner, *Winkelabhängigkeit der Koinzidenzen zwischen Spaltungsneutronen*. Es wurden Koinzidenzen zwischen Neutronen aus der durch Neutronen induzierten ^{235}U -Spaltung gemessen; dabei ergab sich, daß bei Winkeln von 30, 60, 90, 135 u. 180° gegen die Richtung der Spaltungsneutronen die Koinzidenzzahlen zwischen 30 u. 90° ziemlich konstant sind u. zwischen 90 u. 180° um den Faktor 2 zunehmen. Es kann daher angenommen werden, daß die Spaltungsneutronen von entgegengesetzt gerichteten Teilchen kommen. (Physic. Rev. [2] 74. 1645—50. 1/12. 1948. Oak Ridge, Tenn., Nat. Lab.) STEIL. 90

W. Rarita und H. Feshbach, *Tensorkräfte und die Bindungsenergie des Tritons*. (Sitzungsbericht.) Im Hinblick auf die Eignung der Tensorkräfte für die Behandlung von Zweikörperproblemen wird versucht, unter Verwendung der „HYLLERAAS-Entw. der Wellenfunktion“ die Bindungsenergie des Tritons durch Tensorkräfte darzustellen. (Physic. Rev. [2] 73. 1272. 15/5. 1948. Brooklyn Coll., u. Mass. Inst. of Technol.)

STAGE. 90

Roy Thomas, *Existenz von Tensor-Wechselwirkungen zwischen Kernteilchen*. Die Winkelabhängigkeiten der Neutron-Deuteron- u. der Proton-Deuteron-Wirkungsquerschnitte für elast. Stöße werden berechnet. Es zeigt sich, daß für relative Energien bis zu 10 Mev nur S- u. P-Wellen zur Streuung beitragen, während die Tensorausdrücke wenig liefern. Für viel höhere relative Energien gibt die D-Welle einen Beitrag, u. dann beherrschen die Tensorausdrücke die Streuung, wobei sich auch die Winkelabhängigkeit der Streuung ändert. (Physic. Rev. [2] 74. 1564. 15/11. 1948. St. Louis, Univ.) WEISS. 90

I. H. Dearnley, C. L. Oxley und J. E. Perry jr., *Proton-Proton-Streuung bei 7 MeV*. (Vgl. C. 1949. I. 268.) Mit einer in allen Einzelheiten beschriebenen App. wurde die Streuung von Cyclotron-Protonen an H₂ von ca. 1,1 cm Hg untersucht. Auf den zum Nachweis der um 10,5 bis 45° gestreuten Protonen verwendeten photograph. Platten (Eastman-Kodak- α -Teilchen-Emulsionen) von 25 μ Dicke wurden 5000 Spüren ausgezählt. Die Protonenenergie wurde durch ihre Ablenkung im Magnetfeld und ihre Reichweite in Luft zu 7,03 MeV \pm 0,06 MeV in der Streukammer gemessen. Die experimentell erhaltenen Streuquerschnitte von 10,24 ... 6,61 $\cdot 10^{-26}$ cm² bei 10,51° ... 44,62° wurden mit den theoret. zu erwartenden verglichen. Hierbei wurden sowohl S-Wellen- als auch P-Wellenstreuung berücksichtigt. (Physic. Rev. [2] 73. 1290—1306. 1/6. 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Phys.) E. REUBER. 90

Maria G. Mayer, *Über abgeschlossene Schalen in Kernen*. Vff. hat diejenigen Tatsachen zusammengestellt, welche zeigen, daß Kerne mit 20, 50, 82 oder 126 Neutronen oder Protonen bes. stabil sind. (Physic. Rev. [2] 74. 235—39. 1/8. 1948. Chicago, Argonne Nat. Labor., Inst. for Nuclear Studies.) DRECHSLER. 95

John R. Zimmerman und Dudley Williams, *Das magnetische Moment von Bor II*. An einer wss. Lsg. von Na₂B₂O₄ wurde das gyromagnet. Verhältnis von ²³Na mit dem von ¹¹B verglichen. Wird das magnet. Moment von ²³Na zu 2,217 \pm 0,002 Kernmagnetonen u. der Spin zu 3/2 angenommen, so folgt für das gyromagnet. Verhältnis von ¹¹B 1,800 \pm 0,005; wird für ¹¹B ebenfalls der Spin 3/2 angenommen, so ergibt sich ein magnet. Moment für ¹¹B von 2,700 \pm 0,008 Kernmagnetonen. Das so bestimmte gyromagnet. Verhältnis ist etwas größer als das mit Hilfe der Molekularstrahltechnik ermittelte. (Physic. Rev. [2] 74. 1885. 15/12. 1948. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) O. ECKERT. 95

J. R. White und A. E. Cameron, *Die natürlichen Isotopenhäufigkeiten von stabilen Elementen*. Vff. bestimmen massenspektrometr. die Häufigkeit der natürlichen Isotopen von 24 Elementen. Neben anderen, nicht beschriebenen Massenspektrometern, diente für die meisten Messungen ein 60°-Spektrometer nach NIER mit Fokussierung der Einzelmassen durch Variation des Magnetfeldes u. potentiomet. Messung der Ionenströme. Aus den von anderen Autoren gemessenen Packungsanteilen u. den von den Vff. gemessenen Isotopenhäufigkeiten wurden die folgenden chem. Atomgewichte bestimmt (in Klammern die verwendete Verb.) Li (LiAlCl₄; 6,943; Mg (Metall); 24,31; Si (SiF₄) 28,08; K (KAlCl₄); 39,10; Ca (CaO auf W-Draht) 40,08; Cr (CrCl₃) 52,00; Fe (FeCl₂) 55,85; Ni (NiCl₂) 58,71; Cu (Cu₂Cl₂) 63,55; Se (Element u. SeF₆) 78,99; Br (AgBr) 79,91; Sr (Metall) 87,62 bzw. 87,63; Zr (ZrCl₄ u. ZrF₄) 91,24 bzw. 91,23; Ag (AgCl) 107,89; Cd (CdCl₂) 112,44; Jn (JnCl₂) 114,83; Sn (SnCl₄) 118,75 bzw. 118,76; Sb (Metall) 121,77; Te (TeF₆ u. Element) 127,64; Ta (TaF₅ aus UF₆ + Ta-Stoßraum der Ionenquelle) Reinsisotop ¹⁸¹Ta; W (WF₆) 183,84, 183,85 bzw. 183,87; Re (Re₂O₇) 186,22; Tl (Metall) 204,40 bzw. 204,41. Das gleichzeitige Auftreten mehrerer Atomgewichtswerte beruht auf den Diskrepanzen bei der Verwendung der Packungsanteilwerte aus den Messungen verschiedener Autoren. (Physic. Rev. [2] 74. 991—1000. 1/11. 1948. Oak Ridge, Tenn., Tennessee Eastman Corp. Clinton Engineer Works.) WEIGEL. 100

Stefan Meyer und Agathe Koss-Rosenqvist, *Zur Genesis der chemischen Elemente*. Vff. berichten über eine Anordnung sämtlicher stabiler chem. Grundstoffe durch Trennung der Elemente in solche mit ungeraden u. solche mit geraden Ordnungszahlen. Dabei treten als Nachbarn Elemente auf, die sich um 2 Einheiten der Ordnungszahlen (2 p) unterscheiden u. alle Aufbauschritte können durch Zuwachs von 2 Protonen + 2 Neutronen oder von 2 Protonen + 4 Neutronen dargestellt werden. Die im Period. Syst. der Elemente störenden Umstellungen bei Ar — K, Co — Ni, Te — J u. bei Th — Pa werden klargestellt, die übermäßigen Differenzen der Verbindungsgewichte von Nachbarle-

menten werden gedeutet. Die Besonderheiten für die β -strahlenden Elemente K, Rb, Cp u. für das α -strahlende Sm werden diskutiert. Als Nebenunterteilung läßt sich noch die Gruppe mit gerader Ordnungszahl u. ungerader Massenzahl absondern. Diese Untergruppe kann auch in die Hauptgruppe mit gerader Ordnungs- u. gerader Massenzahl eingeschoben werden. (Acta physica austriaca 2. 109—23. S.-B. österr. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 156. 625—40. 1948. Wien, Inst. für Radiumforschung.)

GERHARD SCHMIDT. 100

Stefan Meyer und Agathe Koss-Rosenqvist, *Kann man sich die Elemente mit durch die Zahl 4 teilbaren Atomgewichten aus Helium-Partikeln aufgebaut denken?* (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Deutung aller stabilen Grundstoffe durch zweierlei Aufbauschritte werden die dabei auftretenden Massenvergrößerungen quantitativ betrachtet. Werden zunächst die Vierer-Schritte im Aufbau der Elemente herausgenommen, so zeigen sie (mit Ausnahme von ${}^6\text{Be}$) durchweg noch viel stärkere Masseneinbußen, so daß die Massendifferenz überall sehr nahe an 4,00 bleibt. Auch bei den Sechser-Schritten zeigt sich allg. die sehr scharfe Packung, die ungefähr zu Massendifferenzen von 6,0 führt. Sie liegt im allg. bei kleineren At.-Geww. etwas unterhalb 6,0, bei höheren ein wenig darüber. Wie bei den Vierer-Schritten weist dieser Befund für größere At.-Geww. auf etwas lockerere Packung. Der Massenschwund ist sowohl bei den Vierer- als auch bei den Sechser-Schritten pro Masseneinheit, unabhängig davon, ob die Neutronen im Überschuß vorhanden sind oder nicht, sehr gleichmäßig u. beträchtlich größer als bei der Packung von $2p + 2n$ zu einem He-Kern. Isotope werden in der Kombination von Vierer- u. Sechser-Schritten gebildet, unterscheiden sich demnach in gleichen Gruppen stets um $2n$ u. prakt. in der M. um 2,0. Mit der Unmöglichkeit, *Be* u. *C* aus α -Teilchen aufzubauen, verliert der Grundgedanke der Genesis der 4 n-Elemente aus He sein Fundament. Parallelen zum Schema der radioakt. Zerfallsreihen für die den beiden Pb-Arten aus *Th* u. *U* angereicherten stabilen Elemente ergeben Hinweise für die Deutung der Herkunft u. Entw. dieser Elemente. (Acta physica austriaca 2. 124—32. S.-B. österr. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa. 156. 641—49. 1948. Wien.)

GERHARD SCHMIDT. 100

Berta Karlik, *Zur Frage des Zusammenhangs zwischen Zerfallsenergie und Kernbau bei den α -Strahlern*. Zusammenfassung der sich aus dem Hinzukommen von 14 neuen Strahlern ergebenden Schlußfolgerungen aus dem Massenzahl-Zerfallsenergie-Diagramm (Z. Physik 123. [1944.] 51). Die Werte für die Zerfallsenergien sämtlicher neuen Strahler der Ordnungszahlen 83 bis 92 stimmen sehr gut mit den aus dem Diagramm erwarteten Werten überein. Unters. über die *Np*-Reihe ($M = 4n + 1$) zeigen, daß in dieser Reihe keine Em beobachtet wurde. Aus dem Diagramm folgt, daß für das *Ra*-Isotop dieser Reihe (${}^{225}\text{Ra}$) eine Zerfallsenergie von 5,35 MeV zu erwarten ist bzw. eine Halbwertszeit von 13,2 Jahren; es wurde aber eine β -Aktivität von 14,8 Tagen Halbwertszeit nachgewiesen, so daß ein α -Abzweigungsverhältnis von $3,5 \cdot 10^{-3}$ zu erwarten ist. Eine ähnliche Betrachtung läßt sich für ${}^{223}\text{Fr}$ anstellen. Durch das α -strahlende ${}^{221}\text{Fr}$ in der *Np*-Reihe erscheint der erwartete Verlauf der Kurve für dieses Element gesichert u. eine Interpolation ergibt für ${}^{223}\text{Fr}$ eine Zerfallsenergie von 5,55 MeV, entsprechend einer Halbwertszeit von ca. 70 Tagen, so daß eine α -Abzweigung von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ vorausgesagt werden kann. *AcX* u. *RdAc* zeigen in bezug auf die GEIGER-NUTTALL-Beziehung eine Anomalie. Wählt man beim Diagramm die Neutronenzahl als Abszisse, so fällt ${}^{211}\text{At}$ außerhalb der Kurven für die Ordnungszahlen 83 u. 84, so wie die Werte für die anderen Isotope, so daß die Verbindung mit diesen ohne Überschneidungen hergestellt werden kann. At erweist sich damit in gewissem Sinne als das α -instabilste. (Acta physica austriaca 2. 182—86. 1948. Wien, Inst. für Radiumforschung.)

GERHARD SCHMIDT. 103

David E. Alburger, *γ -Strahlen aus α -Teilchen-Reaktionen*. Kurze Mitt. zu der C. 1949. II. 1045 ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1241. 15/5. 1948.)

O. ECKERT. 103

P. Huber, *Resonanzprozesse des Stickstoffs für schnelle Neutronen*. Bestrahlt man ${}^{14}\text{N}$ mit schnellen Neutronen, so erhält man folgende Rkk.: ${}^{14}\text{N}(n, \alpha){}^{11}\text{B}$ u. ${}^{14}\text{N}(n, p){}^{14}\text{C}$. Für ein Neutronenspektrum unterhalb 3 MeV erhält man für die Resonanzstellen Energien von 0,48; 0,64; 1,41; 1,77 u. 2,20 MeV. Mit einer Ionisationskammer, in der sich die Rkk. abspielen, kann man beide Prozesse unterscheiden. Auf einen α -Zerfall des ${}^{15}\text{N}$ -Zwischenkerns kommt eine Protonenemission. (J. Physique Radium [8] 9. 168. März 1948. Basel, Univ.)

RÜDIGER. 103

John W. Irvine jr. und E. T. Clarke, *Kernanregungsfunktionen*. 3. Mitt. *Cyclotron-targets: Herstellung und radiochemische Analyse*. ${}^{22}\text{Na}$. Zwei Methoden zur Abtrennung von ${}^{22}\text{Na}$ nach dem Deuteronenbeschuß von Mg werden beschrieben: 1. Fällung von $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Triuranylacetat) unter Verwendung der ${}^{23}\text{Na}$ -Verunreinigung des Mg als Träger. Nach Auflösung in Essigsäure erneute Fällung als $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Aus der Lösung dieses Nd. in Ammoniumacetat werden Zn und U mit 8-Oxy-Chinolin gefällt u. abgetrennt. Eindampfen mit konz. HNO_3 führt zu ${}^{22}\text{NaNO}_3$. 2. Bei Abwesen-

heit von ^{23}Na als Träger wird das gesamte Mg als $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das kein Na einschließen soll, gefällt. Aus dem Rückstand wird Na wie unter 1 gewonnen. Ferner werden Messungen von Deuteronenanregungsfunktionen durch Beschuß von im Hochvakuum durch Verdampfung hergestellten Mg-Scheibchen beschrieben. In 2 Diagrammen werden einerseits die Wirkungsquerschnitte der Rkk. $^{26}\text{Mg}(\text{d}, \alpha)^{24}\text{Na}$ und $^{24}\text{Mg}(\text{d}, \alpha)^{22}\text{Na}$ und andererseits die Beschußausbeuten (in RUTHERFORD-Einheiten) in Abhängigkeit von der Deuteronenergie wiedergegeben. (J. chem. Physics 16. 686–90. Juli 1948.)

LAUB. 103

T. Gráf, *Über die Halbwertszeit von ^{40}K .* Der Wert von $(7 \pm 1) \cdot 10^8$ Jahre für die β -Zerfallsperiode von K, den kürzlich BLEULER u. GABRIEL (vgl. C. 1948. II. 272) veröffentlicht haben, ist inkorrekt, weil die Rückstreuung von Elektronen in den Zähler nicht berücksichtigt wurde. Eine sorgfältige Neubest. ergibt $(13,7 \pm 1,5) \cdot 10^8$ Jahre, in guter Übereinstimmung mit dem Standardwert $(14,2 \pm 3) \cdot 10^8$ Jahre. Für die Gesamthalbwertszeit von ^{40}K wird der Wert $(5 \pm 1,5) \cdot 10^8$ Jahre berechnet. (Physic. Rev. [2] 74. 831. 1/10. 1948. Stockholm, L. Meitner Labor. of Nuclear Physics.)

SCHOENECK. 103

T. Gráf, *Über die totale Halbwertsperiode von ^{40}K .* Im Anschluß an eine frühere Best. der β -Zerfallskonstante von ^{40}K (vgl. vorst. Ref.) wurde ein genauerer Wert der gesamten Halbwertszeit T durch Kombination mit dem von ÄHRENS u. EVANS (C. 1948. E. 718) bestimmten Verhältnis $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{K}$ in Lepidolithen berechnet. Da in diesen Mineralien, die ein Alter von $2,1 \cdot 10^9$ Jahren besitzen, ein Überschuß von ^{40}Ca gefunden wurde, der einem mittleren Wert von 11 für das Verhältnis von radiogenem $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{K}$ entspricht, erhält man für die totale Zerfallskonstante $\lambda = \lambda_\alpha + \lambda_\beta$ den Wert $(1,74 \pm 0,22) \cdot 10^{-9}$ Jahre $^{-1}$ u. hieraus $T = (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^8$ Jahre. Das Zerfallsschema von ^{40}K wird angegeben u. das Alter von K diskutiert. (Physic. Rev. [2] 74. 1199–1200. 1/11. 1948.)

GOTTFRIED. 103

L. L. Woodward, D. A. McCown und M. L. Pool, *Radioaktive Kr-Isotope.* Ein neues, radioakt. Kr-Isotop (M. 77) von 1,1 Std. Halbwertszeit wird durch α -Beschuß von ^{74}Se erzeugt, das elektromagnet. von 0,9% auf 14,1% angereichert worden ist. Al-Absorptionsmessungen zeigen einen Positronenendpunkt von 1,7 MeV an. Außer der Vernichtungsstrahlung werden γ -Strahlen u. K-Einfang beobachtet. Das Verhältnis von K-Einfang zu Positronenemission ($^{74}\text{Se}(\alpha, n)$ -Rk.) wird zu 2,6 berechnet. Das 1,42 Tage-Kr wird bei einer (α, n)-Rk. aus elektromagnet. angereichertem ^{76}Se gewonnen. Es hat die M. 79, seine Halbwertszeit wird bestätigt. Durch Al-Absorptionsmessungen wird ein Positronenendpunkt von 1,0 MeV festgestellt. Auch hier wird neben der Vernichtungsstrahlung γ -Strahlung u. K-Einfang beobachtet. Die Rechnung liefert den Wert 50 für den Quotienten von K-Einfang u. Positronenemission aus der Rk. $^{76}\text{Se}(\alpha, n)$. Das Querschnittsverhältnis für die Bldg. von ^{77}Kr verglichen mit ^{79}Kr durch α -Beschuß von Se ergibt sich zu 14. ^{85}Kr (4,6 Tage) wird aus einer ^{82}Se (α, n)-Rk. gewonnen. (Physic. Rev. [2] 74. 761–64. 1/10. 1948. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.)

SCHOENECK. 103

Franz Metzger und Martin Deutsch, *Das Zerfallsschema von ^{131}J .* Die Strahlungen aus ^{131}J werden mit einem Magnetlinsenspektrometer u. Koinzidenzmethoden untersucht. Es wird γ -Strahlung von 80, 283, 363 u. 638 keV beobachtet. Ein β -Strahlspektrum von 600 keV Maximalenergie liefert 85% des Zerfalls u. führt zum Zustand von ^{131}Xe mit 363 keV Anregungsenergie. Ungefähr 6% des Zerfalls dieses Anregungsterms erfolgt unter sukzessiver Emission der 80 u. 283 keV γ -Strahlung. 15% des Zerfalls von ^{131}J sind mit einem β -Spektrum von 315 keV, dem die Emission der 638 keV- γ -Strahlung folgt, verbunden. (Physic. Rev. [2] 74. 1640. 1/12. 1948. (Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Physics, Lab. for Nucl. Sci. and Engng.))

O. ECKERT. 103

George E. Owen, David Moe und C. Sharp Cook, *Beweis für einen komplexen Zerfall des ^{131}J .* Mit einem Halbkreis magnetspektrometer wird das β -Spektr. von ^{131}J aufgenommen, die Impulsverteilung der Elektronen bestimmt u. die KURIEsche Darst. des β -Spektr. gegeben. Daraus ergibt sich, daß der Zerfall komplex ist. (Physic. Rev. [2] 74. 1879–80. 15/12. 1948. St. Louis, Miss., Washington-Univ., Dep. of Physics.)

O. ECKERT. 103

Truman P. Kohman, *Suche nach schwachen, natürlichen Radioaktivitäten durch Ex-traktion der aktiven Tochterelemente.* Scheinbar stabile Kerne mit gerader Massenzahl, welche nahe der Stabilitätsgrenze liegen, sollten langliebig β -instabil, die unmittelbaren Tochterkerne relativ kurzlebig sein, so daß sie als empfindliche Indicatoren für die Aktivität der Ursprungselemente dienen können. Eine Prüfung von 3 kg Ca auf die Ggw. von ^{48}Sc (44 Std.) ergab keinen Befund, so daß die Lebensdauer des ^{48}Ca mindestens $5 \cdot 10^{15}$ Jahre betragen muß. ^{115}Sn liegt deutlich außerhalb der Stabilitätszone für die ungeraden Massenzahlen. Es sollte in das ^{115}In (4,5 Std.) zerfallen, wenn die ^{115}Sn - ^{115}In -Massendifferenz die Anregungsenergie des ^{115}In in Höhe von 0,338 MeV überschreitet. Die Suche

nach $^{115}\text{In}^*$ in 1,2 kg Sn war negativ, so daß die Halbwertszeit des ^{115}Sn mindestens $5 \cdot 10^{14}$ Jahre sein muß. Wegen der Spingleichheit von ^{115}Sn u. ^{115}In beträgt die obere Grenze der Massendifferenz 0,34 MeV. (Physic. Rev. [2] 73. 1223—24. 15/5. 1948. Chicago, Ill., Univ.) STAGL. 103

David C. Hess jr., *Die isotopische Zusammensetzung von Europium, Gadolinium und Terbium*. Die Isotopenverhältnisse von Eu, Gd u. Tb werden elektrometrisch mit einem Massenspektrometer bestimmt. Die Meßgenauigkeit ist besser als 1%. Die Häufigkeiten von ^{151}Eu bzw. ^{153}Eu sind 47,77 bzw. 52,23%. Für Gd werden die Massen 152, 154, 155, 156, 157, 158 u. 160 u. für die entsprechenden Häufigkeiten die Werte 0,20, 2,15, 14,78, 20,59, 15,71, 24,78 u. 21,79% gefunden. Obere Grenzen für die Existenz anderer Isotope dieser Elemente werden bestimmt. (Physic. Rev. [2] 74. 773—78. 1/10. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physics.) SCHOENECK. 103

S. DeBenedetti und F. K. McGowan, *Kurzlebige Isomere von Kernen*. Eine Suche nach kurzlebigen Isomeren mit Halbwertszeiten zwischen 10^{-6} u. 10^{-3} sec wurde mit der Meth. der verzögerten Koinzidenzen durchgeführt. Ungefähr 60 Kerne wurden untersucht. 4 kurzlebige Isomere wurden gefunden: $^{131}\text{Tl}^*$ (22 μsec), $^{187}\text{Re}^*$ (0,65 μsec), $^{189}\text{Tm}^*$ (1 μsec) u. $^{171}\text{Tm}^*$ (2,5 μsec). (Physic. Rev. [2] 74. 728—35. 1/10. 1948. Oak Ridge, Tenn., Nat. Lab.) O. ECKERT. 103

A. Hedgran, N. Hole und J. Beneš, *Das Zerfallschema von ^{181}Hf* . Die Rk. ^{180}Hf (n, γ) $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta} + \beta^- + \gamma$ wurde erneut untersucht. HfO_2 wurde 2 Monate im Cyclotron mit langsamen Neutronen bestrahlt. Die Halbwertszeit wurde zu 47 Tagen bestimmt. β - u. γ -Strahlen wurden mit einem Magnetlinsenspektrometer untersucht. Als obere Grenze des β -Spektrums wurden 460 keV gemessen. Außerdem wurde ein γ -Quant mit 342 keV festgestellt, aber nur schwache γ - γ -Koinzidenzen, die durch Zwischenschalten eines Pb-Absorbors von nur 1 mm verschwand. Es muß also eine der Komponenten weich sein. Die zwei harten γ -Quanten mit 342 u. 472 keV traten nicht in Koinzidenz. Die β - γ -Koinzidenzen waren schlecht auszuwerten. Das Zerfallschema wird diskutiert. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A 35. Nr. 33. 1—9. Sept. 1948. Stockholm, Nobel-Inst. of Physics.) GRAUE. 103

N. Hole, J. Beneš und A. Hedgran, *Die Strahlungen von ^{187}W* . Die von ^{187}W emittierte Strahlung wird mit einem Magnetlinsenspektrometer untersucht. Das β -Spektr. ist komplex. Zwei Konversionslinien können als K- u. L-Linie eines γ -Quants von 129 keV gedeutet werden. Aus dem Sekundärelektronen-Spektr. werden folgende γ -Energien ermittelt: 129, 462 u. 652 keV. γ - γ - u. β - γ -Koinzidenzen werden gemessen u. die Zerfallsschemata diskutiert. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, 1—8. Sept. 1948. Stockholm.) O. ECKERT. 103

J. H. J. Poole und J. W. Bremner, *Die Emission von α -Teilchen von den verschiedenen Flächen eines radioaktiven Kristalls*. Verss. an Uraninitrat nach der photograph. Emulsions-technik zeigten keine Unterschiede der verschied. kristallograph. Flächen. (Physic. Rev. [2] 74. 836. 1/10. 1948. Dublin, Eire, Trinity Coll., Phys. Labor.) GOTTFRIED. 103

E. P. Wigner, *Atomenergie*. Allg. Betrachtungen über die zukünftige Verwendung der Atomenergie in ortsgebundenen Atomkraftwerken u. in Raketen. Vgl. der Energiereserven der Erde u. des Kosmos. (Research 1. 577—80. Okt. 1948.) GERHARD SCHMIDT. 105

—, *70 Millionen Volt-Synchrotron*. Das Prinzip des Synchrotrons wird in allgemein-verständlicher Weise erläutert. (J. Franklin Inst. 246. 441—42. Nov. 1948.) E. REUBER. 112

Hans Hinteregger, *Eine allgemeine Theorie des Betatrons*. (In Erweiterung auf Magnetfelder, welche in Zeit- und Ortsabhängigkeit nicht separierbar sind.) (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 156. 299—334. 1948.) O. ECKERT. 112

Peter Meyer, *Die photographische Emulsion in der Kernphysik*. Überblick über die heutige Stellung der photograph. Platte innerhalb der kernphysikal. Untersuchungsmethoden. Es werden behandelt: *Eigg. von Spezialemulsionen für kernphysikal. Unterss. Anwendungen der Spezialplatten für Protonen u. α -Teilchen, Uranspaltung, Kernprozesse u. Höhenstrahlung*. (Naturwissenschaften 35. 369—74. [1948], ausg. Apr. 1949. Göttingen, Univ., II. Physikal. Inst.) STEIL. 112

S. A. Goudsmit und W. T. Scott, *Vorschlag einer Methode zur Ausmessung der Streuung von Teilchenspuren*. Die Best. der Reichweite, der Krümmung von Teilchenspuren u. die Kornauszählung wurde kürzlich durch Messung der Streuung der Teilchenspuren vervollständigt. Dabei wird unter Streuung die Abweichung einer Teilchenspur vom geradlinigen Verlauf, ohne äußere Beeinflussung verstanden. Während bisher als Maß der Streuung der Winkel zwischen Sehne u. Teilchenspur definiert wurde, wird vorgeschlagen, als Maß der Streuung den Quotienten (Bogenlänge — Sehnenlänge)/Bogenlänge anzusetzen, der den Vff. leichter bestimmbar erscheint. Die beiden Methoden werden mit-

einander verglichen. (Physic. Rev. [2] 74, 1537—38. 15/11. 1948. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Lab.)

O. ECKERT. 112

R. S. Krishnan, *Zähler für β -Strahlen*. Einzelheiten über Konstruktion u. Wirkungsweise von GEIGER-Zählern für β -Strahlen, bes. für weiche Strahlung radioakt. Isotope. Eichung der Zähler mit Hilfe von Uranoxyd-Präparaten, Beschreibung zweier Zähler des Vf. für sehr schwache, weiche β - oder Röntgenstrahlen. (Current Sci. 17, 37—43. Febr. 1948. Bangalore, Inst. of Sci., Dep. of Phys.)

FROST. 112

Jesse W. M. DuMond, David Lind und Bernard B. Watson, *Präzisionspektroskopie von Kern- γ -Strahlen mit einem fokussierenden gebogenen Quarzkristall*. Die Meth. des fokussierenden Röntgenspektrometers mit gebogenem Kristall wird auf Kern- γ -Strahlen übertragen. Mit einem neu gebauten Spektrometer läßt sich das Gebiet von 500—8 X.E. erfassen. Die Wellenlänge der 0,41 MeV γ -Linie von ^{198}Au wurde mit einer Genauigkeit von mehr als 2 : 10000 gemessen. Die Anwendbarkeit der Meth. ist hauptsächlich durch das geringe Reflexionsvermögen der Kristalle für diese kurzen Wellen begrenzt. (Physic. Rev. [2] 74, 1561. 15/11. 1948. California, Inst. of Technol.)

FAESSLER. 112

David Lind, Bernard B. Watson und Jesse W. M. DuMond, *Das Reflexionsvermögen der (310)-Ebenen eines gebogenen Quarzkristalls für Röntgen- und γ -Strahlen von 494 X.E. ($\text{SnK}\alpha$ -Strahlung) bis 30 X.E. (^{198}Au γ -Strahlung). Experimentelle Ergebnisse und theoretische Deutung*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit dem Spektrometer mit gebogenem Quarzkristall (Krümmungsradius 2 m) wurde unter Verwendung eines mehrzelligen γ -Strahlenszählers das Reflexionsvermögen der (310)-Ebenen von Quarz bei 500 X.E. zu 18%, bei 30 X.E. zu 0,3% bestimmt. Der integrale Reflexionskoeff. R ergibt sich als nahezu proportional dem Quadrat der Wellenlänge. (Physic. Rev. [2] 74, 1561. 15/11. 1948.)

FAESSLER. 112

Bernard B. Watson, David A. Lind und Jesse W. M. DuMond, *Eine Methode zur Untersuchung des γ -Strahlenspektrums der Vernichtungsstrahlung von einer Positronenquelle unter Verwendung des fokussierenden Spektrometers mit gebogenem Kristall*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Fokus des γ -Strahlenspektrometers befindet sich eine starke Positronenquelle hinter einem Pb-Spalt mit dicken Backen. Mit dem Spektrometer wird die spektrale Intensitätsverteilung untersucht u. eine Präzisionsbest. der Vernichtungsstrahlung ausgeführt, die durch die Vereinigung der Positronen mit Elektronen in dem Material direkt hinter dem Spalt entsteht. (Physic. Rev. [2] 74, 1561. 15/11. 1948.)

FAESSLER. 112

David A. Lind, *Der abgeschirmte mehrzellige Geigerzähler für kurzwellige Röntgen- und γ -Strahlen für das Spektrometer mit gebogenem Kristall*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird ein GEIGERZÄHLER beschrieben, der aus einem Rohr besteht, in dem sich eine Reihe von elektr. negativen, dünnen metall. Zwischenwänden befindet, die mit elektr. positiven vierzackigen Kreuzen aus W-Draht abwechseln. Die Strahlung tritt axial durch dieses Syst. hindurch u. erzeugt in jeder Zwischenwand Elektronen durch Photoeffekt, COMPTON-Streuung u. Paarerzeugung. Umgebungsstrahlung ist mit 7,5—10 cm Pb abgeschirmt. Über dem Zähler befindet sich eine Batterie von 6 gewöhnlichen Geigerzählern, die mit ihm in Antikoinzidenz geschaltet sind; hierdurch wird der von der Höhenstrahlung herührende Untergrund wesentlich vermindert. Gasfüllung Ar mit 3% PAe. bei 20 cm Hg gibt eine Schwelle von 1100 V mit einer Plateaubreite von 200 V u. ausgezeichnete Stabilität. Mit einem Zähler mit 5 Zwischenwänden u. 4 Kreuzen werden bei 1 MeV 8% aller auffallenden Quanten gezählt. (Physic. Rev. [2] 74, 1566. 15/11. 1948.)

FAESSLER. 112

W. Züntli, *Ein Beta-Spektrometer hoher Lichtstärke*. Die auf dem Prinzip der magnet. Linse beruhenden Spektrometer scheinen bes. geeignet zur Erzielung hoher Lichtstärken zu sein. Die Öffnungsfehlerkonstante als ausschlaggebende Größe erfordert eine dicke magnet. Linse, die ähnlich wie ein homogenes Feld wirkt. Statt der üblichen Lochblende muß eine Ringblende verwendet werden, deren Stellung u. Größe aus dem gemessenen Feldverlauf auf der Achse errechnet werden kann. (Helv. physica Acta 21, 179—80. 10/8. 1948. Zürich, ETH.)

WESLY. 112

C. H. Braden, G. E. Owen, J. Townsend, C. S. Cook und F. B. Shull, *Durch Aufladung der Strahlungsquellen in Beta-Spektrometern verursachte Diskrepanzen*. Bei der Unters. der Strahlungen von ^{22}Na wurden ein kleines 180°-Spektrometer, ein dünnlinsiges Spektrometer u. ein großes doppeltfokussierendes Spektrometer verwendet. Mit diesen Apparaten ergaben sich ganz verschied. Spektren. Die Diskrepanzen rühren von der Aufladung der Strahlenquelle (NaCl) her, die sich auf einer gut isolierenden Zaponunterlage befindet. Ein Überschuß von Positronenemission erzeugt eine beträchtliche Potentialdifferenz zwischen Quelle u. Vakuumkammer. Es kommt dann ganz auf die Kapazität des Spektrometers an, was Vf. experimentell bestätigen. Dieser Befund bedeutet, daß eine große Anzahl von Unters. über das β -Strahlspektr. u. die innere Umwandlung, wobei die Quellen isoliert aufgestellt wurden, revisionsbedürftig sind. (Physic. Rev. [2] 74, 1539—40. 15/11. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Physic.)

O. ECKERT. 112

D. K. Yovanovitch und D. D. Yovanovitch, α -Teilchen-Zähler für die radioaktiven Gase. Eine dünnwandige ($1/_{100}$ mm) Glasröhre wird von drei nebeneinander liegenden ringförmigen Elektroden, die beiden äußeren auf gleichem Potential, umgeben. Das radioaktive Gas wird durch die Glasröhre zugeführt. Die α -Teilchen vermögen die Glasröhre zu durchdringen und an die Elektroden zu gelangen, wodurch der Zähler anspricht. Verschied. Anwendungsmöglichkeiten und eine auf demselben Prinzip beruhende techn. Variante werden besprochen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226. 1718—20. 24/5. 1948.) O. ECKERT. 112

Gerhard Kropp, Das Außenweltproblem der modernen Atomphysik. Berlin: Wissenschaftliche Editionsges. 1948. (72 S.) DM 4,50.

Arthur do Prado, Action du photon sur l'électron. Théorie Photocinétique de l'atome. Rio de Janeiro: Duake, Neves & Cie. (62 S.)

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Jack W. Herbstreit und Joseph R. Jöhler, Frequenzänderung der Intensität des kosmischen Radiumrauschens. Es werden Ausdrücke für das maximale u. minimale kosm. Rauschen in Abhängigkeit von der Frequenz abgeleitet u. der dazugehörige Exponent experimentell bestimmt. (Nature [London] 161. 515—16. 3/4. 1948. Washington, Nat. Bur. of Stand.) STEIL. 113

Friedrich Nölke, Zu C. F. v. Weizsäckers Hypothese über die Entstehung des Planetensystems. Nach Ansicht des Vf. ist die Hypothese von v. WEIZSÄCKER (vgl. C. 1944. II. 618) mit der Himmelsmechanik nicht zu vereinbaren. (Z. Astrophysik 25. 58—69. 1948. Bremen.) KIRSCHSTEIN. 113

C. F. v. Weizsäcker, Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von Herrn F. Nölke. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung auf die Einwände von F. NÖLKE, die als zu speziell angesehen werden. (Z. Astrophysik 25. 70—71. 1948. Göttingen.) KIRSCHSTEIN. 113

A. Budó und I. Kovács, Über die Feinstruktur des $^4\Sigma$ -Zustandes zweiatomiger Moleküle. Kurze Notiz über den Einfl. der Bahn-Spin-Kopplung auf die Multiplettstruktur der $^4\Sigma$ -Zustände. (Physic. Rev. [2] 73. 1120. 1/5. 1948. Budapest, Univ., Dep. Theoret. Phys.) A. REUTER. 118

Lalji Lal, Neue Banden im zweiten negativen oder ultravioletten Bandensystem des O_2^+ -Moleküls ($2\text{II}_\gamma \rightarrow 2\text{II}_\alpha$). Das UV- O_2^+ -Bandenspekt. wurde durch Hochfrequenzentladung (750—850 kHz) in O_2 angeregt u. mit einem kleinen HILGER-Prismen-Spektrographen photographiert. Die Unters. des Spekt. ergab viele neue Banden; sie werden in einer Tabelle angegeben. Die Zuordnung zu den Schwingungsquantenzahlen wird diskutiert. Weitere Banden, die zum Teil schon von JOHNSON (Proc. Roy. Soc. 105. [1924.] 683) beobachtet wurden, haben keinen Platz in dem gegenwärtig angenommenen (v' , v'')-Schema des 2. negativen Systems. Alle Bemühungen, die Bandenstruktur mit den bekannten Niveaus des O_2^+ -Mol. in Übereinstimmung zu bringen, sind fehlgeschlagen. (Physic. Rev. [2] 73. 255. 1/2. 1948. Kanpur, India, D. A. Coll.) LIERMANN. 118

B. Ja. Dain, Neue Untersuchungsergebnisse über Elektronenaustauschspektren bei Elektrolytlösungen. Auf Grund von Absorptionsmessungen an mit UV (Hg) bestrahlten Lsgg. von $Cu(ClO_4)_2$ u. $Fe(ClO_4)_3$ in W., Methyl-, Äthyl- u. Butylalkohol sowie von $Fe(ClO_4)_3$ in W.-Methylalkoholgemischen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die UV-Banden der Fe^{+++} - u. Cu^{++} -Ionen zum Typ der Elektronenaustauschspektren (RAVINOWITSH, Rev. Mod. Physics 14. [1942.] 172), gehören. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая. [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 513—18. Sept./Okt. 1948.) AMBERGER. 118

S. Mrozowski, Über die Struktur der Quecksilberbande $\lambda 2540$. Die Bande des Hg_2 bei $\lambda 2540$ wurde mit hoher Dispersion in Emission untersucht. Das langwellige Maximum wurde in 2 scharfe Komponenten aufgelöst u. eine Serie von zusätzlichen, sehr scharfen Linien (oder Kanten) beobachtet. Die Schärfe der Linien ist schwer mit der Deutung dieser Bande als $^3O_{u^+} \rightarrow ^1\Sigma_g^-$ -Übergang zu vereinbaren. Auch die Bande $\lambda 2482$ des Hg_2^+ wurde untersucht u. eine komplexe Struktur einer Anzahl von Kanten gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 1233—34. 15/5. 1948. Great Lakes Carbon Corp.) SCHOENECK. 118

A. G. Smith, Harold Ring, W. V. Smith und Walter Gordy, Interatomare Abstände und Kernquadrupolkopplung von $CICN$, $BrCN$ und JCN . Aus Mikrowellenmessungen der reinen Rotationsspektren von $CICN$ ($J = 2 \rightarrow 3$ Übergang), $BrCN$ ($J = 3 \rightarrow 4$) u. JCN ($J = 4 \rightarrow 5$) wurden die Kern- u. Molekularkonstanten bestimmt. Für die Trägheitsmomente in den Grundschwingungszuständen ergaben sich in $g \cdot cm^2 \cdot 10^{-40}$ für $^{35}Cl^{12}C^{14}N$ 140, 5_{11} , für $^{35}Cl^{13}C^{14}N$ 141, 2_{13} , für $^{37}Cl^{12}C^{14}N$ 143, 4_{80} , für $^{37}Cl^{13}C^{14}N$ 144, 2_{83} , für

$^{81}\text{Br}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 204, 7₉₀, für $^{79}\text{Br}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ 205, 9₆₄, für $^{81}\text{Br}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ 207, 1₇₂, für $^{127}\text{J}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 260, 0₉₉ u. für $^{127}\text{J}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ 264, 0₇₂. Die interatomaren Abstände in A für die Grundsvingungszustände wurden bestimmt zu C—Cl = 1,630, C—N = 1,163 für ClCN, C—Br = 1,789, C—N = 1,160 für BrCN u. C—J = 1,995, C—N = 1,159 für JCN. Die C-Halogenabstände in diesen Halogenocyaniden sind wesentlich kürzer als die entsprechenden Abstände in den Methylhalogeniden. Dieser Effekt wird zum größten Teil einer Resonanz zwischen den Elektronenstrukturen $\text{X}^+ = \text{C} = \text{N}^-$ u. $\text{X}-\text{C} = \text{N}$ zugeschrieben, die der XC-Bindung etwas Doppelbindungscharakter verleiht. Dieser Resonanztyp sollte auch den Bindungsgrad von CN herabsetzen; man sollte deshalb einen etwas größeren C—N-Abstand erwarten, als er für eine normale Dreifachbindung bekannt ist. Dieser Effekt konnte tatsächlich beobachtet werden, denn der C—N-Abstand beträgt 1,149 Å. — Aus der Hyperfeinstruktur wurden noch die Quadrupolkopplungen bestimmt. (Physic. Rev. [2] 74. 370 bis 372. 15/8. 1948. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 118

Ralph L. Seifert, *Das spektrale Emissionsvermögen und das Gesamtemissionsvermögen von Berylliumoxyd*. Die Messungen des Gesamtemissionsvermögens nichtmetall. Oberflächen war bisher auf niedrige Temperaturbereiche (z. B. 140—500° F wie bei McDermott, C. 1937. II. 2212) beschränkt, wenn die Oberfläche nicht in spezieller Weise behandelt wurde. Dabei konnte aber leicht das Emissionsvermögen beeinträchtigt werden. Für höhere Temp. als 1700° benutzte Vf. die Extrapolation $\epsilon = W/\sigma T^4$. Zur Eichung des Strahlungsrohres wurden die von Ornstein (C. 1936. II. 1490) an W aufgestellten Daten benutzt. Vf. untersuchte mehrere Be-Proben, die in verschied. Weise vorbehandelt waren. Pt wurde auf eine Hälfte der einen Probenoberfläche in der Dicke 0,001—0,002 cm aufgedampft u. der Be-Block auf erhitzte Pt-Bänder gelegt, die für 30 Min. auf 1600° gehalten wurden. Dabei stieg die Temp. der Be-Oberfläche auf ca. 1400°. Die Helligkeit des Pt wurde mit der des Be verglichen, wobei zur Temperaturermittlung die Daten von Stephens (C. 1939. II. 17) dienten. Der F. von Au (1336° K) wurde bei jeder Probe als Kontrolle benutzt, ebenso der von Na_2SO_4 (1342° K). Es ergab sich, daß Erhitzen im Muffelofen von heißgepreßtem Be wenig oder keinen Einfl. auf das spektrale oder gesamte Emissionsvermögen hat. Verunreinigungen in dunklen Proben (z. B. in Graphitformen heißgepreßtes, hochehitztes Be-Pulver) u. große Kristallformen erhöhen das spektrale (Bezugswellenlänge 6500 Å) u. Gesamtemissionsvermögen etwa um den Faktor zwei. (Physic. Rev. [2] 73. 1181—87. 15/5. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Lab.)

ROEDER. 118

J. H. van Santen und J. Th. G. Overbeek, *Diskrete Energieniveaus in Ionengittern*. Allg. Überblick über die aus scharfen Linien bestehenden Spektren, die bei Ionenkristallen auftreten, welche Elemente der Seltenen Erden oder Übergangselemente enthalten. Es werden bes. die Aufspaltung der Terme im Kristallfeld u. die Übergänge zwischen den Aufspaltungstermen besprochen. (Chem. Weekbl. 44. 285—91. 22/5. 1948. Eindhoven N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Naturkundig Lab., Utrecht Univ. Van't Hoff-Labor.)

FAESSLER. 118

M. Eucken und J. Wagner, *Schwefelverbindungen*. 3. Mitt. *Polythionate*. Es werden die Raman-Spektren von kristallisiertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ u. einer 10%ig. Lsg. von Kaliumpentathionat aufgenommen. Gemeinsam diskutiert u. ausgedeutet unter Zuhilfenahme von einfachen Modellrechnungen werden die Spektren von Dithionat u. Thiosulfat. Für das erstere wird Äthanstruktur abgeleitet. Die aus den bekannten Strukturen unter Annahme einer Schwefelkette abgeleiteten Erwartungen für die Spektren stimmen nicht vollständig mit den Messungen überein: Der Typus des Thiosulfatspektr. wird noch beobachtet, die Frequenzverschiebungen werden durch Winkelspreizung erklärt, das Fehlen der S—S-Frequenz bei 500 cm^{-1} im Tetrathionat kann auch durch eine andere Modellannahme nicht erklärt werden. (Acta physica austriaca 1. 339—45. April 1948. Graz, TH, Phys. Inst.)

GOUBEAU. 120

Walter Gordy, *Mikrowellen-Spektroskopie*. Ausführliches Übersichtsref. über die Fortschritte der Mikrowellen-Spektroskopie, die im Gebiet von ca. 3 mm bis ca. 20 cm Wellenlänge arbeitet, im einzelnen werden besprochen: Meßinstrumente u. experimentelle Methoden, Absorptionsspektren von Gasen u. Dämpfen, Best. von Mol.- u. Kerneigg., Unterss. an Fl. u. Festkörpern, Anwendungen der Mikrowellenspektroskopie: Stabilisierung der Frequenz von Oszillatoren, Spektrallinien als Frequenznormale, qualitative u. quantitative Analyse von Gasen u. Dämpfen. (Rev. mod. Physics 20. 668—717. Okt. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physics.)

A. REUTER. 121

F. A. Kröger und W. Hoogenstraaten, *Abklingen und Auslöschung der Fluoreszenz von Willemite*. Vf. zeigen an Hand von Messungen an der Stärke u. dem Abklingen der Fluoreszenz von Mn-aktiviertem Willemite, daß die durch kurzwelliges UV angeregte Strahlung auf zwei Arten abklingt u. gelöscht wird. Die erste beginnt beim hochangeregten Zu-

stand, wie er während der Erregung erreicht wird. Ihre Geschwindigkeit wird von einem Prozeß 1. Ordnung bestimmt, der in Abhängigkeit von einem Prozeß 2. Ordnung die Ursache ist, daß die Stärke der Fluoreszenz von der Intensität der Erregung abhängig ist. Er wird durch Fe u. Mahlen in der Kugelmühle verstärkt. Die zweite Art des Abklingens beginnt beim angeregten Zustand des Mn-Zentrums. Sie läuft parallel mit dem Übergang zur schwachen Fluoreszenz u. beeinflußt damit das Abklingen. Sie ist stark temperaturabhängig. Der Unterschied kann unter der Annahme einer Aktivierungsenergie befriedigend beschrieben werden. Bei Erregung durch langwelliges UV verläuft nur die zweite Art des Abklingens. (Physica 14. 425—41. Sept. 1948. Eindhoven, Ned. Philips Glühlampenfabrik, Nat. Lab.)

H. A. LEHMANN. 125

F. A. Kröger, *Der Einbau von Uran in Calciumfluorid*. Man erhält ein stark fluoreszierendes $\text{CaF}_2\text{-U}$, wenn nach der Präparierung des CaF_2 mit 0,04—0,5 Mol-% UO_3 beim Glühen 6—25 Mol-% CaO zugesetzt werden. Ohne diesen Zusatz ist die Fluoreszenz wesentlich schwächer. Es wird vom Vf. eine Erklärung hierfür gegeben. Die Möglichkeit des Entstehens von Gitterleerstellen oder Zwischenstellen beim Einbau von UO_3 in CaF_2 erfordert einen großen Betrag an freier Energie u. wird daher unwahrscheinlich. Es wird eine feste Lsg. von Ca_2F_4 u. $(\text{CaU})\text{O}_4$ angenommen, da wahrscheinlich ist, daß ein zusätzliches O-Atom als CaO aufgenommen werden muß, wenn U als UO_3 eingebaut wird. Die stabilste Konfiguration wird entstehen, wenn die O-Atome dem U benachbart sind. Ist ein Ca im CaF_2 von 8 F-Atomen umgeben, so wird das Zentrum der Fluoreszenz beim U-Atom, umgeben von 4 O-Atomen u. 4 F-Atomen, liegen. (Physica 14.488. Sept. 1948.)

H. A. LEHMANN. 125

Th. P. J. Botden und F. A. Kröger, *Energieübertragung in angeregtem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ce-Mn}$ und $\text{CaSiO}_3\text{-Pb-Mn}$* . Mit Ce^{3+} -Ionen aktiviertes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zeigt bei Anregung mit $\lambda < 3500 \text{ \AA}$ eine UV-Emission, die aus zwei sich überlappenden Banden besteht mit Maxima bei ca. 3470 \AA u. 3660 \AA . Mit Pb aktiviertes CaSiO_3 zeigt bei Anregung durch $\lambda < 2900 \text{ \AA}$ eine UV-Absorption mit einem Maximum bei 3200 \AA . Mit Mn als zweiten Aktivator wird in beiden Phosphoren ein großer Teil der absorbierten Energie von Ce- bzw. Pb-Zentren zu den Mn-Zentren übertragen. Das Fluoreszenzspektr. besteht aus einer schwachen ultravioletten Ce- oder Pb-Emission u. einer starken orangefarbenen Mn-Emission. Die Quantenausbeute der roten Emission ist etwa 55% für mit Mn u. Ce aktiviertes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ u. ca. 75% für mit Pb u. Mn aktiviertes CaSiO_3 . Für beide Phosphore ist die Quantenausbeute zwischen -150° u. $+250^\circ$ nahezu konstant. (Physica 14. 553—65. Dez. 1948.)

GOTTFRIED. 125

H. A. Klasens, W. Ramsden and Chow Quantie, *Die Beziehung zwischen Lichtausbeute und Anregungsintensität bei Zinksulfidphosphoren*. Nach RIEHL (C. 1939. II. 796) ist die Emission E von ZnS nicht immer proportional der Anregungsintensität J; bes. bei Temp., bei denen Auslöschung erfolgt, nimmt die Lichtausbeute mit abnehmender Erregung stärker ab. Dieses Verh. wird an Hand von Intensitätsmessungen der blauen Fluoreszenzbande von ZnS · Ag, das geringe Spuren von Ni u. Co (als Killer) enthält, untersucht, um festzustellen, ob die Lochwanderungstheorie die Änderung von E mit T u. der anregenden Intensität J zu erklären vermag. Mit der 365 μ -Linie wird eine auf Temp. zwischen 0 u. 200° heizbare Leuchtstoffschicht bestrahlt. Die blaue Ag-Lumineszenz wird mit einem Elektronenvervielfacher gemessen. Nach KLASENS ist: $I/\mu J = 1/I + c(\beta_1 J)^{-1/2}$; wobei I die Intensität der blauen Bande (gleich $\beta_1 n n_1$, n = Zahl der freien Elektronen pro cem, n_1 = Zahl der Löcher in den „blauen Zentren“ pro cem) J die Intensität der erregenden Strahlung, β_1 der Rekombinationskoeff. für die blauen Zentren, μJ die Zahl der erregten blauen Zentren pro Sek. u. cem, c ein Faktor proportional zur Zahl der Killerzentren u. zu $e^{-E/kT}$, E = Abstand zwischen dem Term der blauen Zentren u. dem gefüllten Band ist. Bei einem ZnS mit 0,01% Ag u. verschied. Co-Konz. wächst J/I gegen $J^{-1/2}$ um so mehr, je höher die Temp. u. die Co-Konzentration. Jedoch ist die Abhängigkeit nicht linear. Als Ursache dafür wird angegeben, daß obige Gleichung nur gilt, wenn die Koeffizienten für die Elektronenrekombination mit der blauen Bande (β_1) u. mit den Killerzentren (β_2) gleich sind. Aber vermutlich ist $\beta_2 > \beta_1$. Die zu erwartende Linearität zwischen J/I gegen $I^{-1/2}$ (nicht $J^{-1/2}$) wird gut erfüllt. Aus der Änderung der Intensitätsabhängigkeit mit der Temp. zwischen 0 u. 100° errechnet sich der Abstand zwischen Aktivatorterm u. oberstem gefülltem Band zu 0,37 eV. (J. opt. Soc. America 38. 60—65. Jan. 1948. London Philips Lamps Ltd., Material Res. Labor.)

RUDOLPH. 125

Ss. I. Golub, *Lumineszenz von Silberhalogenidsalzen*. Vf. untersucht Fluoreszenz- u. Anregungsspektren von gelbgrün fluoreszierenden AgBr - u. bes. von intensiv blau fluoreszierenden AgCl -Einkristallen mit u. ohne MnCl_2 -Zusatz. Die blaue AgCl -Bande ist durch überschüssiges Ag, die rote durch Mn (0,03—0,08 Mol-%) bedingt. Vf. gibt je eine Kurve

der spektralen Emissionsverteilung von reinem AgCl (Maximum ca. 480 m μ) u. von AgCl-Mn (zusätzliches Maximum 650 m μ), sowie der spektralen Erregungsverteilung von AgCl (Maximum 365 m μ). Die Abklingung von AgCl folgt dem Gesetz $I = A \cdot t^{-\alpha}$ mit $\alpha = 0,25$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1153–55. 1/6. 1948. Odessa, Metschnikow-Univ., Wiss. Forschungs-Inst. für Physik.) AMBERGER. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

W. Shockley, *Elektronenpolarisierbarkeit von O²⁻ in Gegenwart von Ti⁴⁺*. BERBERICH u. BELL (C. 1941, I. 2085) zeigten, daß die hohe DK von TiO₂ nicht unbedingt sehr hohe Werte für Elektronen- oder Atompolarisation verlangt. Jetzt wird darauf hingewiesen, daß die Elektronenpolarisierbarkeit α (O²⁻) in TiO₂ u. CaTiO₃ ca. 80% höher ist als in anderen Metalloxyden. (Physic. Rev. [2] 73. 1273. 15/5. 1948. Bell Telephone Labor.) A. REUTER. 132

W. Klemm und P. Pirscher, *Das Leitvermögen der Vanadinoxyde*. Es wurden die Leitfähigkeiten an Pulvern der Zus. V₂O₃ u. V₂O₄ bestimmt. Die Leitfähigkeit des V₂O₃ konnte nicht festgestellt werden, da die Präpp. nicht den vollen Geh. an O₂ haben u. dadurch die Leitfähigkeit ρ erheblich erhöht wird. Im Gebiet der α' -Phase treten sehr hohe ρ -Werte auf, da V⁴⁺ u. V⁵⁺ nebeneinander vorhanden sind. VO₂ leitet verhältnismäßig schlecht. Bei weiterer Abnahme von O₂ in der α -Phase nimmt ρ stark zu. In der β -Phase erreicht ρ bei der Zus. V₃O₅ ein ausgeprägtes Minimum, welches mit der Phasengrenze $\gamma + \beta$ zusammenzufallen scheint. In der γ (V₂O₃)-Phase ist ρ verhältnismäßig hoch (Halbleitereigenschaften). (Optik 3. 75–80. 1948. Kiel, Univ., Inst. f. anorg. Chem.) ENSLIN. 135

Georges Mannevy-Tassy, *Untersuchung der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur bei einer ferromagnetischen Legierung*. Zwischen –200° u. +800° wird der spezif. elektr. Widerstand der Legierung MnSb u. zum Vgl. der der reinen Metalle Mn u. Sb gemessen. Bei tiefer Temp. verbleibt ein recht großer Restwiderstand bei der Legierung. Bis Raumtemp. verläuft bei der Legierung der Widerstand reversibel mit der Temp., beschreibt dann aber bis zu einer Temp. von 540° bei Zu- bzw. Abnahme der Temp. Hysteresecyden und verläuft oberhalb 540° wieder reversibel. Bei Temperaturzunahme geht der Widerstand der Legierung weit oberhalb des Curiepunktes (300°) über ein Maximum bei 450°, nimmt zu höheren Temp. danach wieder stark ab, bleibt prakt. konstant zwischen 550 u. 620° u. steigt bei dieser Temp. sehr steil an. Die reinen Metalle zeigen kein anomales Verhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1592–93. 19/5. 1948.) FAHLENBRACH. 136

A. Komar und I. Portnjagin, *Der elektrische Widerstand der Legierung Cu₃Pd im magnetischen Querfeld und die Fernordnung der Atome*. Vff. beobachteten, daß die relative Änderung des Widerstandes $\Delta R/R$ im magnet. Querfeld für eine geordnete Cu–Pd-Legierung mindestens 250mal so groß ist wie für eine ungeordnete. Das Verf. zur Herst. des geordneten Zustandes wird kurz beschrieben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 365–66. 21/4. 1948. Uraler Ind. Kirow-Inst. u. Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 136

A. Komar und I. Portnjagin, *Anomale Veränderung des elektrischen Widerstandes einer Ni₃Mn-Legierung im magnetischen Feld*. Die untersuchte Ni–Mn-Legierung, deren CURIE-Punkt von der therm. Vorbehandlung abhängt, hat sowohl im Längs- als auch im Querfeld einen geringeren Widerstand ($\Delta R < 0$). Dieser Effekt kann nach der vorliegenden Theorie nicht erklärt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 569–70. 1/5. 1948.) KIRSCHSTEIN. 136

G. Foëx, *Antiferromagnetismus und Abstand der Atome in bestimmten Manganverbindungen*. Man nimmt allg. an, daß die Frage, ob ferromagnet. oder antiferromagnet. Zustände bei Mn oder den Mn-Verbb. durch den Abstand zwischen den Mn-Atomen bestimmt sind, da für das Auftreten von Ferromagnetismus ein Atomabstand von 1–1,6 Å erforderlich ist u. bei kleineren Abständen Antiferromagnetismus auftreten soll. Vf. zeigt eine ganze Reihe von Ausnahmen von dieser Regel. Die Heusler-Legierungen besitzen nach Ansicht des Vf. einen zu hohen Abstand der Mn-Atome von 2,7 Å. MnO, MnS, MnSe, MnFe sind antiferromagnet. trotz günstiger Abstände zwischen 1,4 u. 2,15 Å. Andererseits ist MnSb ferromagnet., was auch nicht mit der Abstandsregel erklärt werden kann. (J. Physique Radium [8] 9. 15S–16S. März 1948. Straßburg, Univ., Physikal. Inst.) FAHLENBRACH. 137

M. H. Dilke, D. D. Eley und E. B. Maxted, *Katalytische Gifte und die magnetische Suszeptibilität*. Vorläufige Messungen an Pd-Metall, an das Dimethylsulfid adsorbiert ist, ergeben, daß durch die Adsorption eine Erniedrigung der Suszeptibilität des Pd eintritt,

die wahrscheinlich durch den Eintritt eines Elektrons des Schwefels in die α -Schale von Pd zu erklären ist. (Nature [London] 161. 804. 22/5. 1948. Bristol, Univ., Chem. Abt.)

ATBRECHT. 137

L. F. Bates und J. H. Davis, *Der Einfluß der Temperatur auf die Änderungen des Wärmeinhalts bei der Magnetisierung der Nickel-Silizium-Legierung W 5*. Im Anschluß an einen Vortrag von HARRISON wird bei der Legierung W 5 (ca. 95% Ni, 4% Si, Rest Mn, Fe, Cu), die einen CURIE-Punkt bei Raumtemp. besitzt, gefunden, daß die Magnetisierungswärme $fH \cdot dJ$ bei einem Maximalfeld von 183 Oe von 316 erg/cm³ pro Magnetisierungscyclus bei 20° auf 212 erg/cm³ bei 30° abfällt, während gleichzeitig die maximale Magnetisierung von 18,3 auf 6,1 Gauß abnimmt. Die Änderungen des Wärmeinhalts (maximale Abkühlungen) nehmen ab von 98,460 erg/cm³ bei 20° auf 23,300 erg/cm³ bei 30°. (Proc. physic. Soc. 60. 307. 1/3. 1948. Nottingham, Univ. Coll.)

FAHLENBRACH. 137

R. Street, *Die Änderung des Youngschen Moduls von Kobalt mit der Magnetisierung*. An Co (Reinheitsgrad 98,4%) wird der ΔE -Effekt im ungeglühten Zustande u. nach Glühung im Vakuum bei 1000° mit langsamer Abkühlung bei Magnetfeldern bis zu 700 Oe eingehend untersucht. Der E-Modul wurde dabei dynam. aus Magnetostruktionsschwingungen erhalten. Außerdem wurde gleichzeitig das Dämpfungskoeffizient in der Größenordnung von 10^{-3} bestimmt. Die Ergebnisse werden nach der Theorie der Elementarvorgänge der techn. Magnetisierung diskutiert. Die verschied. Ergebnisse an der geglühten u. ungeglühten Probe wurden durch die stärkeren inneren Spannungen der letzteren erklärt. (Proc. physic. Soc. 60. 236—43. 1/3. 1948. Nottingham, Univ. Coll.)

FAHLENBRACH. 137

L. F. Bates und E. G. Harrison, *Die adiabatischen Temperaturänderungen, die die Magnetisierung in tiefen und mittleren Feldern begleiten. Eine weitere Untersuchung an Eisen*. Die früheren Unters. von BATES u. Mitarbeitern über die Änderungen des Wärmeinhalts ferromagnet. Stoffe bei stufenweiser Änderung der Magnetisierung werden mit einem verbesserten Flußmesser an je einer Probe aus Armco-Eisen u. Elektrolyteisen fortgeführt u. dabei eine Genauigkeit erzielt, die auch die unbedingt notwendige Unters. von Einkristallen gestattet. Das WARBURGSche Gesetz konnte nicht bestätigt werden. Bei sehr kleinen Feldstärken hängen die adiab. Temperaturänderungen sehr stark vom Reinheitsgrad ab. (Proc. physic. Soc. 60. 225—36. 1/3. 1948. Nottingham, Univ. Coll.)

FAHLENBRACH. 137

J. B. Birks, *Die Messung der Permeabilität von schwach leitenden ferromagnetischen Werkstoffen bei Zentimeter-Wellenlängen*. Die Hochfrequenzpermeabilität gutleitender ferromagnet. Stoffe hat sich von der Meßmeth. abhängig erwiesen, da man dem komplexen Charakter nicht genügend Rechnung getragen hat. Zur Klarstellung eignen sich Unters. an schwachleitenden Ferromagnetica (feine Pulver, Ferrite u. andere Oxyde), die zwischen 1,25 u. 60 cm Wellenlänge untersucht werden. Die Unters. an γ -Fe₂O₃ zeigen, daß die beobachtete magnet. Dispersion in erster Linie eine Materialeig. ist. Sie darf nicht dem Skin-Effekt zugeschrieben werden. (Proc. physic. Soc. 60. 282—92. 1/3. 1948. Glasgow, Univ., J. C. J. Research Fellow.)

FAHLENBRACH. 137

J. B. Birks, *Magnetische Dispersion in Carbonyleisenpulver bei Mikrowellen*. Die Unters. des Vf. (vgl. z. B. C. 1947. 1164; 1948. I. 13 u. 1382) über magnet. u. dielekt. Eig. von ferromagnet. Verb. bei Wellenlängen zwischen ca. 60 u. 3 cm werden durch Messungen an Gemischen (verschied. Prozentgeh.) von Carbonyleisenpulver u. Paraffinwachs fortgeführt. Das Verh. des Fe unterscheidet sich von dem der früher untersuchten Eisenoxyde, was durch die hohe Leitfähigkeit des Fe u. den daraus folgenden Skineffekt erklärt wird. Die Beobachtungen lassen sich mit Hilfe der KITTELSchen Theorie (vgl. C. 1946. I. 714) gut verstehen; es hat sogar den Anschein, als ob eine Ausarbeitung des KITTELSchen Modells zu einer besseren Übereinstimmung mit den Beobachtungen an massivem Fe führen könnte. (Physic. Rev. [2] 74. 843—44. 1/10. 1948. Glasgow, Univ., Dep. of Natural Philos.)

SCHOENECK. 137

J. G. Daunt und A. R. Miller, A. B. Pippard und D. Shoenberg, *Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines Magnetfeldes in Supraleitern*. Wegen der Widersprüche in den Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines Magnetfeldes in Supraleitern stellen Vf. die bisherigen experimentellen Arbeiten kurz zusammen. (Vgl. C. 1948. I. 1383.) (Physic. Rev. [2] 74. 842. 1/10. 1948. Columbus, Ohio, Univ., Mendenhall Lab., u. Cambridge, Royal Soc. Mond. Lab.)

O. ECKERT. 137

B. Bleaney, *Paramagnetische Resonanz bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. 1949. II. 287.) Mit Hilfe der Meth. der paramagnet. Resonanz wird bei Salzen der Fe-Elemente nach den Bedingungen für das Auftreten von Absorptionslinien gesucht. Bei Raumtemp. u. einer Wellenlänge von 3 cm sind Linien vorhanden bei $3d^3 Cr^{+++}$, $3d^4 Cr^{++}$, $3d^5 Fe^{+++}$ u.

Mn⁺⁺ u. 3 d⁹ Cu⁺⁺. Wegen zu kurzer Relaxationszeit der Spin-Gitterwechselwrg. ist Resonanzabsorption bei 3 d¹ Ti⁺⁺⁺, 3 d⁶ Fe⁺⁺ u. 3 d⁷ Co⁺⁺ nur bei tiefen Temp. vorhanden. Wie eine Unters. an Einkristallen von 4 Cr-Alaunen zeigt, sind die Spektren zu deuten, wenn man annimmt, daß das Gitter ein elektr. Feld von kub. Symmetrie mit geringer Überlagerung einer trigonalen Symmetrie erzeugt. (Proc. physic. Soc. 61. 573. 1/12. 1948. Oxford.) FAHLENBRACH 137

R. Ruyssen und R. Loos, *Elektrokinetische Potentiale von gealterten BaSO₄-Kristallen*. Eine Unters. der Stromungspotentiale an Diaphragmen von gefältem und gealtertem BaSO₄ in wss. u. wss.-alkoh. Lsgg. von KCl (10⁻⁵ mol.) hatte folgende Ergebnisse: 1. Die Ladung des BaSO₄ ist in beiden Fällen negativ, vorausgesetzt, daß das BaSO₄ vorher nicht mit einer anderen Lsg. in Berührung war. 2. Ersetzt man die wss. Lsg. durch die wss.-alkoh. oder die wss.-alkoh. Lsg. durch reines H₂O, dann wird die Ladung des BaSO₄ positiv. Im ersten Fall läßt sich die Ladung nochmals umkehren, wenn man die Kristalle aus dem Diaphragma nimmt u. sorgfältig mit der wss.-alkoh. Lsg. wäscht. 3. In einer gesätt. BaSO₄-Lsg. ohne Fremdelektrolyt sind die Kristalle negativ geladen. Vff. schließen hieraus, daß die n. Gleichgewichtsladung des BaSO₄ negativ ist. Die Umkehrung des Potentials bei Ersatz der wss. durch die wss.-alkoh. Lsg. erklären sie mit einer Löslichkeitserniedrigung des BaSO₄ u. nachfolgender bevorzugter Adsorption von Ba⁺⁺-Ionen. (Nature [London] 162. 741. 6/11. 1948. Gent, Univ., Dep. of Med. Chem.)

GABRIELE GÜNTHER. 139

Jacques Faucherre, *Über die Kondensation basischer Ionen bei der Hydrolyse von Aluminium- und Uranylnitrat*. (Vgl. GÉLOSO, FAUCHERRE (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. [1948.] 200.) Eine Unters. der Hydrolyse von Al(NO₃)₃ ergab, daß sie nach zwei verschied. Gleichgewichten abläuft: für C > 1 · 10⁻² herrschen doppelkondensierte bas. Ionen vor gemäß 2 Al³⁺ + 2 H₂O ⇌ {(Al⁺⁺OH)₂} + 2 H⁺. Die Hydrolysenkonstanten sind für μ (Ionenstärke) ~ 0,60 5,82 · 10⁻⁹ u. für μ ~ 0,12 8,72 · 10⁻⁹. Für C < 5 · 10⁻³ herrschen einfache bas. Ionen vor gemäß dem Gleichgewicht Al³⁺ + H₂O ⇌ {Al²⁺OH} + H⁺; die Hydrolysenkonstanten für die gleichen Ionenstärken sind 1,07 · 10⁻⁶ bzw. 1,83 · 10⁻⁶. — Für UO₂(NO₃)₂ existiert nur ein Hydrolysengleichgewicht: 2 UO₂⁺⁺ + 2 H₂O ⇌ (UO₂⁺⁺OH)₂ + 2 H⁺. Die Hydrolysenkonstanten sind für μ ~ 0,60 1,07 · 10⁻⁶ u. für μ ~ 0,60 1,90 · 10⁻⁶. Die berechneten p_H-Kurven stimmen gut mit den experimentell ermittelten überein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1367—69. 20/12. 1948.) GOTTFRIED. 139

M. Smirnow, *Die Kontaktspannung zwischen Quecksilber und Cadmiumamalgam*. Die nach der Meth. von CHALTIKIAN u. PROSKURNIN (C. 1936. II. 2682) durchgeführte Messung der Kontaktspannung zwischen Hg u. Cd-Amalgam bestätigt ebenso wie die Messungen von KARPATSCHEW u. STROMBERG (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 17. [1943.] 1) an Tl-Amalgam die Vorstellungen FRUMKINS (C. 1928. II. 2631). (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 349—50. März 1948. Swerdlowsk, Inst. für Chem. u. Metallurg. der Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Elektrochem.) AMBERGER. 140

Ugo Croatto und Costanza Bruno, *Elektromotorische Kräfte bei Elementen mit festen Elektrolyten. Diskussion des allgemeinen Falls der Elektrolyte mit gemischter Stromleitung*. Vorl. Mitt. Kurze Übersicht über die bisherigen Arbeiten über EMK.-Messungen an Elementen mit festen Elektrolyten. Verwendungsmöglichkeiten solcher Elemente werden erörtert. (Gazz. chim. ital. 78. 881—93. Dez. 1948. Padua, Univ., Ist. di Chim. gen.)

ENDRASS. 140

Jean Mercadié, *Über die Diffusionsschicht im stationären Zustand in der Umgebung einer Metallelektrode bei vollkommener Dissoziation der Elektrolyte*. Es wird die Verteilung der Konz. u. des Feldes im Inneren der Diffusionsschicht an dem typ. Fall einer Cu-Elektrode in n-H₂SO₄, die als vollkommen dissoziiert angenommen wird, untersucht. Für das elektr. Feld wird die folgende Relation gefunden (wobei c u. c' die Konz. von Cu⁺⁺ u. SO₄⁻, D die DK von H₂O, F die Faraday-Konstante bedeuten): div E = 4π/D F (2c - 2c'). Es ergibt sich, daß die Äquipotentialflächen die Flächen gleicher Konz. sind u. die Stromlinien mit den Linien des Kraftfeldes ident. sind. In der Diffusionsschicht besteht eine elektrostat. positive Ladung. Sie hat das Bestreben, die Stromdichte auf der Anodenoberfläche gleichmäßig zu verteilen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1450 bis 1451. 3/5. 1948.) J. FISCHER. 141

R. Haul und E. Scholz, *Anodische Grenzflächen-Reaktionen an der Quecksilber-Tropf-elektrode*. Vff. finden, daß analog den Halogeniden bei anod. Polarisation der tropfenden Hg-Elektrode Azide konzentrationsrichtige polarograph. Stufen ergeben. Die depolarisierende Wrgk. der Azid-Ionen beruht darauf, daß die anod. in Lsg. gehenden Hg-Ionen als Hg₂(N₃)₂ niedergeschlagen werden. Es ist daher möglich, Azide polarograph. quanti-

tativ zu bestimmen. Auf den Stromspannungskurven von Chloriden, Bromiden u. Aziden treten konzentrationsunabhängige Vorstufen auf, die auf einer Adsorption an der Hg-Oberfläche beruhen. Dieser Adsorptionsstrom ist durch die maximal in monomolekularer Schicht adsorbierbare Zahl von Moll. begrenzt. Die Richtigkeit dieser Deutung u. der daraus abgeleiteten Beziehungen wurde in verschied. Weise experimentell geprüft. Die an der Tropfenoberfläche sich abspielenden Grenzflächenvorgänge wurden ferner oszillograph. verfolgt; dabei wurde u. a. gefunden, daß die Abscheidung des Hg-Azids im Gegensatz zur Kalomelbldg. erst bei erheblicher Übersättigung u. wesentlich langsamer erfolgt. Die anod. Depolarisationspotentiale wurden bestimmt u. ihre verschied. Konzentrationsabhängigkeit hinsichtlich der Elektroden-Rkk. diskutiert. Die Ähnlichkeit des Azids mit den Halogeniden kommt in den Polarogrammen unmittelbar zum Ausdruck. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 226—34. Nov. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chemie u. Elektrochem., u. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst.) NIEMITZ. 142

N. D. Tomaschow, G. P. Ssinelschtschikowa und M. A. Wedenejewa, *Anoden- und Kathoden-Polarisationskurven für Fe und Cu in Sulfatlösungen mit Oxydationszusätzen*. Vff. untersuchten die Polarisation einer Fe-Anode u. einer Cu-Kathode in NaCl- u. Na₂SO₄-Lsgg. (0,01 n u. 0,5 n) mit Zusätzen von H₂O₂ (0,005 bis 0,5 n) u. K₂Cr₂O₇ (0,01 bis 0,2 n), um den Mechanismus der Korrosion von Cu-Stählen zu klären. H₂O₂ ist ein guter Depolarisator; K₂Cr₂O₇ wirkt auf Fe stärker passivierend, hat aber auf die Depolarisation der Kathode keinen stimulierenden Einfluß. Der Lokalstrom des Paares Fe—Cu wächst zunächst mit steigender Oxydationsmittelzugabe u. fällt später wegen der anod. Passivität steil ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 669—72. 1/8. 1948. Moskau, Stalin-Stahlinst., Labor. für Korrosion.)

KIRSCHSTEIN. 142

W. Ss. Danijel-Bek, *Zur Frage der Polarisation poröser Elektroden*. 1. Mitt. *Über die Strom- und Potentialverteilung innerhalb der Elektrode*. Es werden Differentialgleichungen aufgestellt für die Verteilung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Potentialverteilung im Innern poröser flacher oder zylindr. Elektroden. Der Einfl. des OHmschen Spannungsabfalls u. der Polarisation wird diskutiert. Die Anordnung, mittels derer in der positiven Elektrode des Alkali-Akkumulators u. in der Elektrode des LÉCLANCHÉ-Elements die Potentialverteilung gemessen wurde, wird beschrieben. Die Capillare einer Kalomelektrode wird im Innern der Elektrode bewegt, während mit der zweiten das Potential an der Oberfläche abgegriffen wird. Die experimentellen Befunde bei kathod. Polarisation werden durch die Gleichung gut wiedergegeben, wenn für die Stromdichte die geeignete Funktion eingesetzt wird. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 697—710. Juni 1948. Leningrad, Abt. des Zentral.-Wiss. Verbindungs-Forsch.-Inst.)

WIEDEMANN. 142

David C. Grahame, *Entropie, Enthalpie und freie Energie der elektrischen Doppelschicht an einer ideal polarisierten Elektrode*. Teil I. *Thermodynamische Theorie*. Die mit der Bldg. einer elektr. Doppelschicht (DS) verknüpften Änderungen der Entropie, Enthalpie u. der freien Energie werden am Beispiel der Zelle: Hg/KCl—KCl—HgCl/Hg besprochen, wobei die ideal polarisierte Elektrode die KCl adsorbierende Hg-Elektrode ist, an der sich die DS ausbildet. Es wird gezeigt, daß diese Elektrode wie eine solche in einer galvan. Zelle angesehen werden kann., so daß die gewöhnliche thermodynam. Behandlung solcher Zellen angewandt werden kann. Die thermodynam. kennzeichnenden Größen werden definiert u. Gleichungen für ihre Berechnungen angegeben. Der elektrochem. Prozeß in einer solchen Zelle wird besprochen u. eine Meth. angeführt, eine neue Eig., nämlich die Überführungszahl der Ionen in einer DS, zu berechnen. Schließlich wird gezeigt, daß gewisse Beziehungen bestehen zwischen der Elektrocapillaritätseig. der Metalle u. den thermodynam. Eig. von Kolloiden. Ausgehend von der thermodynam. Behandlung der Adsorption von Gas an einer festen Oberfläche wird die thermodynam. Behandlung der Salzadsorption beim Elektrocapillaritätsmaximum vorgenommen u. in allerdings nur angenäherter Weise die der Adsorption bei anderen Potentialen. (J. chem. Physics 16. 1117 bis 1123. Dez. 1948. Amherst, Mass., Am. Coll., Moore Lab. of Chem.) NIEMITZ. 142

W. I. Goldanski, *Zur Frage der elektrischen Doppelschicht*. Es werden die Bedingungen angegeben, bei denen die Poissonsche Gleichung lösbar ist; dann ist das Potential der Doppelschicht u. ihres diffusen Teils aus der Dicke u. der Leitfähigkeit der Adsorptionsschicht sowie aus der Zahl der in ihr enthaltenen Ionen berechenbar. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 845—48. 11/8. 1948. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

KIRSCHSTEIN. 142

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

Antonio E. Rodríguez, *Eine angenäherte Zustandsgleichung*. Kurze Mitt. über die Anwendung der Zustandsgleichung von BORN u. GREEN (Nature [London] 159. [1947.] 251) auf Ar. (Nature [London] 162. 304. 21/8. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Math. Physics.) KIRSCHSTEIN. 146

R. L. Longini, *Wirkung der Gasatmosphäre auf die Entgasungs- und Verdampfungsanteile von Antimon*. Auf Grund der kinet. Gastheorie ist anzunehmen, daß der Verdampfungsvorgang sich viel stärker verlangsamt als der Entgasungsprozeß, wenn man von der einfachen Verdampfung zum Diffusionsmechanismus übergeht. Man müßte also die Entgasung etwa durch Temperaturerhöhung beschleunigen u. trotzdem die Verdampfung hintanhalten können, wenn ein inertes Gas benutzt würde. So wurde eine erhitzte Sb-Probe in einer He-Atmosphäre auf einer Mikrowaage gewogen. Der Verdampfungsanteil wurde durch Einführen von 0,01 at He auf 2% reduziert, während die Entgasung bei diesem Druck durch das He prakt. nicht beeinflusst wurde. Erst bei einem He-Druck von 0,1 at wurde eine Abnahme der Entgasung meßbar. (Physic. Rev. [2] 73. 1231. 15/5. 1948. Westinghouse Research Lab.) KNAUEL. 150

M. I. Temkin und L. A. Schwarzman, *Hilfstablelle für Berechnungen in der chemischen Thermodynamik*. Die Tabelle ermöglicht die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Rkk., wenn die spezif. Wärme, die Enthalpien u. die Entropien der beteiligten Substanzen bekannt sind. Als Beispiel wird die Konstante der Rk. $C_{\text{graphit}} + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ berechnet. (ХИМИЯ ХИМИИ [Fortschr. Chem.] 17. 259—62. März/April 1948. Moskau.) KIRSCHSTEIN. 152

A. van Itterbeek und A. de Bock, *Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff*. (Vorläufige Mitt.) Mit einem akust. Interferometer u. einem nach x geschnittenen Quarzkristall. der Frequenz 539,6 kHz wurde die Schallgeschwindigkeit in fl. O₂ zwischen 73,0° K u. 90,0° K als Funktion der Temp. gemessen. Die Versuchsergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. (Physica 14. 542—44. Dez. 1948. Leuven, België, Inst. voor lage Temperaturen en Techn. Physica.) GOTTFRIED. 159

R. Pohlman, *Materialdurchleuchtung mittels schalloptischer Abbildungen*. Objekte, die bezüglich ihres Wellenwiderstandes von denen ihrer Umgebung abweichen, z. B. Luft-einschlüsse in Metallen, lassen sich auf einem Bildwandler schallopt. abbilden. Die Bedingungen dieses Abbildungsvorgangs werden erläutert. Auflösungsvermögen und Fehlererkennbarkeit erreichen bereits die theoret. Grenze. Stücke bis 500 mm Stärke lassen sich trotz der geringen Energieaufnahme des Gerätes von ca. 350 W leicht durchleuchten; grobe Stücke mit schlechter Oberfläche mit 3 MHz, dünnere Stücke (60 mm u. darunter) mit 7 MHz. Gegenüber der Röntgendurchleuchtung ergeben sich Vorteile z. B. in der Erkennung von Fehlern u. inneren Trennungen. (Z. angew. Physik 1. 181—87. 1948.) FALKENHAGEN. 159

B. B. Kudrjawzew, *Die Verwendung von Ultraschallmethoden bei der physikalisch-chemischen Forschung*. Zusammenfassender Bericht über die Quellen, die Geschwindigkeitsmessung u. die Dämpfung des Ultraschalls. Nach einigen theoret. Hinweisen werden Anwendungen (Bearbeitung fester Stoffe, Kolloide) behandelt. (ХИМИЯ ХИМИИ [Fortschr. Chem.] 17. 158—73. März/April 1948. Moskau.) KIRSCHSTEIN. 159

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Victor K. La Mer, *Monodisperse Kolloide und Tyndallspektren höherer Ordnung*. Besprochen werden Darst. u. opt. Eigg. von monodispersen S-Solen, die TYNDALL-Spektren höherer Ordnung, sowie die quantitative Messung der Monodispersität, die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge, die Toxikologie der Aerosole u. die Teilchengröße. (J. physic. Colloid Chem. 52. 65—76. Jan. 1948. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) BOYE. 162

Heinrich Thiele und Heinrich Micke, *Über Strukturen in ionotropen Gelen*. Zur Beobachtung der durch Ionenzusatz bedingten Orientierung u. Ausbildung charakterist. Gelstrukturen eignen sich bes. die Sole der Graphitsäure (I) u. der Quecksilbersulfosalicylsäure (II), deren Darst. beschrieben wird. Mit Hilfe eines einfachen Polariskops konnte an diesen Systemen bestätigt werden, daß Ionen aus Solen mit anisotropen Teilchen doppelbrechende Gele bilden. Dabei erhält man bei hoher Konz. aus dem Sol der I u. dem der II schalige Abscheidungsformen; unterhalb einer bestimmten Konz. (0,1% bzw. 1%) aber werden nur strahlige Formen festgestellt. Der Grad der Ausrichtung der rein koll. I kann durch Hinzufügen von anderen Säuren abgeschwächt u. ganz aufgehoben werden, wobei die Größe der Dissoziationskonstante der Säuren von Bedeutung ist. Bei hoher Konz. des Sols steuert allein die Diffusion die Ausrichtung, während bei niedriger

Konz. die Konvektion die Ausscheidungsform bestimmt. Durch Zusatz anderer viscoser isotroper Stoffe (Agar) kann man die Viscosität des Sols steigern u. durch die dann einsetzende Diffusion wieder schalige doppelbrechende Strukturen erhalten. Bei einem Vgl. dieser ionotropen Strukturen mit den LIESEGANGSchen Ringen zeigt sich, daß bei der Bldg. ionotroper Gele der koll. Zustand bereits vorliegt, während er bei den LIESEGANGSchen Ringen sich erst bei der Rk. ausbildet. (Kolloid-Z., z. Z. verein. Kolloid-Beih. 111. 73—79. Nov. 1948. Kiel, Univ.) HENTSCHEL 162

Eric Hutchinson, *Gemischte Monoschichten*. 1. Mitt. *Adsorbierte Filme auf Luft/Wasser-Oberflächen*. Vf. berichtet über Oberflächenspannungs-Messungen an Filmen, die von der Lsg. adsorbiert werden, wie z. B. von synthet. Reinigungsmitteln. Dabei waren bei den sog. Oberflächenspannungs-Kurven (Oberflächenspannung gegen Konz.) vom Typ III Minima beobachtet worden, die wahrscheinlich durch geringe Mengen Verunreinigungen verursacht werden, da sie bei hochgereinigten Substanzen nicht mehr auftreten. Quantitative Unterss. dieses Effekts bei bekannten Verunreinigungen werden vorgenommen, indem die GIBBSsche Adsorptionstheorie für ein 3-Komponenten-Syst. angewendet wird. Als Materialien verwendet Vf. Na-Dodecylsulfat (I) mit n-Octylalkohol (II) als Verunreinigung, da Dodecylalkohol, der zwar meist die Verunreinigung von I bildet, zu schwer lösl. ist. Die Oberflächenspannung wird nach der Ring- u. Plattenmeth. bestimmt, die meist innerhalb 0,2 dyn/cm übereinstimmen. Sogar bei Lsgg., in denen die Alkoholkonz. relativ gering zu der von I ist, bleibt der A. der Hauptbestandteil des gemischten Filmes. Gründe, um den Typ III der Oberflächenspannungs-Kurven zu erklären, werden angeführt; die Eigg. der gemischten Filme liegen in der Mitte zwischen denen der reinen Komponenten, u. es ist kein Zeichen einer gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Komponenten innerhalb dieser Filme zu beobachten. Scheinend handelt es sich nur um Durchdringungsvorgänge innerhalb der verfügbaren Oberfläche der Monoschichten. (J. Colloid Sci. 3. 413 bis 424. Okt. 1948. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) SCHOON. 166

James K. Davis und **F. E. Bartell**, *Bestimmung der Oberflächenspannung von geschmolzenen Stoffen. Anwendbarkeit der Methode des hängenden Tropfens*. Aus der Gestalt des aus einer Schmelze sich bildenden Tropfens kann die Oberflächenspannung S unter Zugrundelegen zweier linearer Abmessungen bestimmt werden [größter Durchmesser (d_1) u. Durchmesser (d_2) in einer Ebene mit einem Abstand d_c vom tiefsten Punkt des Tropfens aus nach oben]. $S = p \cdot g \cdot d_c^2 f(d_2/d_c)$; p ist der Unterschied der DD. des Stoffes u. der umgebenden Atmosphäre, g die Fallbeschleunigung, $f(d_2/d_c)$ ist von HAUSER u. Mitarbeiter (1938) angegeben worden. Es wird gezeigt, daß sich diese Formel auch anwenden läßt, wenn die Abmessungen am erstarrten Tropfen bestimmt werden. Der relative Fehler errechnet sich zu $(P/p)^{1/3} - 1$, wenn P aus den DD. bei Zimmertemp. berechnet wird. Vergleichsmessungen an geschmolzenen Gläsern, Harzen, Metallen u. Metalloxyden zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Sobald die Tropfenoberfläche, wie bei Antimoniumtrioxyd, durch nadelförmige Ansätze rauh ist, wird die Best. der Größen d_c u. d_2 ungenau. (Analytic. Chem. 20. 1182—85. Dez. 1948.) Ann. Arbor. Mich. Univ. of Michigan.) EBERT. 166

D. C. Henry, *Elektrophorese suspendierter Teilchen*. 4. Mitt. *Der Oberflächenleitfähigkeitseffekt*. Der Einfl. der Oberflächenleitfähigkeit auf die Elektrophorese wird diskutiert, u. die SMOLUCHOWSKI-HENRYsche Gleichung wird durch Einführung eines Korrekturfaktors, der diesen Effekt berücksichtigt, in ihrem Gültigkeitsbereich erweitert. Die Meth. von FRICKE u. CURTIS zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit wird verbessert durch Einbeziehung eines Ausdrucks, der die von der Bewegung der geladenen Teilchen herührende Leitfähigkeit berücksichtigt. (Trans. Faraday Soc. 44. 1021—26. Dez. 1948. Manchester Univ. Thomas Graham Colloid Res. Labor.) TIEDEMANN. 168

F. Booth, *Theorie elektrokinetischer Effekte*. Die elektrokinet. Phänomene hängen mit der elektr. Doppelschicht an der Grenze zwischen Elektrolyt u. festem Körper zusammen. Für die Kataphorese wird eine formelmäßige Darst. von HENRY angegeben, die aber die falsche Voraussetzung enthält, daß die Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Teilchens u. im Elektrolyten kugelsymmetr. bleibt, wenn das Feld angelegt ist. Vf. gibt einen Ausdruck für die Geschwindigkeit der Kataphorese an, die diesen Fehler nicht enthält. Vorausgesetzt wird, daß die Dicke der Ladungsschicht im festen Körper relativ klein ist, daß die Ladung in der Oberfläche unbeweglich ist u. die Ladungsdichte in jedem Punkt nur eine Funktion der Ionenkonz. des umgebenden Elektrolyten u. der Temp. ist. SMOLUCHOWSKYS Formel für das Sedimentationspotential wurde vom Vf. auf den allg. Fall ausgedehnt. Für den Elektroviscoseffekt wird die effektive Viscosität einer festen Suspension von Kugeln nach EINSTEIN, GUTH u. SMOLUCHOWSKY angegeben. Vf. fand einen Ausdruck für alle Schichtdicken. (Nature [London] 161. 83—86. 17/1. 1948. Bristol, Univ., H. H. Wills Physical Labor.) LINDBERG. 168

L. M. Yang, *Viscositätskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeit in dichten Gasen und Flüssigkeiten*. Es werden die allgemeinen Ausdrücke für die Viscosität u. die Wärmeleitfähigkeit in erster Näherung angegeben. In diese beiden Beziehungen gehen der wirksame Stoßdurchmesser, die Molekülmasse, Teilchendichte, BOLZMANN-Konstante, absol. Temp., eine Größe, die von der potentiellen Wechselwirkungsenergie abhängt u. 5 weitere numer. Konstanten ein. (Nature [London] 161. 523—24. 3/4. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of math. Phys.) UMSTÄTTER. 172

Vladimir Vand, *Viskosität von Lösungen und Suspensionen*. 1. Mitt. Theorie. Unter Berücksichtigung der Wechselwrkg. der Teilchen u. ihrer Zusammenstöße, wird folgende Gleichung zwischen der relativen Viscosität η_r u. der Konz. c abgeleitet:

$$\log \eta_r = \frac{k_1 c + r_2 (k_2 - k_1) c^2 + \dots}{1 - Qc}$$

worin r_2 für starre Kugeln = 4 und Q die Wechselwirkungs-Konstante = 39/64 ist u. k_1 EINSTEIN-Gestaltsfaktor = 2,5, k_2 Gestaltsfaktor bei Doppelstößen darstellen. Die Reihe kann schon mit hinreichender Näherung beim zweiten Glied abgebrochen werden. Die Erforschung der Wandinflüsse ergab, daß die Suspension sich so verhält, als wenn längs der Wand eine Schicht reiner Fl. von der Dicke des 1,301fachen des Teilchenradius vorhanden wäre. (J. phys. Colloid Chem. 52. 277—99. Febr. 1948. Port Sunlight, Cheshire, England, Lever Brothers and Unilever Ltd., Research Labor.) UMSTÄTTER. 172

Vladimir Vand, *Viskosität von Lösungen und Suspensionen*. 2. Mitt. Experimentelle Bestimmung der Viscositäts-Konzentrationsfunktion von kugelförmigen Suspensionen. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Viscositäts-Konzentrationsfunktion von starren Kugeln aus Glas von einem Radius von 0,0065 cm in Zinnjodidlsg. untersucht (Konz. 0—50%). Die Meßergebnisse wurden mit Korrekturen für Wandinflüsse versehen. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend (die größten Abweichungen liegen bei 1%, meist aber sind sie geringer). Verwendet wurde ein OSTWALD-Viscosimeter mit Vorlagen zur Trocknung der Luft, einer Rührvorrichtung u. einer Pipette zur automat. Einstellung einer bestimmten hydrostat. Niveaudifferenz, ferner ein COUETTE-Viscosimeter mit rotierendem Innenzylinder für 20 Geschwindigkeitsstufen zwischen 0,0344 bis 8,750 U./sec, mit den entsprechenden Zusatzeinrichtungen zur Trocknung u. zum Rühren. (J. phys. Colloid Chem. 52. 300—13. Febr. 1948.) UMSTÄTTER. 172

S. J. Gregg und J. Jacobs, *Eine Prüfung der Adsorptionstheorie von Brunauer, Emmett und Teller und Brunauer, Deming, Deming und Teller*. Vff. unterziehen die Theorie der multimol. Adsorption von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (C. 1940. I. 1477) u. die erweiterte u. modifizierte Theorie von BRUNAUER, DEMING, DEMING u. TELLER (C. 1940. II. 3456) einer eingehenden Prüfung sowohl in theoret. Hinsicht als auch an Hand des vorhandenen experimentellen Materials: Die aus der Theorie berechneten Adsorptionswärmen stimmen mit den gemessenen qualitativ, aber nicht quantitativ, überein. Der von der Theorie geforderte Zusammenhang zwischen den Integrationskonstanten der Dampfdruckgleichung u. der Adsorptionsisostere, der auf der Annahme der Ähnlichkeit der multimol. Schicht mit einer Fl. beruht, läßt sich experimentell nicht bestätigen. Die implizit in der Theorie enthaltene Annahme, daß die Adsorptionsisothermen unterhalb u. oberhalb der krit. Temp. des Adsorbates voneinander wesentlich verschieden sein müssen, wird an verschied. Beispielen als unwahrscheinlich nachgewiesen. Der schwerwiegendste Einwand der Vff. bezieht sich auf die Annahme der Theorie, daß keine Wechselwirkungen der adsorbierten Moll. parallel zu der Oberfläche des Adsorbens stattfinden. Vff. nehmen vielmehr an, daß in dem adsorbierten Film Phasenänderungen auftreten können. Nach dieser Auffassung kommt man nicht mit einer einzigen Gleichung für die Adsorptionsisotherme von $p = 0$ bis $p = p_s$ aus, sondern jeder Phasenzustand wird durch seine besondere Gleichung repräsentiert. (Trans. Faraday Soc. 44. 574—88. Aug. 1948. Exeter, Prince of Wales Rd., Washington, Singer Labor.) NONNENMACHER. 176

P. H. Plesch und R. H. S. Robertson, *Adsorption an ionogenen Oberflächen*. Vff. nehmen an, daß die Adsorption bas. Farbstoffe bei Tönen im Prinzip aus zwei nebeneinander verlaufenden Vorgängen besteht, der Chemosorption u. der physikal. Adsorption. Sie untersuchen diese Vorgänge u. formulieren sie mathematisch. Die Theorie ist anwendbar auf alle Vorgänge, bei denen Adsorption eintritt, wie z. B. Färben, Rosten, Adsorption an Humus, Torf, Ionenaustausch bei polymeren Säuren, Harzen usw. (Nature [London] 161. 1020—21. 26/6. 1948. Manchester, Univ., Chem. Dep.) SCHEON. 176

T. I. Williams, *Jüngste Fortschritte in der chromatographischen Sorptionsanalyse*. Sammelreferat. 59 Zitate. (Research 1. 400—06. Juni 1948.) GEHLEN-KELLER. 177

Wulf Kunkel, *Faktoren, die die Bestimmung der Teilchengröße nach der Hopper-Laby-Stokes-Methode beeinflussen*. (Sitzungsbericht.) Die meisten elektr. geladenen Nebelteil-

chen, die mittels der HOPPER-LADYNSCHEN Meth. beobachtet werden, erscheinen viel größer als ihrer Größe in Pulvern zukommt. Berechnungen der Zusammenlagerung infolge elektrost. Kräfte zeigen, daß das Teilchenwachstum vernachlässigbar ist, wenn die D. im Nebel nicht 10^3 Teilchen/cm³ oder die Ladung nicht 1000 Elektronen/Teilchen übersteigt. Abweichungen vom STOKESSCHEN Gesetz müssen daher vor allem der Teilchenform zugeschrieben werden. Modellvers. in einem schweren Öl zeigen, daß alle Teilchen verschied. Oberflächen langsamer fallen als gleichschwere kugelförmige Teilchen. Die beobachteten Nebelteilchen müssen daher tatsächlich von vornherein so groß gewesen sein. (Physic. Rev. [2] 74. 1557. 15/11. 1948. Berkeley, Calif., Univ.) STEIL. 180

A₆. Strukturforschung.

E. Kellenberger, *Elektronenmikroskopie. Ein neues Abdruckverfahren*. Das Präp. wird auf eine mit Aceton gereinigte Platte aus Celluloid von 0,3 bis 0,4 mm Stärke unter leichter Acetonbefeuchtung aufgelegt. Durch gelindes Erwärmen kann das Celluloid auch unebenen Flächen angepaßt werden, ohne daß dabei Luftblasen entstehen. Ablösen des Celluloides mit Aceton u. Bedampfen mit Kieselerde werden dann in bereits bekannter Weise vorgenommen. Als besondere Vorteile des Verf. werden hervorgehoben: Arbeiten bei gewöhnlichen Temp. u. ohne Anwendung von Drucken. (Experientia [Basel] 4. 449. 15/11. 1948. Genf, Univ. Inst. de Physique) REUSE. 181

John H. L. Watson, *Pseudostrukturen von Proben im Elektronenmikroskop*. Vf. behandelt die Änderungen (Schmelzen oder Verdampfen der Objekte, Änderungen ihrer Kristallstruktur, Materialwanderungen), die durch die Wrkg. der Elektronen auf die Objekte im Elektronenmikroskop hervorgerufen werden, die auf die Erwärmung der Proben durch die einfallenden Elektronen zurückzuführen sind. An Hand von Aufnahmen von anorgan. Kristallen sowie biolog. Objekten werden die entstehenden Pseudostrukturen besprochen. (J. appl. Physics 19. 713—20. Aug. 1948. Detroit, Mich., Henry Ford Hospital, Med. Res. Inst.) REUSE. 181

H. Boersch, *Über die Beseitigung der inkohärenten Streuung in elektronenmikroskopischen Abbildungen und Elektronenbeugungsdiagrammen durch Elektronenfilter*. Da man die inkohärent gestreuten Elektronen bei elektronenmikroskop. u. Elektronenbeugungsaufnahmen ausfiltern muß, um die Bildkontraste zu vertiefen, braucht man ein wirksames Filter, das Elektronen zurückhält, die nur wenige Volt Energieverlust erlitten haben. Durch Vers. mit einem elektrost. Gegenfeld an Elektronenbeugungsaufnahmen von Gold- u. Aluminiumoxydfolien konnte die Wirksamkeit des Verf. im Sinne einer Kontrastverstärkung nachgewiesen werden. (Naturwissenschaften 35. 26. 1948, ausgeg. im Sept. Tettngang/Württ.) REUSE. 181

J. Skrebowski, *Elektronenbeugung durch Anthracen speziell im Hinblick auf den diffusen Untergrund*. Vf. untersuchte mit einer Beugungssp. nach THOMSON u. FRASER (kalte Kathode, 28 kV, ohne magnet. Fokussierung) die Feinstruktur in der Intensitätsverteilung der diffusen Streuung von Anthracenblättchen (aus der Dampfphase oder aus einer Lsg. gebildet). Neben den LAUE-Interferenzen der 1. Zone („Kreuzgitterbilder“) treten ähnlich wie auf Röntgenbeugungsaufnahmen von LONSDALE u. SMITH (1941, 1942) u. Elektronenbeugungsaufnahmen von CHARLESBY, FINCH u. WILMAN (1935, 1942) differenzierte Bereiche diffuser Streuung auf, ringförmig um die LAUE-Punkte, z. T. zu Streifen in der Reihe der LAUE-Punkte ausgezogen. Ein speziell entwickelter Objekthalter gestattete Abkühlung des Kristalls auf die Temp. der fl. Luft. Die diffuse Streuung war dann stark geschwächt, die LAUE-Punkte verstärkt. Diese Temperaturscheinung war reversibel. Da bei Temperaturänderung der durchstrahlte Kristallbereich nicht reproduziert werden konnte, ist ein überzeugender Vgl. nicht zu geben. Vf. deutet die diffusen Streubereiche qualitativ als strukturabhängige Interferenzen stehender Wellen von Kristallgitterschwingungen nach der Theorie von BORN (1942) u. sieht keine Notwendigkeit zur Heranziehung der Theorie von CHARLESBY, FINCH u. WILMAN (1939), daß ein Teil der Feinstruktur der diffusen Streubereiche von der gasartigen Streuung inkohärent schwingender Einzel- oder Doppelmoll. herrührt. Eine quantitative Entscheidung bleibt wegen der komplizierten Molekülstruktur offen. In der anschließenden Diskussion zwischen LONSDALE, THOMSON, CHARLESBY, WILMAN, FINCH u. Vf. treten die verschied. Ansichten in der Beurteilung der Beugungsaufnahmen einander scharf gegenüber. (Proc. Physic. Soc. 61. 430—45. 1/11. 1948. London, Univ., Imp. Coll., Phys. Dep.) NIEHRS. 181

Robert Karplus, *Bemerkung zur Energie eines rotierenden Moleküls*. Vf. setzt die Rechnungen von BORN u. OPPENHEIMER fort. Er berechnet den HAMILTON-Operator für einen gegebenen, nicht entarteten elektron. u. Schwingungszustand u. erhält neben Korrekturen der Rotationskonstanten eine Wechselwrkg. zwischen Schwingung u. Rotation.

die von anderen Vff. bereits diskutierte Zentrifugalverzerrung. (J. chem. Physics 16, 1170 bis 1171. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Lab.)

WEISS. 182

Walter Hüchel, *Über die Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids und des Eisen(III)-chlorids*. Vff. untersuchte die Ursache der unterschiedlichen Flüchtigkeit von AlCl_3 , FeCl_3 u. CrCl_3 . Während Al- u. Fe-Chlorid im Dampfstadium Doppelmoll. bilden, liegen im Gitter nur einfache Moll. vor. Vff. führt dieses Verh. auf einen verschied. Schalenaufbau der betreffenden Atome bzw. Ionen zurück, wodurch die Tendenz, Doppelmoll. zu bilden, in der Reihenfolge Al-Fe-Cr abnimmt. Gleichzeitig ist die Deformation der Einzelmoll. bei der Bldg. der Gitter beim Al am größten, beim Cr am geringsten. Deshalb ist das Gitter des AlCl_3 als Koordinationsgitter am wenigsten stabil. (Acta chem. scand. 2, 878 bis 882. 1948. Lund, Univ., Chem. Inst.)

LINK. 182

H. Blattner, H. Gränicher, W. Känzig und W. Merz, *Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhombischen Bariumplatinatitanats*. Bei Veress., im Pt-Tiegel in einer Schmelze Einkristalle des pseudokub. BaTiO_3 (I) zu züchten, entstehen $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,75}\text{Pt}_{0,25})\text{O}_3$ (II) u. $\text{Ba}_4\text{Ti}_6\text{Pt}_{10}$ (III). II krist. hexagonal, Raumgruppe D_{6h}^{16} . Elementarzelle: $a = 5,706 \pm 0,002$ Å; $c = 14,02 \pm 0,01$ Å; $Z = 6$; $D_{\text{ref.}}$ 6,8; $D_{\text{ber.}}$ 6,8. Punktlagen: 2 Ba in (b); 4 Ba in (f) mit $z = -0,094$; 2 Ti in (a); $(\text{Ti}_{2,5}\text{Pt}_{1,5})$ in (f) mit $z = 0,15$; 12 O in (k) mit $z = 0,075$; 6 O in (j) mit $x = 0$ u. $y = \frac{1}{2}$. — III krist. in der rhomb. Raumgruppe D_{2h}^{18} . Abam mit $a = 13,09 \pm 0,01$ Å; $b = 13,33 \pm 0,01$ Å; $c = 5,77 \pm 0,03$ Å; $Z = 4$; $D_{\text{ref.}}$ 6,45; $D_{\text{ber.}}$ 6,61. Punktlagen: 4 Pt in (a) (000); 8 Ti in (f) (xy0) mit $x = 0,133$ u. $y = \frac{1}{8}$; 8 Ba_I in (f) (xy0) mit $x = 0,146$ u. $y = 0,473$; 8 Ba_{II} in (f) (xy0) mit $x = 0,392$ u. $y = 0,268$; 8 O_I in (f) (xy0) mit $x = 0,146$ u. $y = -0,026$; 8 O_{II} in (f) mit $x = 0,101$ u. $y = 0,276$; 16 O_{III} in (g) (xyz) mit $x = 0,019$, $y = 0,107$ u. $z = \frac{1}{4}$; 8 O_{IV} in (c) ($\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{4}$) mit $y = 0,145$. — Der Aufbau der beiden Strukturen u. ihre Verwandtschaft mit der von I wird eingehend diskutiert. II u. III sind ebenso wie I aus Oktaedern aufgebaut, die jedoch im Gegensatz zu I Flächenberührung aufweisen. Während bei II immer zwischen jeweils 2 Oktaedern Flächenberührung besteht, bilden bei III je 3 Oktaeder charakterist. Z-förmige Baugruppen mit Flächenberührung. Das mittlere Oktaeder enthält im Zentrum das Pt-Ion, während die äußeren Oktaeder Ti-Ionen enthalten. (Helv. physica Acta 21, 341–54. 30/9. 1948. Zürich, ETH, Physikal. Inst.) B. REUTER. 195

Hans König, *Die Gitterkonstante von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* . Bestimmungen der Gitterkonstante a von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen nach der Doppelblendenmeth. von RIEDMILER mit LiF als Vergleichssubstanz ergaben folgendes: In Kontakt mit metall. Al beträgt a von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $7,89 \pm 0,01$ Å, unabhängig von der Herstellungsart. Bei frei tragenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Folien, also in Abwesenheit von metall. Al, liegt a dagegen bei $8,00$ Å, der Höchstwert beträgt $8,06 \pm 0,01$ Å. Durch Erhitzen im Hochvakuum auf 800° oder Aufdampfen von Al läßt sich a wieder auf $7,89$ Å vermindern. Im Spinellgitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ läßt sich also nach Belieben Sauerstoff einbauen u. auch wieder austreiben. Da sich vermutlich auch andere Atome in das Gitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ einbauen lassen, ist es als Eichnormale für Gitterabstände ungeeignet. Beim Erhitzen in luftfreiem Wasserdampf bleibt auch in Abwesenheit von Al $a = 7,89$ Å. Von STEINHEIL (vgl. Ann. Physik 19. [1934.] 465) gefundene Werte von $7,77 \pm 0,05$ Å für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind so zu erklären, daß er Al als Eichsubstanz mit $a = 4,041$ Å benutzte. Tatsächlich nimmt die Gitterkonstante von Al aber beim Erwärmen in Ggw. von Luft durch O_2 -Aufnahme bis auf $4,078$ Å zu. Unter Verwendung dieses Wertes beträgt der STEINHEILSche Wert für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dann $7,84 \pm 0,05$ Å, der Wert des Vff. liegt also innerhalb der Fehlergrenzen. (Naturwissenschaften 35, 92–93. 1948 [ausgeg. Okt.]. Göttingen, Univ., III. Physikal. Inst.)

B. REUTER. 195

J. J. Went, *Der Einfluß des Schmelzpunktes und der Volumenmagnetostraktion auf die thermische Ausdehnung von Legierungen*. Bei homogenen Legierungen besteht ein Zusammenhang zwischen der Größe der F.-Erniedrigung (bei Hinzufügung eines Legierungselementes) u. der dazugehörenden Änderung des Ausdehnungskoeff. α . Je geringer das hinzugefügte Metall den F. von Fe herabsetzt, desto niedriger wird α . Bei starker Herabsetzung des F. wird sogar eine Erhöhung beobachtet. Die Änderung von α von Fe (zwischen 0 u. 400°) durch Zusatz von Mn, Sn, Si, Ni, Co, V, Al, Mo, Cr oder W wird tabellar. u. graph. dargestellt. Es zeigt sich, daß nur Fe-Cr-, Fe-V- u. Fe-Co-Legierungen als Anschmelzmetalle für Weichglas in Betracht kommen. Bei dem Entwickeln von ferromagnet. Anschmelzlegierungen für Hartglassorten kommt es gewöhnlich darauf an, eine Zus. mit niedrigerem Ausdehnungskoeff. als der des Ausgangswerkstoffes zu finden, was bei großer Volumenmagnetostraktion u. einem verhältnismäßig niedrigem CURIE-Punkt erreicht wird. Legierungen, die diesen Bedingungen entsprechen, sind z. B. die Fe-Ni-Co-Legierungen mit Zusatz geringer Mengen von Cu, das die Bldg. der γ -Phase fördert.

An Hand einer Tabelle wird gezeigt, wie der Ausdehnungskoeff. (für den Bereich von 0 bis 250°), der CURIE-Punkt u. die Temp. der γ - α -Umwandlung bei Fe-Ni-Co-Legierungen aus 26,7–29,6(%) Ni, 17,2–17,5 Co, Rest Fe bei Ersatz von 1–3 Ni durch Cu geändert wird. (Philips' techn. Rdsch. 10. 87–95. Sept. 1948.) HÖGEL. 197

O. Källbäck, *Bestimmung des Ordnung-Unordnung-Übergangspunktes in FeNi₃*. Eine Fe-Legierung mit 75 At.-% Ni mit nur Spurenverunreinigungen von 0,03% Cu, 0,01% Ca, 0,01% Mg u. Si bzw. Co < 0,01% wurde bei 950° 18 Std. homogenisiert. Um eine geordnete Struktur zu erhalten, wurden die Legierungsproben 24 Std. bei verschied. Temp. zwischen 490 u. 560° gegliiht. Erst bei 480° u. darunter beginnt der Widerstand langsam zu fallen. Beim Aufheizen auf Temp. > 480° treten rasche Änderungen an den vorher gemessenen Werten ein. Zwischen 495 u. 510° wurde eine Abnahme der Einstellungsgeschwindigkeit des Widerstandes beobachtet. Oberhalb 510° erfolgte die Einstellung prakt. momentan. An Hand der Ergebnisse konnte der Umwandlungspunkt zu 506° ermittelt werden (CURIE-Punkt 586°), jedoch war die Art der Umwandlung nicht mit Sicherheit festzustellen. Vf. hält aber einen diskontinuierlichen Übergang vom Ordnung- in den Unordnungszustand gegenüber einem kontinuierlichen Übergang für wahrscheinlicher. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B 34. Nr. 17. 1–6. April 1948. Stockholm, Kungl. Tekniska Högskola, Phys. Dep.) HAUFFE. 197

Henri Triché, *Spektrographische Bestimmung der Löslichkeit des Cadmiums im festen Zinn*. Oberhalb 128° sind die Cd-Sn-Legierungen aus zwei festen Lsgg. zusammengesetzt, der Sn-reichen α -Phase u. der Cd-reichen β -Phase. Behandelt man diese Legierungen mit einer Säure, dann spielt die β -Phase die Rolle einer Anode u. löst sich auf, während die α -Phase die Rolle einer Kathode spielt. Wenn die Rk. nicht zu heftig verläuft, dann sind die im Relief erscheinenden Körner die der α -Phase. Der Cd-Geh. dieser α -Phase wurde spektrograph. unter Benutzung der Sn-Linie 3283 Å u. der Cd-Linie 3466 Å bestimmt. Für Cd-Sn-Legierungen mit 0,5, 1,0 u. 2,0 At.-% Cd wurde als Mittel für die α -Phase ein Geh. von 0,31 At.-% Cd gefunden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 52–54. 5/7. 1948.) GOTTFRIED. 197

G. V. Raynor, *Die Konstitution der Magnesium-Indium-Legierungen im Gebiet von 20–50 Atomprozent Indium*. Legierungsproben im angegebenen Konzentrationsintervall wurden nach therm. Behandlung bei verschiedenen, konstant gehaltenen Temp. mikrograph. u. röntgenograph. untersucht. — Vf. stellt fest, daß im gesamten untersuchten Gebiet u. wahrscheinlich bis 100% In bei Temp. von ca. 300° bis zur Soliduskurve eine homogene feste Lsg. mit kub. flächenzentriertem Gitter u. statist. Verteilung (β -Phase) existiert. Diese Tatsachen werden vom theoret. Standpunkt (Atomradien, Beziehungen im Period. Syst.) beleuchtet. Bei tieferen Temp. wurden zwei weitere Phasen, β_1 u. β_2 mit zusammengesetzten Strukturen gefunden u. ihre Existenzgebiete festgelegt. Es existieren noch zwei dem Cu₃Au u. CuAu analoge Überstrukturen. Im Gebiete von 25 bis 36 At.-% In wird die kub. Struktur auch bei Verlust der statist. Verteilung beibehalten, während von 36 bis 50 At.-% bei Ausbildung einer geordneten Verteilung die Struktur tetragonal wird. Zwischen der tiefsten Temp., bei der noch das kub. Gitter auftritt u. der höchsten Temp., bei der das tetragonale Gitter erscheint, existieren rhomb. Strukturen, deren Existenzgebiet gegen 50 At.-% In hin immer schmaler wird. — Tabellen u. Diagramme. (Trans Faraday Soc. 44. 15–28. Jan./Febr. 1948. Birmingham, Univ., Dep. of Met.) HERGLOTZ. 197

G. V. Raynor und W. Hume-Rothery, *Gleichgewicht zwischen Al₂Mg₃Zn₃ und der primären festen Lösung im System Aluminium-Magnesium-Zink*. Mittels DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen werden die Gitterabstände der primären festen Lsg. von Mg u. Zn in Al (α -Phase) einerseits, der ternären Verb. Mg-Zn-Al (T-Phase) andererseits in dem zwischen beiden liegenden zweiphasigen Gebiet ($\alpha + T$) bestimmt, bes. die Änderung der Gitterabstände längs der beiden Grenzisoothermen zwischen den Zustandsgebieten α u. ($\alpha + T$) bzw. ($\alpha + T$) u. T; ferner für einige Zuss. inmitten des ($\alpha + T$)-Gebiets. Eingestellt war auf 200°; die Auswertung ergab, daß das Gleichgewicht im zweiphasigen Gebiet einer Temp. von etwa 300° entsprach; Gleichgewichtslinien in gleichem Abstand geben den Sachverhalt nur ungenau wieder. Der die Beziehung (Mg) (Zn) = Konst. genau erfüllende Teil der $\alpha + (\alpha + T) =$ Isotherme steht im Gleichgewicht mit einer T-Phase von nahezu der Zus. Al₂Mg₃Zn₃. (Trans. Faraday Soc. 44. 29–36. Jan./Febr. 1948. Birmingham, Univ., Dep. of Metallurg.) AHRENS. 197

Werner Köster *Das Dreistoffsystem Kupfer-Zink-Magnesium*. (Nach Versuchen von Friedrich Müller.) In dem Syst. bilden die beiden, mit ausgeprägtem Schmelzpunktsmaximum erstarrenden LAVES-Phasen MgCu₂ u. MgZn₂ einen quasibin. Schnitt, der prakt. als lückenlose Mischkristallreihe aufgefaßt werden kann. Fernerhin erweist sich der Schnitt quasibin. aus 2 eutekt. Reihen aufgebaut, die von Mg zum γ -Mischkristall des

Syst. Cu-Zn mit 61% Zn verläuft. Es wurden 2 tern. Eutektika zwischen je einem Zn-haltigen MgCu₂-Mischkristall u. den Kristallarten Mg u. Mg₂Cu bzw. β u. γ des Syst. Cu-Zn festgestellt. Im Syst. Mg-Zn erstarrt die bisher als Eutektikum betrachtete Legierung mit 53% Zn homogen als Mg₂Zn₃. Beim Anlassen zerfällt sie zu Mg + Mg₂Zn₃. (Z. Metallkunde 39, 352-59. Nov. 1948. Stuttgart, K.-W.-Inst. für Metallforschung.)

GEISSLER. 197

Werner Köster, *Das Dreistoffsystem Aluminium-Magnesium-Zink*. 4. Mitt. *Der Gleichgewichtsverlauf auf der Aluminium-Zink-Seite unterhalb 350°*. (3. vgl. C. 1937. I. 1894.) Vf. untersucht den Konzentrationsbereich Al-MgZn₂-Zn bei 330, 295 u. 260° u. weist mikroskop. die Gleichgewichte nach, die sich im festen Zustand als Folge der krit. Aufspaltung des Al-Zn-Mischkristalls in zwei Mischkristalle α₁ u. α₂ verschied. Konz. u. des Zerfalls von α₂ in α₁ u. Zn ergeben müssen. Die Arbeit enthält 9 Gefügebilder. (Z. Metallkunde 39, 211-13. Juli 1948. Stuttgart, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.)

B. REUTER. 197

Kurt Mollère, *Oberflächenstrukturen von Ionenkristallen*. Berlin, Techn. Univ., Diss. v. 23. 10. 1948. (41 + 10 Bl.) 4°. (Maschinenschr.)

A. Gleichgewichte. Kinetik.

W. Tomassi, *Über die Eigenschaften der Substanzen oberhalb ihrer kritischen Temperaturen und Drucke*. An Hand von schemat. Zeichnungen wird eine App. beschrieben, die die Unters. des Schwindens der Löslichkeit fester Substanzen in Lösungsm. oberhalb ihrer krit. Temp. u. ihres krit. Druckes gestattet. Für A. tritt dieser Schwund des Lösungsvermögens einige Grade über seiner krit. Temp. auf. Vf. entwickelte ein anderes Gerät zur Messung der *Oberflächenspannung* von Fl. bei hohen Drucken u. dicht bei den krit. Temperaturen. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22, 191-95. 1948. Warschau, TH, Labor. f. physikal. Chem.)

FREYTAG. 224

M. W. Poljakow, *Heterogen-homogene Reaktionen*. Übersicht, vor allem über die Arbeiten der eigenen Schule. — 66 Literaturangaben. (Вестник химии [Fortschr. Chem.] 17, 351-69. Mai/Juni 1948. Kiew.)

AMBERGER. 225

A. Je. Standel, *Die Erscheinung des Nacheilens der Erregung innerer Freiheitsgrade bei chemischen Reaktionen*. Es werden nicht im Gleichgewicht befindliche chem. Reaktionszustände im Zusammenhang mit der Messung der hohen Temp. bei Explosionen betrachtet, der Koeff. des Nacheilens der Erregung eingeführt u. Formeln abgeleitet, die diese Größe auf der Grundlage der Rk.- u. Relaxationszeit abzuschätzen gestatten. (Журнал физической химии [J. physik. Chem.] 22, 289-301. März 1948. Charkow, Staatl. Inst. für Maße u. Meßgeräte.)

AMBERGER. 225

T. Ss. Glikman, B. Ja. Dain und B. F. Kutzaja, *Photochemische Oxydations-Reduktions-Reaktionen in Elektrolytlösungen*. — *Absorptionsspektren von Eisenperchloratlösungen in Äthylalkohol*. Vff. geben die Absorptionsspektren von Fe(ClO₄)₃ · 10 H₂O in Konz. von 0,25, 0,059 u. 0,0059 Mol/Liter in W. u. alkoh. Lsgg. mit u. ohne Zusatz von HClO₄ im Gebiet von 200-500 mμ. Verringerung des Säuregrades u. Erhöhung des Alkoholgeh. erhöhen die Lichtabsorption im langwelligen Gebiet. Die UV-Absorptionsbände der Fe³⁺-Ionen ist in der alkoh. Lsg. gegenüber der wss. Lsg. ins Langwellige verschoben, was unter dem Gesichtspunkt der Austauschspektren interpretiert wird. Vff. diskutieren die Natur der Red. der Fe³⁺-Ionen unter Lichteinwirkung. (Журнал физической химии [J. physik. Chem.] 22, 906-12. Aug. 1948. Kiew, Pissarschewski-Inst. für phys. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR, Labor. für Photochemie.)

AMBERGER. 226

F. S. Dainton, *Strahlungschemie*. Histor. Übersicht u. Diskussion der Natur u. der räumlichen Verteilung der Primär- u. Sekundärprozesse in Ein- u. Mehrkomponentensystemen, für welche allg. Ansätze gegeben werden. (Research 1, 486-92. Aug. 1948. Cambridge, St. Catharine's Coll.)

EICHHOFF. 226

Ss. S. Roginski, *Druck- und Konzentrationsisothermen der Vergiftung von Katalysatoren durch Blockierung*. Im Anschluß an eine Reihe früherer Arbeiten (1944-1948) entwickelt Vf. eine statist. Theorie der Abhängigkeit der Aktivität der Kontakte vom Gleichgewichtsdruck des Giftes bei geordneter Verteilung desselben auf der Oberfläche. Es werden die bar. u. Konzentrationsisothermen bei geordneter Vergiftung untersucht. Im Gegensatz zu dem Fall nichtgeordneter Giftabsorption mit seinem Syst. von Gleichungen gelten hier verschied. Gruppen von Abhängigkeiten; Vf. unterscheidet 2 Grenzfälle: 1. die Blockierung beginnt an den aktivsten Teilen der Kontaktfläche; 2. sie beginnt an den am wenigsten akt. Teilen u. endet an den aktivsten; außerdem wird ein dritter Fall von Blockierung unterschieden, bei welcher die Blockierung am Rande einer inhomogenen Oberfläche beginnt. Die hauptsächlichen Werte der Isothermengleichungen:

A katalyt. Aktivität, E Aktivierungsenergie der katalyt. Rk., Q Absorptionswärme des Giftes, π sein Partialdruck sowie deren Wechselwrg. werden besprochen. (Известии Академии Наук СССР., Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 383—90. Juli/Aug. Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.

V. WILPERT. 227

B. Anorganische Chemie.

Raluca Ripan, *Physikalisch-chemische Untersuchung über die Konstitution der Heteropolysäuren. Deutung der Basizität der Heteropolysäuren.* Die Bldg. der Heteropolysäuren soll auf die Existenz einer in wss. Lsg. nachgewiesenen hydratisierten beständigen Form der Stammsäure zurückgehen, die nach den Rkk. $H_3[PO_4] + 2H_2O = H_2[PO_6]$, $H_4[SiO_4] + 2H_2O = H_3[SiO_6]$, $H[JO_4] + 2H_2O = H_2[JO_6]$ entstehen soll, bei der jedoch ebenso wie bei den gebildeten Heteropolysäuren nur die ursprünglich vorhandenen H-Atome ionisierbar sind. In den Polysäuren des P sind wie bei der H_3PO_4 3, bei denen des Si wie bei der H_4SiO_4 4 H-Atome ionisierbar. Bes. wird auf die Beständigkeit u. das einbas. Verh. der Perjodsäure $H_5[JO_6]$ gegenüber $H[JO_4]$ hingewiesen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 474—75. 23/8. 1948.)

KARBE. 228

Walter Noll, *Mineralsynthese.* Zusammenfassender Bericht über die im genannten Zeitraum in Deutschland durchgeführten Verss. zur künstlichen Herst. von Mineralien. Behandelt werden: *Diamant, Korund, Hämatit, Anatas, Rutil, Spinelle, Chrysoberyll, CaCO₃-Modifikationen, Pyrit, Antimonglimmer, Durangit, Serpentin, Montmorillonit, Antigorit, Hillebrandit, Xenolith, Hydroxydsodalith, Willemit, Topas, Chondroit, Humit, Hornblende u. Hornblendesbest, Chrysotil u. Chrysotilasbest, Phlogopit, Muscovit, Nephelin.* Auf Rkk. dieser Mineralien, die zu sek. Umwandlungen führen, wird hingewiesen. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 25. Teil III. 87—107. Okt. 1948. Leverkusen.)

THILO. 228

Wilhelm Klemm, *Halogeno-Verbindungen.* Besprochen werden $AlF_3 \cdot HF$ u. die von ENSSLIN dargestellten Halogenosalze des In. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 25. Teil III. 2—3. Okt. 1948.)

KLEMM. 245

Wilhelm Klemm, *Halogenide und Chalkogenide der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle.* Besprochen werden Oxide u. andere Chalkogenide sowie Hydrogenchalkogenide der Alkalimetalle, Erdalkalimetall- u. Al-Verbb., Seltene Erden. Unveröffentlichte Ergebnisse: die D. von $Na_2S \cdot 9H_2O$ beträgt nach W. Kwasnik 1,427. Für das niedrigere Al-Oxyd machten G. Grube u. Mitarbeiter die Zus. Al_2O wahrscheinlich. Nach unveröffentlichten Beobachtungen von W. Fischer bzw. W. Klemm u. Mitarbeitern greifen $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$ bei Ggw. von Al-Metall Glas auffällig stark an; offensichtlich löst sich etwas Al in Al-Halogenidschmelzen unter Bldg. eines Subhalogenids. Bei der Einwkg. von Al auf S entsteht nach E. J. Kohlmeier u. H. W. Retzlaff bei 1500° AlS . (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 24. Teil II. 1—10. Okt. 1948.)

KLEMM. 252

Wilhelm Klemm, *Halogenide und Chalkogenide der Metalle der b-Gruppen.* Besprochen werden Cu u. Ag ; Zn ; Ga u. In ; Sn u. Pb . Der Bericht enthält unveröffentlichte Beobachtungen von P. W. u. M. E. Schenk über die Photolyse von ZnS . Wurtzit u. Blende sind etwa gleich lichtempfindlich, dagegen kommt der Korngröße eine entscheidende Bedeutung zu. Wichtig ist ferner die Glühtemp., schließlich sind die Fällungsbedingungen (Sulfat- bzw. Sulfidüberschuß) von Bedeutung. H. Möller konnte durch Einwkg. von N_3H auf Pb_3O_4 Lsgg. erhalten, die wesentliche Mengen von *Blei(IV)-azid* enthalten. Diese Lsgg. zeigen Selbstzerfall unter Bldg. von $Pb(N_3)_2$ u. N_2 . Auch mit Pb_3O_4 u. *Blei(IV)-azetat* u. N_3H erhält man rote Lsgg., PbO_2 dagegen führt nur zur katalyt. Zersetzung. Man konnte schließlich ein rotes Öl u. daraus rote Nadeln erhalten, vermutlich $(NH_4)_2Pb(N_3)_6$. Die aus den oben genannten Lsgg. erhaltenen ziemlich großen $Pb(N_3)_2$ -Kristalle waren verhältnismäßig unempfindlich. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 24. Teil II. 10—15. Okt. 1948.)

KLEMM. 252

Paul Ehrlich, *Halogenide und Chalkogenide der Übergangselemente.* Bei den Halogeniden ist als unveröffentlicht zu erwähnen: Vf. erhielt aus $TiH_{1,8}$ mit HF bei 350° ein braunes Prod. der Zus. $TiF_{2,0-1,5}$, das kub. kristallisiert. Die Darst. von TiF_4 aus $TiCl_4$ mit HF in größerer Menge beschreibt J. Söll, die von UF_6 aus U_3O_8 u. F_2 in halbertechn. Maßstabe W. Kwasnik. Bei den Chalkogeniden seien an unveröffentlichten Ergebnissen genannt: H. Lux u. E. Pröschel erhalten bei der Red. von Cr_2O_3 in NaF-Schmelzen ein ziegelrotes Prod., das vermutlich CrO ist. An Mo-Oxyden erhielten O. Glemser u. G. Lutz $MoO_{3,00}$ – $MoO_{2,95}$; $MnO_{2,75}$ – $MoO_{2,65}$; $MoO_{2,10}$ – $MoO_{1,90}$. Aus Lsgg. kann Molybdänblau nur durch Red. mit Zn, Mo oder $SnCl_2$ in HCl erhalten werden. Die Präpp. scheinen Hydrate der Phase $MoO_{2,75}$ – $MoO_{2,65}$ mit 2,0—3,5% H_2O zu sein. Beischer u. Oechsel erhielten bei der therm. Zers. von $(NH_4)_2WS_3$ im Vakuum röntgenamorphes WS_3 . Zwischen 300 u. 400°

wird dieses zu WS_2 abgebaut. Dieses gibt im Vakuum erst von 1400° wieder S ab; ein Sulfid W_2S_3 konnte nicht sicher gefaßt werden. Vf. stellte fest, daß die Phasenbreite von WS_2 sehr schmal ist. Durch Aufschwefeln ließ sich dieses nicht in ein höheres Sulfid überführen. WS_2 läßt sich bei 1100° im Vakuum unzersetzt sublimieren, wenn auch nur sehr langsam. Bei höheren Temp. tritt Zerfall in W + S ein. Das Syst. *Mo/S* entspricht dem W-Syst. weitgehend, die MoS_2 -Phase ist noch etwas schmaler, der Dampfdruck merklich geringer. Durch Synthese konnte Verf. *VTe* herstellen; das Diagramm läßt sich bis auf wenige Überstrukturlinien hexagonal mit den Gitterabmessungen $a = 3,80_6$, $c = 6,12$, indizieren. Schließlich gibt Vf. eine umfassende Übersicht über die Chalkogenide der Übergangselemente. Als sehr wesentlich erweist sich dabei das Auftreten von Atombindungen zwischen den Kationen. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 24. Teil II. 15—41. Okt. 1948. Hannover, TH.)

KLEMM, 252

Barun Chandra Haldar, *Untersuchungen über basische Sulfate zweiwertiger Metalle*. 4. Mitt. *Beryllium*. (3. vgl. J. Indian chem. Soc. 23., [1946] 183.) Aus einer Unstetigkeit bei der thermometr. Titration von $BeSO_4$ mit NaOH (u. umgekehrt; App. s. 2. Mitt.) konnte die Existenz nur eines bas. Salzes, $BeSO_4 \cdot BeO$, u. trotz der Löslichkeit von BeO in Alkalihydroxydlsgg. keine Beryllatbildung festgestellt werden. Die Zunahme der Acidität von konz. wss. $BeSO_4$ -Lsgg. mit der Konz. u. die n. Hydrolyse bei Verd. werden diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 25. 439—42. Sept. 1948. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol., Ghosh Prof. Labor.)

BLUMRICH, 253

Barun Chandra Haldar, *Untersuchungen über basische Sulfate zweiwertiger Metalle*. 5. Mitt. *Nickel*. (4. vgl. vorst. Ref.) Auf demselben Wege wie oben war nur ein bas. Nickelsulfat, $NiSO_3 \cdot 3 NiO$, das nur in Lsg. u. wahrscheinlich nur bei Überschuß von $NiSO_4$ beständig ist, nachweisbar. (J. Indian chem. Soc. 25. 445—47. Sept. 1948. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol., Ghosh Prof. Labor.)

BLUMRICH, 253

H. Hartmann, *Carbide und Cyanamide*. In dem zusammenfassenden Bericht werden deutsche Arbeiten während des Krieges über salzartige u. nicht salzartige Carbide, carbidhaltige Hartmetalle u. Cyanamide referiert. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 24. Teil II. 90—99. Okt. 1948.)

B. REUTER, 260

Oskar Glemser und Viktor Häusser, *Kohlenoxydverbindungen der Nichtmetalle*. 2. Mitt. *Eigenschaften von Carbonylcyanid*. (1. vgl. C. 1949. I. 967.) Vf. stellen $CO(CN)_2$ (I) nach dem von MALACHOWSKI u. Mitarbeitern angegebenen Verf. (vgl. C. 1937. II. 373) mit einer Ausbeute von 40% dar, wobei alle Rkk. erhebliche Mengen HCN als Nebenprod. entwickeln. Das HCN, CO_2 u. Essigsäure enthaltende Rohprod. wird mehrfach fraktioniert u. bei verschied. Drucken bis zur Konstanz der Dampfdrucke destilliert. Bei Zugabe von W. hydrolysiert I explosionsartig. Bei langsamer Hydrolyse entsteht vermutlich freie *Cyanameisensäure* als feste Zwischenverb., die im Hochvakuum isoliert, bei $35,5$ — $36,5^\circ$ unter Zers. schmilzt u. bei Zimmertemp. in 15—20 Min. in CO_2 u. HCN zerfällt. Eigg. von I: die Dampfdruckwerte gehorchen der Tensionsgleichung $\log p = -1960/T + 8,6679$, woraus $Kp_{-760} = 65,68^\circ$ folgt; die mittlere Verdampfungswärme beträgt 8969 cal, die TROUSNISCHE Konstante $26,5$. F. = $-37,95 \pm 0,05^\circ$. Mol.-Gew. bei 16° 79,90 (theoret. 80,02): I-Dampf ist bei Zimmertemp. monomolekular. Für fl. I ist $D_{-0,05}$ 1,1542; $D_{12,00}$ 1,1370; $D_{18,60}$ 1,1286. Daraus folgt $d_t = 1,1541$ ($1 - 0,001211 t$). Die Mol.-Refr. von reinem I kann wegen seines kleinen Brechungsindex nicht bestimmt werden, daher wird eine Lsg. von I in Bzl. benutzt. Daraus ergibt sich für I: $R''_{18,40} = 15,45$; $n_D^{18,40} = 1,3547$. Die DK wird ebenfalls in einer Bzl.-Lsg. bestimmt. Mol. Polarisation von I 54,14; $DK_{18,40} = 10,68$; Dipolmoment $\mu = 1,35 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einheiten. Die mol. Verbrennungswärme beträgt bei konstantem Druck $331,97 \pm 0,64$ kcal, die Bldg.-Wärme nach $3C\beta_{Graph.} + \frac{1}{2} O_2 + N_2 = CO(CN)_2 - 47,5$ kcal. Die Löslichkeit von I in $COCl_2$ u. $COSe$ wird bestimmt. Die Zahlenwerte werden tabellar. wiedergegeben. Ungefiltriertes Hg-Dampfplicht sowie monochromat. Strahlung von 5700 Å haben auf Dampf von I u. fl. I keinerlei Einfluß. Der Dampfdruck bleibt bei der Bestrahlung konstant. Im Hg-Dampfplicht erscheint fl. I tief gelbgrün gefärbt, während bei gewöhnlichem Licht nur in größerer Schichtdicke eine schwache Gelbfärbung in der Durchsicht zu erkennen ist. An wasserfreien porösen Stoffen, z. B. Aktivkohle, wird I auch in Ggw. von trockener Luft nicht zersetzt. Bei 100° wird es von der Kohle unverändert wieder abgegeben. An feuchter Aktivkohle findet dagegen vollständige Hydrolyse in HCN u. CO_2 statt. Experimentelle Einzelheiten über die Verss., bes. über die Messung der Verbrennungswärme, im Original. (Z. Naturforsch. 3b. 159—63. Mai/Juni 1948. Aachen, Rhein.-Westfäl. TH, Inst. f. anorgan. Chemie u. Elektrochemie.)

B. REUTER, 260

Nihar Kumar Dutt, *Chemie der Seltenen Erden*. 6. Mitt. *Doppelthiosulfate der Seltenen Erden*. Vf. untersucht die Systeme $Na(K.NH_4) - Me - S_2O_3$ ($Me = La, Ce, Sm, Pr, Nd$ u. Y) in wss. Lsg. mit Hilfe der thermometr. u. konduktometr. Titration u. isoliert präparativ eine Reihe der entstehenden Doppelthiosulfate. Die thermometr. Titrationskurve

zeigt bei Verwendung von M/10 Erdnitratlsg. u. 2 M Thiosulfatlsg. Knickpunkte bei der Zus. der Neutralsalze, sowie bei $\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}$ für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. bei $\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ für $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Titrierlösung. In der konduktometr. Kurve tritt außer dem Maximum für das Neutralsalz nur noch ein solches für $\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}$ auf. Im Falle des Y fehlen jegliche Komplexe. Die Isolierung der folgenden Salze wird beschrieben: $\text{Na}_6\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_4$, $\text{K}_3\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ u. $(\text{NH}_4)_3\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ (Me = La, Ce, Pr, Nd). Die Na-Salze wurden aus den Perchloraten u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die K- u. NH_4 -Salze aus den Acetaten + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Lsgg. aus $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 50 \text{ cm}^3 96\% \text{ig. A.}$ hergestellt. Sie sind unter diesen Bedingungen mikrokristallin, in W. leicht lösl. u. zeigen die Farben der jeweiligen Erdionen. Die wss. Lsgg. zersetzen sich langsam unter S-Abscheidung. (J. Indian chem. Soc. 26, 405—14. Sept. 1949. Calcutta, Univ. College of Science, Inorganic Chemistry Labor.) WEIGEL. 303

Arakel Tchakirian und Georges Carpeni, *Über das Dikaliumpentagermanat $\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{K}_2$* . Bei elektrochem. Unters. wss. Lsgg. von GeO_2 hatten CARPENI u. TCHAKIRIAN (C. 1948. H. 813) ein Gleichgewicht zwischen Mono- u. Pentagermanatmoll. nachgewiesen. Wenn man diese Germaniumsäuren in konz. KCl-Lsg. neutralisiert, tritt in der Nähe des isohydr. Punktes ein weißer Nd. auf, dessen Zus. der Formel $\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{K}_2$ entspricht u. wahrscheinlich auch SCHWARZ u. HUF (Z. anorg. Ch. 203 [1932], 188) an Stelle von reinem GeO_2 in Händen hatten. Untersucht wurde die Löslichkeit dieses Salzes in 2 n-KCl-Lsgg. in Abhängigkeit vom pH -Wert. Trägt man die Löslichkeit gegen den pH -Wert graph. auf, dann geht die Kurve durch ein Minimum bei pH -Werten in der Nähe des pH -Wertes des isohydr. Punktes u. dem pH -Wert der Lsg. des reinen Salzes; das besagt, daß die Dissoziation des Salzes in diesem Gebiet einen Minimalwert hat. Unter den üblichen Bedingungen findet Bldg. des Nd. im Bereich $8,0 < \text{pH} < 10,2$ statt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1094—95. 31/3. 1948.) GOTTFRIED. 326

Georg Brauer, *Metallboride, -silicide, -germanide und -stannide*. Überblick über deutsche Arbeiten während des Krieges über Boride, über die Silicide von Übergangsmetallen u. über die Silicide, Germanide, Stannide u. Plumbide von Alkali- u. Erdalkalimetallen. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 24. Teil II. 100—08. Okt. 1948. Freiburg/Br., Univ., Chem. Labor.) B. REUTER. 327

Théo Katz, Madeleine Siramy und René Faivre, *Darstellung und röntgenographische Untersuchung eines pseudokubischen Bleioxyds wechselnder Zusammensetzung*. Vff. gehen von einem einheitlichen orthorhomb. Oxyd der Zus. Pb_2O_3 aus, das sie durch Zers. von PbC_2O_4 bei 300° im Laufe eines Monats erhalten. Auf therm. Wege läßt sich der O-Geh. bis auf $\text{PbO}_{1,40}$, durch Red. mit H_2 u. W.-Dampf bis zur Zus. Pb_3O_4 vermindern. Entsprechend läßt sich das Prod. durch Behandeln mit einem Gemisch von O_2 u. W.-Dampf bis zur Zus. $\text{PbO}_{1,57}$ oxydieren. Dabei ändert sich die Färbung von ocker ($\text{PbO}_{1,33}$) über braunrot nach schwarz ($\text{PbO}_{1,57}$) u. ebenso findet eine fortlaufende Veränderung des Röntgendiagramms statt. Aus dem Verlauf der Änderung verschied. Parameter kommen Vff. zu dem Schluß, die Phase Pb_2O_3 als eine geordnete feste Lsg. zu betrachten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 282—83. 26/7. 1948.) B. REUTER. 328

Georg Brauer, *Metallphosphide, -arsenide, -antimonide und -wismutide*. Fortschrittsbericht. Im einzelnen werden die Phosphide der Übergangsmetalle, die Phosphide, Arsenide u. Wismutide von Si u. Ge, tern. intermetall. Valenzverb. mit As, Sb u. Bi, die Antimonide verschied. Metalle u. Na-Monophosphid u. -arsenid behandelt. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 24. Teil II. 71—90. Okt. 1948. Freiburg/Br., Univ., Chem. Labor.) B. REUTER. 334

André Boullé und Marthe Domin-Bergès, *Neue Darstellung des Uranoxyds UO_3 und Untersuchung seiner Zersetzung*. Zur Darst. von UO_3 wurde ein 10%ig. Lsg. von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, die sich im Anodenraum befand, mehrere Tage mit einer Stromstärke von 5 Milliamp. u. etwa 800 V elektrolysiert. Im Kathodenraum schied sich das gelbe wasserhaltige UO_3 in sehr reiner Form ab. dessen therm. Verh. untersucht wurde. Mittels der CHEVENARD'schen Thermowaage wurde hierauf die Umwandlung des UO_3 in U_3O_8 untersucht. Diese Zers. geht in zwei Stufen vor sich: bei 520° tritt ein Gewichtsverlust von 0,61%, bei 610° ein weiterer von 1,27% ein. Zwischen diesen beiden Temp. tritt ein Zwischenzustand auf. Bei 520° zersetzt sich demnach das amorphe UO_3 partiell zu einem kristallinen intermediären Prod., während sich bei 620° dieses Prod. weiter zu U_3O_8 zersetzt. Das Zwischenprod. u. das Endprod. der Zers. haben nach dem Pulverdiagramm ident. Strukturen; gewisse Linien unter den stärksten Interferenzen verdoppeln sich progressiv bei fortschreitender Zers. des Zwischenproduktes. Bei dem Zwischenprod. zwischen 520 u. 610° handelt es sich wahrscheinlich um eine beständige feste Lsg. der ungefähren Zus. $\text{UO}_2,30$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1365—67. 20/12. 1948.) GOTTFRIED. 339

Glenn T. Seaborg, *Plutonium und andere Transurane*. Vortrag. Geschichtlicher Überblick. Es werden Np, Pu, Am u. Cm behandelt. (Smithsonian Inst. Publ., Rep. 1947. 207—16 [herausgeg. 1948].) GEHLEN-KELLER. 341

Robert Mas, *Über einige Eigenschaften der Kupferarsenate in bezug auf ihre Darstellung*. Systemat. untersucht wurden bei wechselnden p_{H} -Werten die Fällungen, die erhalten wurden bei Zugabe steigender Mengen von NaOH -, KOH - oder NH_4OH -Lsgg. zu Lsgg. von CuCl_2 , CuSO_4 oder $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, die durch Zugabe von Arsensäure auf einen p_{H} -Wert von 1 gebracht worden waren. 1) $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH}$: Das bei p_{H} 2,6 ausfallende *Pentacupridarsenat* (I) wandelt sich sehr bald in das Doppelsalz $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot \text{NaCl aq}$ um. Dieses Doppelsalz bildet sich sofort bei p_{H} -Werten > 5 ; oberhalb p_{H} 7 entsteht $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Die gleichen Ergebnisse wurden mit KOH u. NH_4OH erhalten. — $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$: Für p_{H} -Werte zwischen 2,8 u. 4,6 ist das ausfallende I noch stabil; bei p_{H} -Werten zwischen 4,6 u. 7 bilden sich Doppelsalze vom Typ $(2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO})_m (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot p \text{Na}_2\text{O})_n + \text{aq}$. Bei noch basischeren Lsgg. fällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus. KOH wirkt analog. — $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$: Bei einem p_{H} -Wert von 2 bildet sich zunächst *Dicupriarsenat* (II), das bis zu einem p_{H} -Wert von 2,8 stabil ist. Bei p_{H} -Werten zwischen 2,8 u. 5 wandelt sich II in I um, das, in Kontakt mit den Mutterlaugen sehr schnell das Doppelsalz $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O aq}$. liefert. Oberhalb p_{H} 5 gibt II ein Cu-Arsenat der Zus. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ident. mit Cornwallit. In Gegenwart stark ammoniakal. Lsgg. wandelt sich dieses Arsenat in ein Doppelsalz der Zus. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O aq}$. um. Aus den Verss. ergibt sich, daß es nicht möglich ist, durch doppelte Umsetzung zwischen den Alkaliarsenaten u. den obigen Cu-Salzen die Tetra- u. Tricupriarsenate, noch die sauren Arsenate zu erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1245–46. 8/12. 1948.) GOTTFRIED. 358

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. H. Ahrens und Robley D. Evans, *Die radioaktiven Zerfallskonstanten von ^{40}K bestimmt aus dem Gehalt von ^{40}Ca in alten Mineralien*. An verschied. Lepidolitproben wird gezeigt, daß der Zerfall von ^{40}K zu ca. 42% nach der Gleichung: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + \beta^-$ u. zu ca. 58% nach der Gleichung: $^{40}\text{K} + e^- \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \nu$ erfolgt. Die Gesamthalbwertszeit, $T = 0,45 \pm 0,05 \cdot 10^9$ Jahre, ist doppelt so groß als bisher angenommen. Die korrigierten Zerfallskonstanten von ^{40}K führen zu erheblich geringeren Werten der Wärmeerzeugung durch K in der Frühzeit der Erdgeschichte, als für die Berechnungen von BIRCH für die Bldg. einer festen Erdkruste erforderlich wäre. Die korr. Zerfallskonstanten widerlegen auch die Argumente nach denen durch ^{40}K -Strahlung und dadurch bedingte Mutationen in frühen Erdperioden die Entw. der Organismen stattgefunden haben soll. (Physic. Rev. [2] 74. 279–86. 1/8. 1948. Cambridge, Mass. Inst. of Technol.) DRECHSLER. 378

T. Gráf, *Die Bedeutung der Radioaktivität von Kalium in der Geophysik*. 2. Mitt. (1. Mitt. vgl. GLEDITSCH u. GRÁF, Physic. Rev. [2] 72. [1947] 641). Mit dem berichtigten Wert für die Halbwertszeit von ^{40}K (vgl. l. c.) wird die von diesem radioakt. entwickelte Wärme neu bestimmt. Diese Wärmemenge wird hinsichtlich ihrer Größe u. in ihrer Bedeutung für die Geophysik krit. gewürdigt. Es ergeben sich keine Widersprüche mit geolog. Daten; die Berücksichtigung der sehr großen Wärmeerzeugung des K in den frühen Stadien der Erdkrindebldg. mag sogar im Gegenteil dazu beitragen, Schwierigkeiten in einer Reihe von geophysikal. Problemen zu beheben. (Physic. Rev. [2] 74. 831–32. 1/10. 1948. Stockholm, L. Meitner-Labor. of Nuclear Physics.) SCHÖNECK. 378

W. A. Frank-Kamenetzki, *Über die Struktur der Verwachsungsflächen des Baryt*. Vf. beschreibt die Ergebnisse von Unterss. über die bei gegenseitiger Verwachsung von Barytkristallen in vom Zufall gegebener Orientierung entstehenden Berührungsflächen. Vf. hat festgestellt, daß diese Flächen im gegebenen Fall stets von einer Vielzahl flacher Stufen gebildet werden, die in der Regel bei anderen Kristallindividuen einander entsprechen. sich aber nicht immer gegenseitig berühren. Die verschiedenartige Ausbildung der Stufenflächen hängt wahrscheinlich mit dem inneren Aufbau des Baryts zusammen. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 194 bis 200. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Lehrstuhl für Kristallographie.) LEUTWEIN. 380

N. Ju. Ikonnikowa, *Die Mikrohärtigkeit des realen Kristalles am Beispiel des Brookits*. Dargelegt werden Untersuchungsergebnisse über spezif. Eigenarten der Kristallhärte u. über partielle Härteunterschiede von Brookit (I). In gelbem I (alle Pyramiden außer $< 001 >$ u. $< 021 >$) wurden Härteschwankungen im Bereich von 532–1005 g/μ festgestellt, wobei eine Härte von 795 g/μ als charakterist. angegeben wird. Die entsprechenden Werte für grün ($< 021 >$) sind 740–940 u. 840 g/μ , für schwarz ($< 001 >$) 532 bis 1072 u. 910 g/μ . Mit steigender Intensität der grünen Farbe nimmt die Härte des I zu. Der Einfl. der grünen Beimischung wirkt sich so aus, daß die Homogenität des Kristalles bis zu einer bestimmten Grenze zunimmt. Wird diese aber überschritten, so sinkt die Homogenität u. bei maximaler Konz. wird der höchste Grad der Inhomogenität erreicht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1329 bis 1332. 1/3. 1948. Kristallogr. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) PINKOW. 380

N. Ju. Ikornikowa, *Die Färbung von Brookit*. Schon bei makroskop. Betrachtung der Brookitkristalle zeigen einige Flächen nur gelbliche, andere neben diesen auch grünliche Farbtöne ($< 001 >$ dunkelgrün, $< 021 >$ hellgrün). Die Farben sind gekennzeichnet durch je zwei Auslöschungskurven. Sie werden durch Fe-Ionen hervorgerufen, u. zwar die gelblichen Farbtöne durch Fe_2O_3 u. die grünlichen vermutlich durch Fe^{++} -Verbindungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59, 1481—84. 11/3. 1948. Kristallograph. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) PINKOW. 380

N. Ju. Ikornikowa, *Beimischungen im Brookit*. (Vgl. vorst. Reff.) Aus der Ähnlichkeit der Gitter von Brookit u. Columbit wird geschlossen, daß Columbit als grün färbender Bestandteil in das Gitter von Brookit eintritt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59, 1627—30. 21/3. 1948. Inst. für Kristallogr. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) PINKOW. 380

K. DeP. Watson, *Squaw Creek-Rainy Hollow Area im nördlichen British Columbia*. Geologie u. ausführliche Behandlung des Goldvorkommens. (Brit. Columbia Dep. Mines, Bull. 1948, 25. 1—74.) GEHLEN-KELLER. 383

Stuart S. Holland, *Bericht über die „Stainley Area Cariboo Mining Division“*. Ausführliche Beschreibung von Goldvorkommen u. -gewinnung. (Brit. Columbia Dep. Mines, Bull. 1948, 26. 1—66.) GEHLEN-KELLER. 383

S. Koch, *Wismutminerale im karpathischen Becken*. Es wird ein Überblick über die in Banater Bergwerken sowie bei Rézbánya vorkommenden Bi-Mineralien gegeben. Bei sämtlichen Mineralien handelt es sich um kontaktpneumatolyt. entstandene Erze. In Vascö treten auf gediegenes Bi, Bismuthin, Cosalit, Warthait, Rézbányit, $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$ u. Bismutosphärit, in Dognácska Bismuthin, Cosalit, Bismuthit u. Eulytin, in Cravica-bánya gediegenes Bi u. Bismuthin, in Csiklova Tetradymit. Bei Rézbánya waren bis jetzt bekannt gediegenes Bi, Bismuthin, Tetradymit, Cosalit, Rézbányit u. Eruplektit. Neu gefunden u. untersucht wurden Maldonit, Grünlingit, Joseit u. Bi_6TeS_3 . Außerdem tritt hier gediegenes Au mit Eruplektiteinschlüssen auf, außerdem Wismuttellurit, das zusammen, mit allen obigen Erzen vorkommt. 22 Analysen werden angegeben. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta mineralog., petrogr. 2. 1—16. 1948. [engl. Auszug: S. 17—23.]

GOTTFRIED. 384

Julius Grasselly, *Analysen einiger Wismutminerale*. Neue Analysen von Bi-Mineralien von Rézbánya u. Csiklova. Joseit, Bi_3TeS , von Rézbánya: D. 7,66, Bi 80,10%; Te 15,46%; S 4,55% (werden mehrere Analysen angegeben, dann ist nur eine hier aufgeführt). — Grünlingit, Bi_4TeS_3 , von Rézbánya: D. 8,34, Bi 78,22%; Te 12,45%; Se 1,17%; S 8,24%. — Neues Mineral der Zus. Bi_6TeS_3 von Rézbánya: Bi 82,04%; Te 8,93%; S 8,88% (Mittel mehrerer Analysen). — Mineral der Zus. Bi_2TeS_2 von Csiklova: Bi 67,76%; Te 20,41%; Se 1,37%; S 9,97%. Fe Spur, Verunreinigung 0,40%. — Cosalit, $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 2 \text{PbS}$, von Rézbánya: Bi 43,09%; Pb 22,86%; Ag 3,74%; Fe 1,74%; Cu 3,51%; Se 6,57%; S 15,16%; Verunreinigung 3,05%. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta mineralog., petrogr. 2. 24—30. 1948. [Orig. engl.]

GOTTFRIED. 380

Antoni Kleczkowski, *Blei- und Zinkvorkommen in Jugoslawien*. Erörterung der geolog. Verhältnisse des reichsten Vork. in Trepča. Vgl. mit schles. Lagerm. (Hutnik 15. 295—99. Juli/Aug. 1948.)

FREYTAG. 384

József Mezösi, *Vorkommen von Kupfererz im Sziget-Gebirge bei Zemplén*. Es wurde der nördlich von Ladmóc an den Rändern der permischen Quarzite u. des älteren triassischen Kalksteins auftretende Chalkopyrit u. dessen Oxydationsprodd. untersucht. Der Chalkopyrit ist fast immer von Redrilit umschlossen, woraus hervorgeht, daß letzterer das erste Oxydationsprodd. des Chalkopyrits ist. Oft treten auch Covellin u. Azurit auf. Selten tritt der Chalkopyrit in der direkten Nachbarschaft von Malachit auf. Der meist idiomorph auftretende Pyrit ist älter als der Chalkopyrit. Örtlich auftretender Limonit stammt von dem Pyrit her. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta mineralog., petrogr. 2. 47—48. 1948. [engl. Auszug: S. 48.]

GOTTFRIED. 384

József Mezösi, *Geologische Struktur der Umgebung von Lápösbánya*. Untersucht wurden Sediment- u. vulkan. Gesteine. Bei den Sedimentgesteinen handelt es sich um die sog. Sarmata-Formation, Ton u. Sandstein pannon. Alters sowie alluviale Sedimente. Die auftretenden vulkan. Gesteine sind: Andesit, Tuff, Breccien u. Laven von Dacit, Pyroxen-amphibolandesit, Rhyolit-Tuff u. Rhyolit. Analyse (Rhyolit): SiO_2 74,23(%); TiO_2 0,31; Al_2O_3 13,54; Fe_2O_3 0,03; FeO 0,08; MnO 0,01; CaO 1,87; MgO 0,74; K_2O 5,63; Na_2O 1,97; H_2O^+ 1,37; H_2O^- 0,49; P_2O_5 0,09; Σ 100,36. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta mineralog., petrogr. 2. 30—41. 1948. Szeged, Ungarn, Univ., Mineralog.-Petrograph. Inst. [engl. Auszug: S. 42—46.]

GOTTFRIED. 385

Ernst Niggli, *Zur zeitlichen Abfolge der magmatischen und metamorphosierenden Vorgänge im Gotthardmassiv (Einige Beobachtungen aus dem Gebiete des Roßbodenstockes)*. Im Anschluß an die Betrachtungen zur zeitlichen Abfolge der magmat. u. metamorphosieren-

den Vorgänge im Gebiet des Roßbodenstockes (nördliches Gotthardmassiv) bringt Vf. 4 neue chem. Analysen (ausgeführt von J. JAKOB, Zürich) von Gesteinen des Roßbodenstockes. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 28. 165–77. 1948. Leiden, Rijksmuseum van Geologie en Mineralogie.) RÖSING. 385

—, Symposium on mineral aggregates. Philadelphia: A. S. T. M. 1948. (233 S. m. Abb. u. Taf.) 27 d. 6.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

H. Wittek, *Polynitroparaffine*. Es werden die RAMAN-Spektren von Nitroform, Methylnitroform, Dichlor- u. Dibromdinitromethan mitgeteilt. Die Diskussion beschränkt sich in der Hauptsache auf die charakterist. Schwingungen der Gruppe C—NO₂. Für die Nitroverb. wird auf eine stärkere Beteiligung der Struktur I an der Gesamtstruktur geschlossen. (Acta physica austriaca 1. 303–06. 1948. Graz, TH, Phys. Inst.) GOUBEAU. D120



Ruth Vogel-Högler, *Organische Schwefelverbindungen*. 1. Mitt. Alkylsulfide, -senföle, -rhodanide. Mit großer Dispersion u. unter Best. der Polarisationsverhältnisse wurden die RAMAN-Spektren folgender Verb. neu bestimmt: Methyl-, Äthylmercaptan, Dimethyl-, Diäthyl-, Methyläthylsulfid, Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyldisulfid, Dimethyl-, Diäthyltrisulfid, Schwefelmonochlorid, Methyl-, Äthylsenföle u. Methyl-, Äthylrhodanid. Für die Schwefelwasserstoffe u. Alkylsulfide ergeben sich charakterist. Frequenzen für —SH (2450), —SCH₃ (690), —SC₂H₅ (650) u. —S—S— (500 cm⁻¹). Die durch ³⁴S bedingten Isotopenlinien lassen sich in einigen Fällen durch einfache Rechnungen identifizieren. Ausführlich diskutiert werden die Spektren von X—S—S—X unter Benutzung von Modellrechnungen u. spektralen Übergängen, wobei auch die Arbeiten früherer Autoren krit. betrachtet werden. Es gelingt eine weitgehende Zuordnung, aber eine spektrale Unterscheidungsmöglichkeit zwischen der windschiefen Form u. der cis-Form ist nicht gegeben. Auch bei den Senfölen u. Rhodaniden wird eine Zuordnung versucht, wobei die Ergebnisse früherer Autoren krit. geprüft werden. (Acta physica austriaca 1. 311–22. 1948. Graz, TH, Phys. Inst.) GOUBEAU. D120

Ruth Vogel-Högler, *Organische Schwefelverbindungen*. 2. Mitt. Die Sulfonyl- und die Sulfuryl-Gruppe. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Untersuchung der Schwingungscharakteristik der halbpolaren Bindung S→O wurden die RAMAN-Spektren folgender Verb. aufgenommen: Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl-, Diisopropyl-, Di-n-butylsulfid, Chlorsulfinsäuremethyl-, -äthyl-, -n-propyl-, -isopropyl- u. -isobutylester, Dimethyl-, Methyläthyl-, Diäthylsulfoxyd, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure, Chlorsulfonsäuremethyl-, -äthyl-, -n-propyl- u. -n-butylester, Schwefelsäure, Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl-, Di-n-butylsulfat, Dimethyl-, Diäthyl- u. Methyläthylsulfon. Die Spektren von Thionyl- u. Sulfurylchlorid lassen sich zwanglos ausdeuten. Auch die Ausdeutung der Spektren der Chlorsulfinsäureester, der Schwefligsäureester u. Dialkylsulfoxyde gelingt weitgehend durch den Vgl. untereinander u. mit den entsprechenden Carbonylverb. Zur Klärung der Verhältnisse bei der Sulfurylgruppe wird der spektrale Übergang SO₄²⁻ → SO₂(OH)₂ → Cl-SO₂OH → SO₂Cl₂ durchgeführt. Auf Grund der gesammelten Erkenntnisse können auch die Spektren der Chlorsulfonsäureester, der Schwefelsäureester u. der Dialkylsulfone ausgedeutet werden. Im Gesamten ergibt sich bei verschied. Substitution eine große Ähnlichkeit zwischen den Gruppen >C=O, S→O, u. >SO₂. Der Bindungsmechanismus der halbpolaren Bindung S→O kann mit dem gesammelten Material nicht geklärt werden. (Acta physica austriaca 1. 323–38. 1948.) GOUBEAU. D120

H. Seewann-Albert, *Chloral, Bromal und deren Hydrate*. Um das von FONTEYNE Naturwetsch. Tijdschr. 24. [1942] 161 aus RAMAN-Spektren abgeleitete Vorhandensein von innermolekularen H-Brücken im Chloral zu überprüfen, werden mit großer Dispersion u. Best. des Polarisationszustandes die RAMAN-Spektren von Chloral, Chloralhydrat (fest), Trichloracetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Bromal u. Bromalhydrat (fest) neu aufgenommen. Für das Chloral wird eine Zuordnung aller Linien vorgenommen u. durch spektrale Übergänge erhärtet. Es läßt sich eine andere u. verstärkte Wechselwrkg. zwischen der Formylgruppe u. der CCl₃-Gruppe ableiten, als dies bei der NO₂- u. CO₂-Gruppe der Fall ist. Eine Nachweismöglichkeit für innermolekulare H-Brücken kann jedoch aus dem Spektr. nicht abgeleitet werden. Die gegenüber dem Acetaldehyd veränderten C—C-Bindungsfrequenzen werden auf verstärkte Resonanz der beiden möglichen Formen (I u. II) beim Acetaldehyd zurückgeführt. (Acta physica austriaca 1. 346–51. April 1948. Graz, TH, Phys. Inst.) GOUBEAU. D120



Ivan Gillet, *Spektrographische Untersuchungen der Photooxyde des Anthracens. Ein neues Ergebnis beim Zusatz von Maleinsäure.* Die Absorption des 9-Phenyl-(I) u. des 9,10-Diphenylanthracens (II) verschiebt sich bei Bldg. der Photooxyde nach kürzeren Wellen u. ähnelt der Absorptionskurve des Bzl. u. der hydrierten Phenylanthracene I u. II. Die Maleinsäurederivv. von I zeigen gleichfalls benzolähnliche Absorption. Die Derivv. von II dagegen zeigen eine Absorption, welche dem 1,4-Diphenylnaphthalin entspricht. Daraus wird gefolgert, daß die Strukturen der beiden Maleinsäurederivv. unterschiedlich sind, u. zwar lagert sich das Anhydrid bei I am mittleren u. bei II am endständigen Benzolring an. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 853—55. 27/10. 1948.) W. KAUFMANN. D 122

Guy Bardinot, *Über die Deutung der Ionisationskonstante von zweibasischen Säuren und ihren Monoestern.* Im Anschluß an frühere Messungen (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. [1946.] 667; 225. [1947.] 736) der ersten Ionisationskonstante einiger zweibas. Säuren u. ihrer Monoester in W.-Aceton hat Vf. einen Ausdruck hergeleitet, der die Änderung dieser Konstanten von der Weinsäure an wiedergibt. Der Ausdruck lautet $pK = pK_0 - s/d$, in dem d eine Variable bedeutet, der man die Werte 1, 2, 3... für die entsprechenden C-Werte gibt. pK_0 ist eine Konstante, die den pK -Wert einer Säure oder eines Monoesters darstellt, dessen zwei Carboxyl-Gruppen weit genug voneinander entfernt sind, um keinen Einfl. aufeinander auszuüben; s ist eine Konstante, die die Wrkg. der pK -Änderung zum Ausdruck bringt. Für Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure u. Sebacinsäure, ihre Monomethyl- u. -äthylester sowie die Monopropyl- u. -butylester der Bernsteinsäure werden in Anwendung der obigen Beziehung die $1/d$ -Werte graph. gegen die pK -Werte wiedergegeben. Aus diesen Kurven ergibt sich, daß die pK_0 -Werte der Methyl- u. Äthylester gleich sind, daß ferner K_0 der Methyl- u. Äthylester = $1/2 K_0$ der Säuren ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1358—59. 20/12. 1948.) GOTTFRIED. D 139

Gaston Berthier und Bernard Pullman, *Elektronenstruktur und Säure- und Basenstärke der Gruppen: 1. Pyrrol, Indol, Carbazol und 2. Anilin, Diphenylamin und Triphenylamin.* Der schwache bas. Charakter des Anilins oder des Pyrrols kann entweder der Tatsache zuerkannt werden, daß die Resonanz des freien Doublets des N mit der mol. Peripherie, eine Resonanz, die nur im neutralen Mol. vorkommen kann, dieses Mol. auf Kosten des Aniliniumions stabilisiert oder aber der Tatsache, daß die Resonanz dieses freien Doublets am N eine positive Ladung erzeugt u. so die Wahrscheinlichkeit der Bindung eines Protons herabsetzt. In der Reihe des Pyrrols erhält man als Restladung an dem Heteroatom 1,692e bei Pyrrol, 1,742e bei Indol u. 1,782e bei Carbazol. In der Reihe des Anilins nimmt die Restladung an dem Heteroatom von Anilin über das Diphenylamin zum Triphenylamin ab; die betreffenden Werte sind 1,909e; 1,822e u. 1,745e. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1725—27. 24/5. 1948.) GOTTFRIED. D 139

Raymond Lautié, *Notiz über die Elektrolyse der Acetate.* Vf. untersucht die Elektrolyse von Acetate. In wss. Lsg. spielt die Basizität eine Rolle, die Ausbeute an Äthan sinkt mit zunehmender Basizität. Am günstigsten erwies sich die Verwendung von Zn-Acetat mit Hg-Kathode u. einer Anode aus poliertem Pt, Kühlung auf $+10^\circ$, bei einer Stromstärke von mindestens 1 Amp./cm², Ausbeute an C₂H₆ 90%, 2,7% Äthylen, 0,5% CO, Spuren von CH₄, CH₃OH, HCHO u. CH₃CHO. Der Vorteil der Zn-Amalgamelektrode besteht in der Ausschaltung der H₂-Entw., wodurch die Trennung von Anoden- u. Kathodenraum überflüssig wird. Bei Erhöhung der Stromdichte steigt die Ausbeute an C₂H₆ noch an. Die Fl. soll nicht unter eine Konz. von 15% Zn-Acetat sinken. Mit Wechselstrom wurde CH₃COOH unter Zugabe von 13 g K⁺-Ionen je Liter bei 220 V u. 2,4—3,7 Amp./cm² mit Pt-Elektroden elektrolysiert, Ausbeute an C₂H₆ 74,5—77,5%. Reine CH₃COOH läßt sich nur bei Spannungen oberhalb 1000 V Gleichstrom elektrolysieren. Bei der Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Na- u. K-Acetat bei 200—220° trat Verkohlung im Kathodenraum ein, die sich aber durch kontinuierliche Zugabe von CH₃COOH vermeiden ließ; prakt. ist damit eine direkte Elektrolyse von CH₃COOH möglich, da die Alkaliacetate fortlaufend neu gebildet werden. Die Anfangsmischung bestand aus 1 Mol Na-Acetat, 1 Mol K-Acetat, 2 Mol CH₃COOH u. etwas Acetanhydrid, um W. vollkommen auszuschalten. Bei etwa 130° ging die Elektrolyse mit C-Elektroden regelmäßig vor sich, CO₂ u. H₂ wurden in theoret. Menge entwickelt, die Ausbeute an C₂H₆ überstieg 98%, es war mit etwas C₂H₄ verunreinigt; mit Pt-Elektroden war die Reinheit größer. C₂H₂, O₂ oder CO traten nicht auf. Die Stromdichte spielte eine geringere Rolle als bei der Elektrolyse in wss. Lösung. Der Ersatz von CH₃COOH durch Cu-Acetat senkte die Ausbeute an C₂H₆ auf 75—77%, es traten Nebenprod. wie HCHO u. CH₃CHO auf. Die direkte Elektrolyse von NH₄-Acetat ist nicht möglich, da dieses Salz bei 144° unter Zers. schmilzt. Die Elektrolyse war möglich bei 50—60° mit einer bei 40° an NH₃ gesätt. CH₃COOH-Lsg. bei 12—14 V u. 0,3—0,5 Amp./cm². Verwendet wurden C-Elektroden; CH₃COOH wurde im Maß seiner Zers. zu-

gefügt; das entwickelte Gas enthielt weder O₂ noch C₂H₄ noch C₂H₂. Diese letztere Meth. ist am einfachsten u. billigsten. Die Darst. von C₂H₂ aus CH₃COOH hat zwar keinen prakt. Wert, ist aber interessant als Modellvers. für andere, bisher in der organ. Chemie nicht übliche Elektrolysen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 63–66. Jan./Febr. 1948.) SPAETH. D141

A. und L. Kofler, *Zur Bestimmung der Schmelzpunkte instabiler Modifikationen organischer Stoffe*. Inhaltl. ident. mit der C. 1949. II. 684 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 13–22. 1948. Innsbruck.) HERR. D147

A. Kofler, *Quasi-eutektische Synkristallisation bei organischen Stoffgemischen. Dreistoffsysteme*. Inhalt ident. mit der C. 1949. II. 398 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 58–70. 1948. Innsbruck.) HERR. D147

A. Kofler, *Über den Kristallisationsverlauf in unterkühlten Schmelzen organischer Stoffgemische*. Zusammenfassende Darst. der früher vom Vf. (C 1943. II. 1001; 1949. II. 398 u. Ber. dtsh. chem. Ges. 77. [1944] 110) veröffentlichten Arbeiten über quasi-eutekt. Synkristallisation. (Tschermaks mineralog. petrogr. Mitt. [3. F.] 1. 24–34. Juni 1948. Innsbruck.) H. GEHLEN. D147

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen. I. Mitt. Mischungswärmen, Volumeneffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Benzol und n-Alkylbenzolen*. Ident. mit der C. 1949. I. 1098 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 162–77. 1948. Wien, Univ., I. chem. Labor.) HERR. D155

C. Enders, M. Tschapek und R. Glawe, *Vergleichende Untersuchungen einiger kolloider Eigenschaften von natürlichen Huminsäuren und synthetischen Melanoidinen*. Bei vergleichenden Unterss. der koll. Eigg. von Huminsäuren (I) u. von durch längeres Kochen von Glykokoll u. Glucose in wss. Lsg. gewonnenem Melanoidin (II) konnten neben weitgehenden Ähnlichkeiten auch gewisse Unterschiede zwischen beiden Stoffen festgestellt werden. Im Gegensatz zu I aus Torf sind die II nur z. T. in Natronlauge lösl. u. die entsprechenden Na-Melanoidine nur teilweise reversibel, was mit der polydisperseren Natur der letzteren erklärt wird. In bezug auf Hydrophilie (gemessen durch die Benetzungswärme) sind die II den I ähnlich. Durch Inkohlung bei 300° wird die Hydrophilie infolge Anreicherung der Oberfläche mit C geringer. Die II besitzen eine verringerte Austauschkapazität, die ebenfalls durch Inkohlung noch weiter verringert wird. Trotz geringerer Austauschkapazität besitzen die II die gleiche Acidität wie die I; dieser Unterschied wird auf das Vorhandensein molardisperser Säuren, die durch Auswaschen entfernt werden können, zurückgeführt. Es wird angenommen, daß die II grobdispersen Charakter haben, u. daß ihre Poren verstopft u. damit unzugänglich sind. (Kolloid-Z. 110. 240–44. Sept. 1948. München, TH u. wissenschaftl. Station f. Brauerei.) HENTSCHEL. D164

Ernst A. Hauser, *Penicillin — ein kolloider Elektrolyt*. Für die Auffassung der Penicillin-Salze als Kolloidelektrolyte nach Art der Seifenmicellen spricht neben dem Auftreten eines TYNDALL-Effektes das Ergebnis elektrophoret. Unterss. u. der Verlauf der Oberflächenspannung-Konz.-Kurven. (Kolloid-Z. 111. 103–06. Nov. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) HENTSCHEL. D168

Werner Kuhn und Hans Kuhn, *Die Starrheit langkettiger Moleküle und ihre Beziehungen zu der Viscosität und der Strömungsdoppelbrechung in verdünnter Lösung*. Viele langkettige Moll. nehmen in einem geeigneten Lösungsm. sehr oft die Form von losen Knäueln an. In einer strömenden Fl. unterliegen diese Moll. einer Translatur, der eine Rotation überlagert ist u. die selbst mit einer period. Vergrößerung oder Verkleinerung des Abstandes zwischen den Enden des Mol. begleitet ist. Die Starrheit oder innere Viscosität der Knäuel bestimmt zu einem hohen Grad diese Änderungen der Form der Moll. in der strömenden Lsg. u. beeinflusst die Viscosität u. die Strömungsdoppelbrechung, welche die Knäuel in der Lsg. hervorrufen. Es ist auf diesem Wege möglich, aus der Viscosität und der Strömungsdoppelbrechung die innere Viscosität von langkettigen Moll. zu bestimmen. (Rev. Inst. franç. Pétrole 3. 207–21. Aug. 1948. Basel, Univ., Inst. de Chimie Physique.) GOTTFRIED. D172

G. L. Starobinetz, A. W. Pamfilow, G. G. Dewjatych und G. A. Laserko, *Adsorptionsschichten in nichtwäßrigen Systemen. 3. Mitt. Fettsäuren auf der Grenze Diphenylamin/Luft*. (2. vgl. C. 1949. II. 1065.) Lsgg. von Propion-, Butter-, Isovalerian-, Isocapron- u. Ölsäure in Diphenylamin (I) wurden in verschied. Konz. auf ihre Oberflächenspannung u. die Gefrierpunktniedrigung untersucht. Im Gegensatz zu Alkoholen zeigten die Säuren ein n. Verh. bei der Adsorption. Eine Wechselwrkg. zwischen den Säuren u. I war nicht festzustellen. Dagegen lassen sich Beziehungen zwischen Adsorption u. Polarisation vermuten. Aus der Veränderung des Aktivitätskoeff. ist auf eine starke Assoziation der Säure-Moll. in I zu schließen. (Журнал Физической Химии [J. Physik. Chem.] 22. 1240–45. Okt. 1948. Minsk, Weißruss. Univ., Inst. für Chemie.) KIRSCHSTEIN. D176

F. A. Matsen, *Molekülbahnen in Methan und Athan*. Kurze Mitt. Für die Elektronenkonfigurationen im Grundzustand ergibt sich: CH_4 (Symmetrie T_d) — $(A_1)^2(T_1)^6$; C_2H_6 (Symmetrie D_{3h}) — $(A_1')^2(A_2'')^2(E')^4(E'')^4(A_1'')^2$ bzw. (Symmetrie D_{3d}) — $(A_{1g})^2(A_{2g})^2(E_g)^4(E_{1g})^4(A_{1g})^2$. (Physic. Rev. [2] 73, 653. 15/3. 1948.) KRESZE. D182

Edgar W. Miller, Allen P. Arnold und Melvin J. Astle, *Eine polarographische Untersuchung über die Eigenschaften von Nitroparaffinen als Pseudosäuren*. Unter Zuhilfenahme polarograph. Methoden war es möglich, normale *Nitroparaffine* (I), wie sie in saurer Lsg. vorliegen, in Ggw. ihrer *aci*-Form (II) festzustellen u. die Geschwindigkeit ihrer Umformung bei verschied. p_H zu bestimmen: RCH_2NO_2 (I) + $OH^- \rightleftharpoons RCH = NO_2^-$ (II) + H_2O . Gemessen wurden *Nitromethan* (III), *Nitroäthan* (IV), *1-Nitropropan* (V) u. *2-Nitropropan* (VI); als Pufferlsgg. wurden Glycin-NaCl-NaOH-Lsg. (SÖRENSEN) u. Na_2HPO_4 -Citronensäure-Lsg. (McILVAINE) für p_H -Werte von 8–13 bzw. 2–7 verwendet. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem p_H zunimmt, ist eine bestimmte Beziehung zu der OH-Ionen-Konz. nicht festzustellen. Die Geschwindigkeiten im p_H -Bereich von 6–9 nehmen in der Reihenfolge $IV > III > V > VI$ ab. (J. Amer. chem. Soc. 70, 3971–75. Dez. 1948. Case Inst. of Technol., Dep. of Chemistry and Chem. Engineering.)

GOLD. D184

F. Arndt, L. Loewe und R. Ginkök, *Enolisaton, Solvation, Chelation und Nachtrag zu „Enolisaton und Solvation“*. Nach MEYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 47, [1914.] 828) gilt für das Keto-Enol-Gleichgewicht in verschied. Solventien die Beziehung $K = E \cdot L$. (K = Gleichgewichtskonstante, E = solvens-unabhängige, nur konstitutionsbedingte Enolkonstante u. L = Lösungsml.-Konstante). Die für E maßgebende Enolisierungstendenz ist nach Arbeiten von ARNDT um so größer, je größer der „elektromere Effekt“ (Konjugationsbestreben) u. je kleiner der „prototrope Arbeitsaufwand“ (Unterschied der Aciditäten von Keto- u. Enolform) ist; für L ergibt sich, daß hydrophile Lösungsm. die Ketoform u. hydrophobe die Enolform begünstigen. Mit wachsender Konz. macht sich die „Eigen-Solvation“ bemerkbar, die in unverdünnt-fl. Systemen den Wert von K sehr stark beeinflussen kann. — Vff. finden an *Acetessigsäureestern* CH_3COCH_2COOR (I) mit $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, 2-C_4H_9, CH_2C_6H_5$, daß der Enolgehalt in der unverd. Fl. mit steigender Hydrophobität von R von 5,3% beim Methyl ester bis 15,5% beim 2-Octylester zunimmt; der Benzylester fällt mit 9,3% aus der Reihe. Bei Verdünnung mit Solventien verschwinden die Unterschiede. E ist also für alle I gleich. — Die enolisierende Wrkg. hydrophober Solvation wird seit SIDGWICK mit der *Chelatisierung* der *cis*-Enole erklärt, wodurch die an sich hydrophilen Gruppen $C=O$ u. OH innermol. abgesätt. werden, u. nach außen nur hydrophober Charakter übrig bleibt. Daß sich aber in hydrophilen Solventien (W , Alkohole) nicht an Stelle der Ketoform vorzugsweise die nichtchelatisierte u. infolgedessen hydrophile *trans*-Enolform bildet, erklären Vff. mit der reversiblen Bldg. echter Hydrate bzw. Halbacetate, die mit den desmotropen Formen im Gleichgewicht stehen, hydrophiler als jede dieser sind und sich gegen Br_2 u. $FeCl_3$ ebenso verhalten wie die Ketoform. In hydrophilen Solventien sind Anlagerungs- u. Enolisierungstendenz ähnlich Antagonisten wie in hydrophoben Solventien Ketisierungs- und Enolisierungstendenz. — Enoltitrationen von *ω-Cyanacetophenon* (II) u. *Phenylcyanacetone* (III) ließen sich nur in Alkoholen reproduzierbar ausführen, da Lsgg. in CS_2 oder Ac . beim Verdünnen mit dem „Titrations-A.“ sofort das diesem entsprechende Gleichgewicht gaben. Da die Enolformen von II und III wegen des gestreckten Baues der CN-Gruppe nicht chelatisiert sind u. der Gang der Enolgehalte in verschied. Alkoholen hier der gleiche ist wie bei I, ergibt sich, daß die Chelatisierung für die Größe von L nicht wesentlich ist. — Bei *fixierten trans*-Enolen wie *Dihydroresorcin* (IV) u. *Dimedon* (V) wurden in wss. Lsg. 150–200% Enol gefunden; in hydrophoben Lösungsm. sind IV u. V zu wenig lösl., um titrierbar zu sein. Behandelt man mit Diazomethan in Ac . ergab in beiden Fällen ausschließlich *Monomethyläther*; der hohe Titrationswert beruht also nicht auf Dienolisierung, sondern auf direktem Angriff beider H-Atome durch Brom. Die Enolisierungstendenz ist hier jedenfalls größer als bei I, weil infolge der Fixierung der tautomeriefähigen Gruppe im Ring bei der Enolisierung keine wesentliche Einbuße an freier Beweglichkeit erfolgt („Ster. Faktor“, vgl. SCHWARZENBACH u. Mitarbeiter C. 1945. II. 1157). Vff. halten gegenüber SCHWARZENBACH an der Ansicht fest, daß Substituenten am mittleren C-Atom tautomeriefähiger Systeme auf den „elektromeren Effekt“ u. den „prototropen Arbeitsaufwand“ in verschied. u. unter Umständen gegensätzlicher Weise einwirken.

Versuche: Herst. der Ester I aus handelsüblichem Acetessigester ($R = C_2H_5$) durch Umestern in Ggw. des entsprechenden Na-Alkoholats. $R = n-C_3H_7$: Kp.₃ 64°, Kp.₁₁ 79°, Enolgeh. (20°) unverd. 8,5%, m/200 Lsg. in Methanol 7,4%, in Ac . 33,9%, in CS_2 42,3%. — $R = n-C_4H_9$: Kp.₈ 85°, Kp.₁₁ 90°, Enol 10,0; 7,6; 33,0; 39,6%. — $R = 2-C_4H_9$: Kp.₁₁ 132°, Kp.₁₆ 141°, Enol 15,2; 6,6; 33,6; 42,0%. — $R = Benzyl$: Kp.₁₅ 162–163°, Enol 9,3; 6,8; 33,7; 42,1%. — Enolgehalt von II in Methanol 6,2–7,6%,

in A. 11,3—13,7%. — III in Methanol 85,8—86,1%, in A. 88,5—90,1%. — *Dihydroresorcinmonomethyläther*, C₉H₁₀O₂, aus IV u. äther. Diazomethan; gelbes Öl, das bei sofortiger Analyse richtige Methoxylwerte gibt, aber an der Luft rasch verseift wird u. nicht dest. werden konnte. — *1-Methoxy-4,4-dimethylcyclohexen-(1)-on-(3)* (*Dimedonmonomethyläther*), C₉H₁₄O₂, aus V u. äther. Diazomethan, ähnliche Eigg. wie das vorher beschriebene Produkt. — *1-Methoxy-2-brom-4,4-dimethylcyclohexen-(1)-on-(3)* (*Monobromdimedonmethyläther*), C₉H₁₃O₂Br, aus Monobromdimedon u. äther. CH₂N₂, F. 104—105°. (Istanbul, Univ. Fen Fak. Mecmuası [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 11. 147—67. 1946; 13. 197—98. 1948.) EISTERT. D184

A. Neuhaus, *Über den Einfluß der Gestalt organischer Moleküle und ihrer Lagerung im Kristall auf ihre Befähigung zu orientierter Abscheidung (Partiell-isomorphe Systeme IX)*. Es werden die Bedingungen untersucht, die zur orientierten Abscheidung organ. Substanzen auf Trägerritter verschiedenster Art erfüllt sein müssen. Es werden vier Leitsätze aufgestellt, mit deren Hilfe eine Reihe neuer Orientierungsbeispiele gefunden u. ihre Verwachsungsgesetze festgelegt werden konnten. Es handelt sich um die folgenden Aufwachsungen: *5,7-Dibrom-8-oxychinolin* auf NaCl, Baryt, Calcit, Glimmer, Fluorit, PbS u. Sb₂S₃, *1,4-, 1,5- u. 2,7-Dioxy-naphthalin* auf anorgan. Trägerrittern verschiedenster Bindungsart, *β-Naphthochinon* auf NaCl, Baryt, NaNO₃, Sb₂S₃ u. PbS, *Bernsteinsäureanhydrid* auf NaCl, NaNO₃, ZnS u. Ag, *4-Oxychinolin*, *1-Nitronaphthalin*, *3-Methylindol*, *Isatin*, *Fluorescein*, *Benzochinon*, *Hexachlorbenzol* auf Rohrzucker, *p-Aminophenol* auf NaCl, Baryt, Glimmer u. NaNO₃, *p-Aminobenzoessäure* auf Glimmer u. ZnS, *m-Nitrobenzoessäure* auf NaCl u. NaNO₃, *m-Nitro-o-chlorbenzoessäure* auf NaCl, PbS u. NaNO₃, *m-Phenylendiamin* auf NaCl, KCl, CaCO₃ u. NaNO₃, *p-Nitrophenol*, *p-Aminobenzoessäure*, *β-Bernsteinsäure* u. *1-Oxyanthracen* auf Rohrzucker. (Naturwissenschaften 35. 27. Sept. 1948. Darmstadt, TH, Mineralog. Inst.) GOTTFRIED. D190

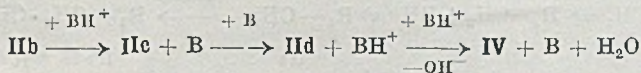
J. M. Bijvoet, *Die Kristallstruktur von Gammexan*. Die Struktur von *Gammexan*, dem γ -Isomeren von Benzolhexachlorid, wurde mittels FOURIER-Analyse aufgeklärt. Aus den Fourier-Diagrammen ergibt sich, daß das Mol. das p.p.p.e.e.e-Isomere ist. Die vermutete konfigurative Ähnlichkeit mit Mesoinosit (I) konnte nicht bestätigt werden. Die Struktur von I hat die Form p.e.e.e.e.e oder e.p.p.p.p.p. Eingangs hatte der Vf. ausführlich die Anzahl möglicher Isomere von C₆H₆Cl₆ diskutiert, u. zwar unter Zugrundelegung der Sesselform für den Benzolring. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 777—81. Nov. 1948. Utrecht, Univ., Van't Hoff Labor.) GOTTFRIED. D195

J. Toussaint, *Kristallographische Untersuchung von Di-[jodmethyl]-oxacyclobutan*. Gut ausgebildete trikline Kristalle von *Di-[jodmethyl]-oxacyclobutan* nebenstehender Struktur wurden aus A. + Ae. erhalten. Die goniometrische Vermessung führte zu dem Achsenverhältnis a : b : c = 0,863 : 1 : 0,692; $\alpha = 85^{\circ} 01'$; $\beta = 66^{\circ} 56'$; $\gamma = 82^{\circ} 51'$. Die Kristalle sind opt. negativ; die Ebene der Hauptbrechungsindizes α u. β ist nahezu senkrecht zu a, α bildet mit der Normalen zu (010) im stumpfen Winkel der Achsen b und c einen Winkel von 27°. γ ist nahezu parallel der Achse a; für $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ wurde ein Wert von 1,783 bestimmt. — Die Elementarkörperdimensionen wurden gemessen zu $a = 7,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $b = 9,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 6,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Wahrscheinlichste Raumgruppe ist Ci¹; Z = 2. Auf Grund einer PATTERSON-Projektion ergaben sich für die beiden Jodatome die Parameter $x = 0,48$; $y = 0,189$; $z = 0,183$ u. $x = 0,328$; $y = -0,186$; $z = 0,183$. Die übrigen Atome des Mol. konnten bis jetzt nicht mit Sicherheit festgelegt werden. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 17. 18 bis 23. Jan. 1948. Liege, Univ., Labor. d'Appl. des Rayons X.) GOTTFRIED. D195

Sigvard Wideqvist, *Die Bromierung von Methylmalonitril*. *Methylmalonitril* (I), C₄H₇N₂, aus α -Cyanpropionamid u. PCl₅ bei 100° in exothermer Rk. u. Dest. des Reaktionsprod. im Vakuum; aus Bzl. + PAc. F. 36—37°. Die Einw. von Br₂ auf I in W. liefert *Brommethylmalonitril* (II), CH₃ · C(Br)(CN)₂, ein die Schleimhäute reizendes Öl, das den Geruch von Chlorpikrin besitzt. — Die Unters. der Kinetik der Bromierungsrk. ergab, daß die Rk.-Geschwindigkeit der I-Konz. u. der Br-Konz. direkt proportional ist. Für die Rk. 2. Ordnung wurde für den Fall, daß die Konz. der Rk.-Teilnehmer nahezu gleich bleiben, die Gleichung: $0,4343 k(a - b)t = (c + b) \log b/(b - x) - (c + a) \log a/(a - x)$ entwickelt, in der a, b u. c die Anfangskonz. von I, Br u. HBr ($a > b$) u. x die Konz. von II bzw. HBr bedeuten. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A. 26. Nr. 2. 1—9. Sept. 1948 Uppsala, Univ., Labor. of organ. Chem.) GOLD. D225

Arthur P. Phillips, *Der Mechanismus der Kondensation von Picolinjodmethylat mit aromatischen Aldehyden: Ein neuer Typ sterischer Hinderung*. Während früher (vgl. C. 1948. I. 328) für die Rk. von arom. Aldehyden mit α -Picolinjodmethylat der Mechanis-

mus von MILLS u. RAPER (J. Chem. Soc. [London] 127. [1925.] 2466) zugrunde gelegt worden war (I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV), wird jetzt angenommen, daß selbst dann, wenn II mit R · CHO in Abwesenheit eines Katalysators reagiert, vor der Bldg. von III die Zwischenstufen IIa — e durchlaufen werden, wobei der A. als Protonenspender u. Basenkatalysator dient. Beim n. Verlauf der Kondensation, wenn also der Piperidinkatalysator (B) in der Rk.-Mischung verbleibt, ist die einfachere u. allgemeinere Rk.-Folge



anzunehmen. Sofern der Mechanismus von MILLS zutreffend ist, sollten die Jodmethylate höherer α -Alkylpyridine oder -chinoline unter den gewöhnlichen Bedingungen keiner Kondensation fähig sein. Verss., die Jodmethylate von α -Äthyl- u. α -Phenäthylpyridin unter gewöhnlichen Rk.-Bedingungen mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (IX) zu kondensieren, führten nicht zum Ziel, die Komponenten blieben unverändert, trotzdem IX mit den Jodmethylaten von α - u. γ -Picolin maximale Ausbeuten liefert. Phenäthylpyridinjodmethylat reagiert auch nicht mit Benzaldehyd, noch läßt es sich durch kurzes Kochen in Essigsäureanhydrid mit IX kondensieren. Während diese Verss. für den Mechanismus von MILLS sprechen, hat PETROW (J. chem. Soc. [London] 1945. 18) gefunden, daß unter gewöhnlichen Bedingungen IX mit V u. VI bis zu 70% der stilbazolartigen Prodd. liefert, während mit VII u. VIII selbst unter schärferen Rk.-Bedingungen keine Kondensation stattfindet; bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid liefern alle 4 Verbb. die entsprechenden stilbazolartigen Produkte. Da somit ein höheres Homologes (VI) unter den gewöhnlichen Bedingungen reagiert, sollte der MILLSsche Mechanismus zugunsten des neuen modifiziert werden, zumal dieser einen einfacheren u. vernünftigeren Rk.-Ablauf bietet. Die Tatsache, daß VII u. VIII sowie die Jodmethylate von α -Äthyl- u. α -Phenäthylpyridin nicht unter gewöhnlichen Bedingungen mit IX reagieren, ist dabei auf ster. Hinderung zurückzuführen, wofür in der Literatur viele Analogien vorliegen, bei denen zwar nicht, wie im vorliegenden Fall, die Struktur der Umgebung der Methylengruppe, sondern der Carbonylgruppe variiert wurde. Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen einer ster. Hinderung bietet auch das Verh. von 2,4-Dinitrotoluol (X) u. 2,4-Dinitroäthylbenzol (XI) gegenüber IX in Ggw. von Piperidin, da bei diesen Verbb. die Aktivierung des Seitenkettenmethylens von sehr ähnlicher Art u. Größenordnung zu sein scheint wie bei den Alkylpyridinjodmethylaten. In Ggw. von Piperidin kondensiert XI nicht mit IX, während X nahezu quantitative Ausbeuten an Kondensationsprod. (F. 180—181°) liefert. Wenn somit bereits durch Übergang von der Methyl- zur Äthylseitenkette die Kondensation völlig verhindert wird, so könnte bei Vorliegen von ster. Hinderung durch Verwendung von Carbonylverbb. geringerer ster. Größe auch in den Fällen Kondensation eintreten, in denen aromat. Aldehyde keine Kondensation ergeben. Unter der Annahme, daß beim Übergang von aromat. Aldehyden zu CH₂O der Mechanismus der Kondensation nicht geändert wird, kann die Tatsache, daß 2,4-Dinitrotoluol mit CH₂O u. Piperidin über die Zwischenstufe einer Verb. mit substituierter Äthylgruppe in guter Ausbeute 1,3-Dipiperidino-2-(2',4'-dinitrophenyl)-propan liefert (vgl. KERMAK u. MUIR, (J. chem. Soc. [London] 1933. 300), dahingehend gedeutet werden, daß wegen der geringeren ster. Größe des CH₂O das zunächst gebildete Äthylderiv. mit einem 2. Mol. CH₂O reagiert. Diese Rk. ist ein Beispiel der MANNICH-Rk., für die es offenbar keinen einheitlichen Rk.-Mechanismus gibt. Es ist jedoch anzunehmen, daß in vielen Fällen der Mechanismus der MANNICH-Rk. dem obigen Schema entspricht, wobei als Zwischenstufe eine Oxymethylmethylenverb. auftritt, die dehydratisiert wird zum Vinylderiv., das dann das Amin unter Bldg. der MANNICH-Base addiert. Für diese Annahme spricht besonders die Tatsache, daß aus Acetaldehyd, Dimethylamin u. CH₂O als einziges Prod. die Verb. XII entsteht (vgl. MANNICH, LESSER u. SILTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 65. [1932.] 378); das 3. H-Atom einer aktivierten CH₃-Gruppe kann mit CH₂O unter Bldg. der Methylolverb. reagieren, aber nicht mehr in die Aminomethylverb. übergehen. Der oben für die Kondensation der Alkylpyridinjodmethylate angegebene Mechanismus gilt in gleicher Weise für die Alkylpyridine selbst, nur ist deren Reaktionsfähigkeit geringer. Auch hier zeigt sich, daß bei Anwendung kleinerer Carbonylverbb. eine Kondensation mit höheren Alkylpyridinen eintritt, indem nämlich α -Äthylpyridin mit CH₂O je nach den Rk.-Bedingungen hauptsächlich die Mono- oder die Dioxymethylverb. liefert. Einw. von CH₂O auf α -Picolinjodmethylat führte wegen der Bldg. polymerer harziger Prodd. nicht zu einer definierten Verbindung. — Abschließend weist Vf. darauf hin, daß alle Stufen der Rk.-Folge I \rightleftharpoons IIa \rightleftharpoons Iib \rightleftharpoons Iic \rightleftharpoons Iid \rightleftharpoons IV als reversibel anzusehen sind, u. daß die treibende Kraft der Rk. von der in IV gegenüber den verschied. Ausgangskomponenten oder Zwischenstufen gewonnenen Zunahme in der Resonanzstabilisierung abhängt.

1-Methoxy-3-chlorpenten-(4) (I) u. *1-Methoxy-5-chlorpenten-(3)* (II). Als Katalysator wurde $ZnCl_2$ bei verschied. Temp. angewendet. Der Verlauf des Prozesses wurde durch Best. des Brechungsexponenten des entstehenden Gemisches verfolgt. Beispielsweise wird der Gleichgewichtszustand sowohl aus I wie aus II bei 85° u. 1% $ZnCl_2$ nach 5 Std. erreicht, während von I bei -10° u. 0,5% $ZnCl_2$ nach 48 Std. nur 7,3% zu II isomerisiert sind. Im Gleichgewichtszustand beträgt der Geh. an II im Gemisch mit I 74–75%. Die Isomerisation verläuft komplizierter als eine monomol. Reaktion. Von anderen Katalysatoren zeigte ZnJ_2 die größte Wrkg.; langsamer isomerisieren $ZnBr_2$ u. $ZnCl_2$ u. andere Metallchloride. Nach der Theorie von BURTON u. INGOLD (J. Chem. Soc. [London] 1928. 904) geht der Anlagerung von Halogeniden an Dien-KW-stoffe die völlige Polarisation der Halogenide in ein positives Ion u. negatives Cl-Ion voraus. Da der vom Vf. angenommene Mechanismus der katalyt. Isomerisation der Methoxychlorpentene gleichfalls die Anlagerung von Cl-Anion an zwei elektromere Ionenformen in sich schließt, müßte sich bei der Rk. von Chlormethyläther (III) mit Divinyl (IV) nach BURTON u. INGOLD ein Gemisch von 75–80% II u. 20–25% I bilden. Tatsächlich entsteht aber von I unter den gewöhnlichen Reaktionsbedingungen (1% $ZnCl_2$, 0° , Einwirkungsdauer 2 Tage) 55–60% u., wenn berücksichtigt wird, daß sich I während der Rk. durch $ZnCl_2$ teilweise zu II isomerisiert, im Anfang der Rk. noch bedeutend mehr. Zur Klärung dieser Unstimmigkeit wurden Anlagerungsverss. von III an IV mit verschied. Katalysatoren durchgeführt u. Korrekturen für die teilweise Isomerisation von I unter den Versuchsbedingungen vorgenommen. Es zeigte sich, daß sich III an IV zu 23–25% in 1,4-Stellung u. 75–77% in 1,2-Stellung anlagert. Man muß also annehmen, daß die Anlagerung nicht nach BURTON u. INGOLD über Ionen führt, sondern daß sie als eine Rk. von Moll. oder polarisierten, aber nicht völlig ionisierten Moll. anzusehen ist. Da I um 20° niedriger siedet als II, kann man bei langsamer Dest. von II in Ggw. von $ZnCl_2$ erreichen, daß infolge des sich stets wieder einstellenden Gleichgewichtszustandes I mit nur wenig II als Destillat erhalten wird.

Versuche: Die verwendeten Präpp. von I u. II hatten folgende Konstanten: Kp_{11} 34–35; D_{420} 0,9690 n_D^{20} 1,4364 bzw. Kp_{13} 58–59°; D_{420} 1,0009; n_D^{20} 1,4540. Für die Isomerisation wurden I, II oder Gemische beider u. 0,4–1% $ZnCl_2$ bei -10 , 0 , 17 u. 85° , ferner I in Ggw. von $ZnBr_2$, ZnJ_2 , $FeCl_3$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $HgCl_2$, $CuBr_2$ u. $PbCl_2$ bei 17° angewendet. Die Anlagerung von III an IV wurde in Ggw. von 0,2–1,0% $ZnCl_2$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$ bei -10 , 0 u. 17° durchgeführt. Die Überführung von II in I geschah durch Dest. einer 1%ig. Lsg. von $ZnCl_2$ in II mittels Dephlegmator; erhalten wurde ein Destillat, das 84% I enthält. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 321–29. Mai/Juni.)

R. KNOBLOCH. D 225

A. A. Altschudshan und A. A. Wwedenski, *Untersuchung der Kinetik und des Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Kohlenwasserstoffen*. 5. Mitt. *Einfluß von Benzol, Cyclohexan und Stickstoff auf die Aktivität des Nickelkatalysators bei der Hydrierung von Benzol*. (4. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) [1946.] 420.) Vf. prüfen, welchen Einfluß eine Vorbehandlung des Ni-Katalysators mit verschied. Mengen Bzl., Cyclohexan, N_2 u. H_2 auf die Rk. der drucklosen Hydrierung von Bzl. mit H_2 bei 230° hat. Eine längere Behandlung mit beträchtlichen Mengen Bzl., Cyclohexan u. N_2 in Abwesenheit von H_2 bei 230° desaktiviert den Katalysator, der aber beim Durchleiten von Gemischen von Bzl. (Cyclohexan, N_2) mit H_2 zum Teil reaktiviert wird. Die volle Aktivität wird aber erst wieder nach mehrstd. oder -täggem Durchleiten von H_2 bei erhöhter Temp. erreicht. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 261–67. Febr. 1948. Leningrad, Inst. für hohe Drucke.)

v. FÜNER. D 227

A. A. Altschudshan, A. A. Wwedenski und A. W. Frosst, *Untersuchung der Kinetik und des Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Kohlenwasserstoffen*. 6. Mitt. *Über den Mechanismus der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Nickel und Palladium*. (5. vgl. vorst. Ref.) Die vorst. beschriebenen Erscheinungen können erklärt werden entweder durch die Annahme, daß die Hydrierung in Ggw. von Ni über den im Ni gelösten Wasserstoff erfolgt, wobei die Einstellung der stationären Konz. des gelösten Wasserstoffes eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, oder dadurch, daß die Adsorption u. Desorption des Cyclohexans u. Bzl. an Ni langsam verläuft u. die stationäre Konz. erst im Laufe eines längeren Zeitabschnittes sich einstellt. Die Tatsache, daß trotz einer mehrmaligen Erniedrigung der Katalysatoraktivität dieselbe wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht werden kann, wenn der Katalysator lange genug mit H_2 behandelt wird, zeigt die physikal. Beständigkeit des Katalysators u. Unveränderlichkeit seiner katalyt. Funktionen u. seiner Adsorptionseigg. über eine lange Zeitdauer. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 268–75. Febr. 1948. Leningrad, Inst. für hohe Drucke.)

v. FÜNER. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

T. J. Reid und A. R. Ubbelohde, *Der Einfluß metallischer Verunreinigungen im Magnesium auf die Bildung von Grignard-Verbindungen*. Mit 100%ig. Mg verläuft die Bldg. von GRIGNARD-Verbb. beim Äthyljodid zu 90%; daneben treten die WURTZsche Rk. ($2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Mg} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{MgJ}_2$) u. die Disproportionierungs-Rk. ($2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Mg} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{MgJ}_2$) zu je 4% in Erscheinung. Es wurde nun der Einfl. von Fremdmetallen wie Al, Cu u. Mn auf diese Reaktionsmöglichkeiten untersucht. Dabei wurde gefunden, daß ein Mg, das bis zu 50% Al enthält, sich für GRIGNARD-Rkk. eignet u. weder die WURTZsche Rk. noch die Disproportionierungs-Rk. begünstigt; Alkylaluminiumverbb. wurden ebenso gebildet, wie Alkylmagnesiumverbindungen. Demgegenüber neigen Mg-Legierungen mit 2% Cu oder Mn dazu, die GRIGNARD-Rk. auf 60–70% herabzudrücken u. den Umfang der WURTZschen Rk. auf 11% u. den der Disproportionierungs-Rk. auf 20–30% zu erhöhen. — Für den Reaktionsverlauf werden die Möglichkeiten eines „heterogenen“ Mechanismus an der Metalloberfläche u. eines „homogenen“ Mechanismus in der äther. Lsg. diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1597–99. Okt. Belfast, Queen's Univ.) GOLD. 450

O. C. Dermer, Peter T. Mori und Sofronio Suguitan, *Metallbromide als Katalysatoren für die Ketonsynthese nach Friedel-Crafts*. Es wurde die Wirksamkeit von verschied. Metallbromiden als FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator an der Synth. von *p*-Methylacetophenon aus Acetylbromid u. Toluol untersucht. Die Brauchbarkeit der Katalysatoren nahm in nachst. Reihenfolge ab; in () bedeutet die 1. Zahl die Zeit, die 2. das Molverhältnis Katalysator/Acetylbromid u. die 3. die maximale Ausbeute: *AlBr*₃ (2; 1,5; 83,9); *FeBr*₃ (4; 3; 63,2); *SbBr*₃ (4; 3; 28,8); *ZnBr*₂ (4; 4; 17,8); *TiBr*₄ (2; 2; 12,1); *TeBr*₄ (4; 4; 3,8); *MoBr*₃ (2; 1,5; 3,4); *WBr*₅ (2; 2; 1,5); *CdBr*₂ (2; 1; 0,9); *HgBr*₂ (4; 3; 0,8) u. *SnBr*₄ (2; 1,5; 0,5); als Vgl. *AlCl*₃ (2; 1,6; 77,7). Die katalyt. Wirksamkeit stimmt nicht mit der Löslichkeit des Bromids in dem Gemisch der organ. Verbb. überein. Wie Vers. von DERMER u. BILLMEIER (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 464) mit den entsprechenden Metallchloriden ergeben haben, unterscheiden diese sich in dem Grad ihrer katalyt. Wirksamkeit von den Bromiden. Die Rkk. wurden bei Zimmertemp. ausgeführt; das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf dest.; das Destillat mit NaNO₃ oder NaCl ausgesalzen, die Toluolschicht abgetrennt, die wss. Schicht mit Bzl. ausgezogen, beide Extrakte mit 0,5 n Methanol-Hydroxylaminhydrochlorid versetzt; die Oximblgd. war nach 24 Std. beendet, teilweise wurde das Gemisch zur schnelleren Rk. im Rohr auf 120° erhitzt, danach die in Freiheit gesetzte HCl mit Na-Methylat-Lsg. gegen Bromphenolblau titriert. (Proc. Oklahoma Acad. Sci. 29. 74–78. 1948. Stillwater, Okla., A. u. M. Coll.) ZIMMER. 450

A. B. Bruker und F. L. Maklajew, *Die Rolle des Kupfers bei der Gewinnung von metallaromatischen Verbindungen mittels der Diazoreaktion und einige Betrachtungen über den Mechanismus der Sandmeyerischen Reaktion*. Vff. besprechen die Synthesen von As-, Sb- u. Hg-aromat. Verbb. mittels der Diazoreaktion u. kommen zu dem Schluß, daß die Arylierung der anorgan. Verbb. von As u. Sb mittels Aryldiazoverbb. nur in Ggw. von Cu erfolgt, während As- u. Sb-aromat. Verbb. auch in Abwesenheit von Cu aryliert werden. Zur Deutung dieser Resultate wird auf die von BRUKER gegebene Erklärung (C. 1948. E. 557 u. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. [1947.] 803) verwiesen. Danach geht die Komplexverbb. I in die Diazoverbb. II u. diese in III u. N₂ über: $[\text{Ar} \cdot \text{N} \equiv \text{N}]^+ \cdot [\text{MeX}_3]^- \text{ (I)} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{N} = \overset{+}{\text{N}} \cdot \overset{-}{\text{N}} \cdot \text{Me}(\text{X})_3\text{X}^- \text{ (II)} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{Me} \cdot \text{N}_2 \text{ (III)} + \text{N}_2$. Beim Übergang von I in II gibt das Metall ein Elektron an N ab. Sind sämtliche X in I anorgan., so erfolgt dies nur, wenn Cu zugegen ist, welches den Überträger des Elektrons darstellt. Ist dagegen wenigstens ein X arom., so ist Cu überflüssig, weil der in Resonanz befindliche Benzolkern die Übertragung erleichtert. — Zur SANDMEYERischen Rk. registrieren Vff. die Deutungen von WATERS (C. 1942. II. 2783) u. HODGSON (C. 1948. II. 948), während sie selbst Cu-aromat. Verbb. als Zwischenprodd. annehmen. Danach zerfällt $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{X} \cdot \text{CuX}_2$ in CuX_2 u. $\text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{CuX}$; letztere Verb. liefert N₂ u. ArCuX nach dem gleichen Mechanismus, nach welchem $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{X} \cdot \text{ArX}_3$ u. $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{SbX}_3$, wie oben geschildert, metallaromat. Verbb. geben. ArCuX zerfällt hierauf in ArX u. Cu, welches im salzarmen Medium wieder Cu_2Cl_2 bildet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 271–74. 21/11. 1948.) R. KNOBLOCH. 450

W. G. H. Edwards und V. Petrow, *Einige Beispiele der Schmidt-Umlagerung*. Verbb., die gleichzeitig eine Carbonylgruppe u. ein Heteroatom im Ring enthalten, geben im allg. nicht die SCHMIDT-Umlagerung; so wurden Oxindol, *N*-Oxyoxindol, 5-Nitrooxindol, Benzisoxazolone u. Cumaranon unverändert zurückerhalten, aus *N*-Acetyloxindol konnte keine

definierte Substanz gewonnen werden. Die Ergebnisse von CARONNA (C. 1942. I. 2396) bei *Isatin* wurden auf substituierte Verb. ausgedehnt; *Isatin-7-carbonsäure* reagierte jedoch nicht. *Acenaphthenon* gab keine isolierbare Verb.; *Acenaphthenchinon* führte dagegen, wahrscheinlich über *Naphthalsäureimid*, zu *Naphthalsäureanhydrid*. Beim Vers. der Darst. von 3-Aminoacenaphthen aus 3-Acetylacenaphthen wurde ein Gemisch von 3-Amino- u. 3-Acetamidoacenaphthensulfonsäure erhalten; die leichte Sulfonierung von 3-Acetamidoacenaphthen (konz. H₂SO₄ bei 0°) mag eine Erklärung dafür sein. In sirupöser H₂PO₄ gelang die Umlagerung nicht.

Versuche (FF. korr.): SCHMIDT-Umlagerung durch Lösen der Substanz in konz. H₂SO₄ bei 0°, Rk. mit 1,1 Äquivalenten NaN₃ (in möglichst wenig W.) u. Gießen auf Eis nach mehreren Stunden. — 4-Nitroanthranilamid, C₇H₇O₂N₃, aus dem entsprechenden Isatinderiv.; orangefarbene Nadeln, F. 236° (W.); Ausbeute 42%. — 4-Chloranthranilamid, C₇H₆ON₂Cl, aus 6-Chlorisatin; Prismen aus A., F. 181°; 80%. Darst. auch aus NH₄OH (D. 0,88) u. 4-Chlor-2-aminobenzoesäuremethylester (16 Std. bei 100–110° im Rohr). — 6-Chloranthranilsäure, aus 4-Chlorisatin; Platten aus Bzl., F. 132°; 40%. — Aus 3-Acetylacenaphthen kann nach Abtrennung von unveränderter Verb. zunächst 3-Acetamidoacenaphthensulfonsäure erhalten werden; S-Benzylisothiuroniumsalz, C₂₂H₂₃O₄N₂S₂ · H₂O, Nadeln aus 50%ig. A., F. 226° (Zers.). Aus den sauren Filtraten 3-Aminoacenaphthensulfonsäure, die nach Acetylierung dasselbe S-Benzylisothiuroniumsalz liefert. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1713–14. Okt. Dagenham, May and Baker Ltd., u. London, Univ., Queen Mary Coll.) NITZSCHKE. 450

R. N. Haszeldine und H. J. Emeléus, Fluorkohlenstoffradikale. Kurze Zusammenfassung der C. 1950. II. 523 u. 635 referierten Unterrs. über Umsetzungen von *Trifluorjodmethan*. (Research 1. 715–16. Dez. 1948. Cambridge, Univ. Chem. Labor.) FORCHE. 510

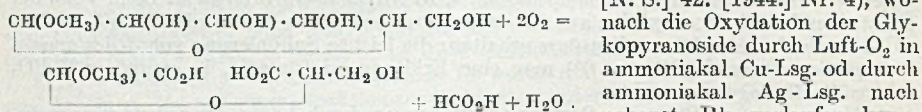
A. N. Akopjan, G. T. Jessajan und W. Martirosjan, Darstellung von Hexachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff aus 1,3-Dichlorbuten-(2). Aus dem bei der Chloroprenherst. als Nebenprod. anfallenden 1,3-Dichlorbuten-(2) werden durch katalyt. destruktive Chlorierung in einer Arbeitsstufe Hexachloräthan u. CCl₄ mit 80% Ausbeute gewonnen. Katalysator akt. Kohle; optimale Temp. 450°; Cl₂-Geschwindigkeit 20–22 Liter/Std.; Dichlorbutenmenge 5,7 g/Stunde. Bei diesen Versuchsbedingungen werden keine Nebenprod. gebildet. Das anfallende Gas besteht aus HCl mit 20% Cl₂. Beim Arbeiten unterhalb der optimalen Temp. oder bei erhöhter Dichlorbutenmenge (bezogen auf Cl₂) kommt es zur Bldg. verschied. Nebenprod., u. a. einer Fl. vom Kp.₆₈₀ 201–205° u. einer krist. Substanz vom F. 225°, die nicht identifiziert wurden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 146–50. Febr. 1948. Zentrales Wiss. Forschungslabor. des Kirow-Betriebes.) TROFIMOW. 510

R. L. Letsinger und James G. Traynham, Die Darstellung von Allyljodid. 76,7% Allyljodid, C₃H₅J, werden aus 0,6 Mol Allylchlorid u. 0,75 Mol NaJ in sd. Aceton (24 Std.). Ausfällen mit W. u. Waschen mit NaHSO₃ u. W. erhalten. Kp. 101–102°, D₄²⁵ 1,8454, n_D²⁵ 1,5542; Ausbeute nach 3std. Kochen 62,6%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2818. Aug. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) GOLD. 520

R. L. Letsinger und James G. Traynham, Die Reaktion von Allylnatrium mit 2-Bromoctan. Allylnatrium (I) reagiert ähnlich wie Benzylnatrium (vgl. C. 1948. II. 1403) leicht mit 2-Bromoctan (II) unter Bldg. von 4-Methyldecen-(1) (III). Obwohl I durch Spaltung von Allyläther mit Na hergestellt war u. die zur Rk. eingesetzte rohe Lsg. I enthält, wurde eine Kondensation des Alkoholats mit II unter Bldg. von 1-Methylheptylallyläther (IV) nicht beobachtet. Die Konst. des III konnte durch eine unabhängige Synth. sichergestellt werden. Über die Kurven der vergleichenden Infrarotabsorptionsmessungen s. Original.

Versuche: Durch Umsetzung von zerstäubtem Na (unter Octan hergestellt) mit Diallyläther in Hexan bei 35° entsteht in exothermer Rk. eine Reaktionsmischung, aus der mit Trockeneis u. Zers. mit W. 77% Vinyllessigsäure (bezogen auf I), Kp.₈ 61–62°, n_D²⁵ 1,4220, D₄²⁵ 0,9984, erhalten werden konnten. — Aus der gleichen Reaktionsmischung werden nach dem Carbonisieren mit NaOH u. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 49% Allyl-3,5-dinitrobenzoat, F. 46–47°, Nadeln aus vss. A., erhalten. — 4-Methyldecen-(1) (III), C₁₁H₂₂, aus I (als rohe Mischung von Na u. Diallyläther) mit II in Hexan bei 0°, nach dem Carbonisieren u. Zers. mit W. Kp.₁₂ 71–72°, n_D²⁵ 1,4241, D₄²⁵ 0,7474, oder aus 1-Methylheptylmagnesiumbromid mit Allylbromid in Ac. bei 15°; nach dem Zers. mit NH₄Cl u. Entfernen des Bromoctans im rohen Reaktionsprod. mit Na bei 100° Kp.₈ 60°. — 4-Methyldecen, C₁₁H₂₂, aus III durch Hydrieren in Methanol in Ggw. von Pt, Kp.₁₂ 71–72°, n_D²⁵ 1,4156, D₄²⁵ 0,7379. — 1-Methylheptylallyläther (IV), C₁₁H₂₀O, aus 1-Methylheptanol-Na in Toluol mit Allylbromid auf dem Wasserbad, Kp.₈ 77° (über Li dest.), n_D²⁵ 1,4270, D₄²⁰ 0,8015. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3342–44. Okt. 1948, Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) GOLD. 52

W. I. Iwanow und K. M. Ssokowa, *Oxydativer Zerfall der α-Glykole und mehrwertiger Alkohole unter dem Einfluß einer ammoniakalischen Silberoxydhydratlösung*. Anschließend an eine frühere Arbeit (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Acad. Sci. URSS] [N. S.] 42. [1944.] Nr. 4), wo-



nach die Oxydation der Glykopyranoside durch Luft-O₂ in ammoniakal. Cu-Lsg. od. durch ammoniakal. Ag-Lsg. nach nebenst. Rk. verlaufen kann, untersuchen Vff. *Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 2,3-Butylenglykol, Erythrit* u. *Mannit*, die alle durch ammoniakal. Ag-Lsg. bei Zimmertemp. oxydiert werden. Aus 2,3-Butylenglykol wurde Essigsäure mit 60%₀ig. Ausbeute: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 1,2-Propylenglykol Essigsäure mit 50%₀ig. Ausbeute erhalten. Auf Grund dieser Resultate wird gefolgert, daß α,β-Glykole u. höherwertige Alkohole durch ammoniakal. Ag-Lsg. so oxydiert werden, daß die OH-Gruppen tragenden C-Atome unter Bldg. von COOH-Gruppen angegriffen werden. Gleichzeitig wird die Bindung zwischen den beiden C-Atomen gesprengt. Im Falle von α,γ-Glykolen — es wird 1,3-Butylenglykol untersucht — tritt keine Rk. ein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 279—80. 21/11. 1948.) R. KNOBLOCH. 580

D. N. Kurssanow, W. N. Ssetkina und W. M. Rodionow, *Austausch- und Spaltungsreaktionen bei quaternären Ammoniumsalzen. Über die Reaktion quaternärer Ammoniumsalze mit Alkoholen*. Beim Erhitzen äquimol. Mengen von Alkoxyethylpyridiniumchlorid u. Alkoholen auf 100—160° bilden sich Formale: $[\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{Cl} + \text{R}'\text{OH} = \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}' + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$; ebenso wirkt Alkoxyethylmethyloliumchlorid. Die Ausbeute an Formalen ist fast quantitativ, nur resultiert bei verschiedenem R u. R' ein Gemisch von (RO)₂CH₂, (R'O)₂CH₂ u. RO·CH₂·OR', entstanden aus RO·CH₂·OR' in sek. Reaktion. Die Radikalein den Formalen können durch Erhitzen mit Alkoholen auf 140—180° gegen andere ausgetauscht werden. In dieser Weise reagiert z. B. Diisoamylformal mit n-Octyl-, n-Decyl- u. Myristylalkohol, nicht aber mit A. u. n-Propylalkohol. Dagegen reagiert CH₃OH mit allen Formalen unter Ersatz der Radikale durch Methyl.

Versuche: *Di-n-butylformal*, aus n-Butyloxymethylpyridiniumchlorid u. n-Butylalkohol bei 130°; Kp. 181°; D₄²⁰ 0,8372; n_D²⁰ 1,4060. — *Di-n-amylformal*, aus Myristyloxymethylpyridiniumchlorid u. n-Amylalkohol bei 160°; Kp.₄₋₅ 99°; D₄²⁰ 0,8411; n_D²⁰ 1,4172. — *Diisoamylformal*, aus Isoamylloxymethylpyridiniumchlorid u. Isoamylalkohol bei 140°; Kp.₇₋₈ 205°; D₄²⁰ 0,8336; n_D²⁰ 1,4133. — *Di-n-octylformal*, aus n-Octyloxymethylpyridiniumchlorid u. n-Butylalkohol bei 120—130°; Kp.₅ 176°; D₄²⁰ 0,8441; n_D²⁰ 1,4340. — *Di-n-nonylformal*, aus n-Nonyloxymethylmethyloliumchlorid u. n-Nonylalkohol bei 150—160°; Kp.₄ 189—190°; D₄²⁰ 0,8438; n_D²⁰ 1,4372. — *Di-n-decylformal*, aus Di-n-butylformal u. n-Decylalkohol bei 140—160°; F. 11—12°; Kp.₉₋₁₁ 237°; D₄²⁰ 0,8451; n_D²⁰ 1,4412. — *Dimyristylformal*, aus Myristyloxymethylpyridiniumchlorid u. Myristylalkohol bei 155°; F. 42,4°; Kp.₈₋₈ 305°. — *n-Butyl-n-octylformal*, Kp.₃ 119 bis 120°; D₄²⁰ 0,8431; n_D²⁰ 1,4240. — *n-Amylmyristylformal*, Kp.₂ 208°; D₄²⁰ 0,8446; n_D²⁰ 1,4393. — *n-Butyl-n-decylformal*, aus Di-n-butylformal u. n-Decylalkohol bei 140—160°; Kp.₂₀ 167,5°; D₄²⁰ 0,8426; n_D²⁰ 1,4307. — *n-Butylisobutylformal*, Kp.₇₋₁₁ 170—171°; D₄²⁰ 0,8292; n_D²⁰ 1,4029. — *Dimethylformal* u. *Methyl-n-butylformal*, aus n-Dibutylformal u. CH₃OH im Rohr bei 160—180°. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 228—35 März/April. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH. 670

P. O. Tawney und E. J. Prill, *Eine neue Synthese von Butan-1,2,4-tricarbonsäure*. Die Umsetzung von Acetobernsteinsäurediäthylester (I) mit Acrylnitril in Ggw. bas. Katalysatoren liefert *1-Cyan-3-acetyl-3,4-dicarbäthoxybutan* (II), das mit wss. KOH zu *Butan-1,2,4-tricarbonsäure* (III) hydrolysiert werden kann. — II, C₁₃H₁₉O₅N, aus I u. Acrylnitril mit 50%₀ig. KOH bei 30—35° u. Reinigen des Chlf.-Extrakts. Kp.₁ 154—160°, n_D²⁰ 1,4556, D₄²⁰ 1,1186; 87% (Ausbeute). III, C₇H₁₀O₆, aus II mit 58%₀ig. KOH bei 75—80°, später bei 100° (1 Std.); nach dem Abdest. von NH₃ u. A. Ansäuern mit H₂SO₄ u. Extrahieren mit Ae., Kristalle aus Essigester, F. 120—121°; 62%₀. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2828. Aug. 1948. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co.) GOLD. 830

K. Ss. Toptschijew und M. L. Kirmalowa, *Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf γ-Trimethylencyanhydrin*. γ-Trimethylencyanhydrin (I) reagiert in Ae. mit gasförmigem HCl unter Bldg. einer Verb. (II), der man zunächst die cycl. Struktur des α-Iminotetrahydrofuranhydrochlorids zuschrieb. Diese innermolekular verlaufende Rk. wäre der Bldg. von Iminoäthern R·C(OR') : NH·HCl aus Alkoholen

u. Nitrilen in Ggw. von HCl analog. Die Analysenzahlen entsprechen tatsächlich dem Hydrochlorid vom α -Iminotetrahydrofuran, ebenso hat das aus II in salzsäurem Medium hergestellte Addukt mit AuCl_3 die dementsprechende Zusammensetzung. Außerdem gibt II bei alkal. Verseifung γ -Butyrolacton (III), so daß die cycl. Struktur gesichert schien. Indessen liefert die katalyt. Hydrierung der aus II durch NaOC_2H_5 in absol. A. entstehenden freien Base nicht das erwartete α -Aminotetrahydrofuran, sondern α -Amino- δ -oxybutan (IV) (II als Hydrochlorid ließ sich nicht hydrieren!). Schon bei Einw. von NaOC_2H_5 , Soda u. dgl. geht II in I über. Wenn berücksichtigt wird, daß I in wss. Medium kein AuCl_3 -Addukt liefert, muß entweder angenommen werden, daß II gemäß $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ zu formulieren ist oder daß zwar II als Hydrochlorid die cycl. Struktur hat, sich im freien Zustand dagegen im Gleichgewicht mit I befindet.

Versuche: γ -Acetoxybutyronitril, aus γ -Chlorbutyronitril u. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ in Eisessig, Kp.₂₀ 128–132°; D.₄²⁰ 1,048; n_D¹⁸ 1,427. — γ -Trimethylencyanhydrin (I), aus vorst. Verb. u. alkal. NaOH bei Zimmertemp., Kp.₂₈ 130–132°; n_D¹⁸ 1,437. — II, $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCl}$, F. 95°; aus I u. HCl-Gas in absol. Ae., zerfließliche Kristalle, lösl. in W. u. A., unlösl. in Bzl.; $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCl}\cdot\text{AuCl}_3$, aus den Komponenten in HCl, gelbe Kristalle. — γ -Butyrolacton (III), aus II beim Kochen mit 30%ig. NaOH; Kp.₁₂ 81°; n_D¹⁸ 1,4368. — α -Amino- δ -oxybutan (IV), aus II u. der berechneten Menge NaOC_2H_5 bei Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. bei 60°; Kp. 202°; n_D¹⁸ 1,4642, unlösl. in Äther. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 281–84. 21/11. 1948. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH. 850

Roger A. Mathes, Floyd D. Stewart und Frank Swedish jr., Eine Synthese von Aminsalzen der Rhodanwasserstoffsäure. Eine Synth. durch Umsetzen von $(\text{NH}_4)\text{NCS}$ mit prim. u. sek. Aminen wird beschrieben (vgl. z. B. LECHER u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 56. [1923.] 104; JONES u. FLOCK, J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 2018). — Iso-propylammoniumrhodanid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{S}$, F. 85–86°, durch Erwärmen von $(\text{NH}_4)\text{NCS}$ mit 67%ig. wss. Isopropylamin auf 85–90° unter Entw. von NH_3 u. Extraktion mit Bzl., aus A.; 87% (Ausbeute). Isomere 1-Isopropyl-2-thioharstoff, der auch beim Erhitzen des Rhodanids in sd. Äthylbenzol (18 Std.) entsteht, F. 168–169°; 15%. — Analog n-Butylammoniumrhodanid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$, n_D²⁰ 1,5173. — Di-n-butylammoniumrhodanid, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}$, Kp._{0,2} 130–131°. — Di-n-propylammoniumrhodanid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$, Kp._{0,4} 159 bis 161°, n_D²⁰ 1,5102. — 2-Aminoäthylammoniumrhodanid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$, F. 28–30° (aus A.). — Pentamethylenammoniumrhodanid, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, aus Chlf., F. 92–94°. — Cyclohexylammoniumrhodanid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$, aus Chlf., F. 93–94°. — Dicyclohexylammoniumrhodanid, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$, F. 238° (aus A.). — 1-Oxa-2,3,5,6-tetramethylen-4-ammoniumrhodanid, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$, F. 149°. — Benzylammoniumrhodanid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, F. 99–100°. — Dibenzylammoniumrhodanid, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, aus W., F. 158–159°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3455. Okt. 1948. Brecksville, Ohio, B. F. Goodrich Res. Center.) GOLD. 890

G. I. Bras und W. A. Skorodumow, Reaktion von Äthylenimin mit Aminen. Die Rk. von Äthylenimin (I) mit Diäthylamin (vgl. C. 1949. I. 676) u. anderen Aminen wurde in einfacherer Versuchsdurchführung, durch mehrstd. Kochen von I mit den Aminen in Ggw. von 3 Mol-% HCl oder 1 Mol-% H_2SO_4 (auf I berechnet) in CH_3OH oder absol. A., bearbeitet. Im Falle von Diäthylamin entstehen nicht nur N,N-Diäthyläthylendiamin (II) u. N,N-Diäthyl-N'- β -aminoäthyläthylendiamin (III), sondern es tritt weitergehende Kondensation zu N-[β -Diäthylaminoäthyl]-N'- β' -aminoäthyläthylendiamin (IV) u. N,N-Diäthyl-N'-bis[β -aminoäthyl]-äthylendiamin (V) ein. IV u. V entstehen auch, wenn von II ausgegangen wird, bei der Rk. mit I, neben III. Analog reagiert I mit β -Oxyäthylamin.

Versuche: N,N-Diäthyläthylendiamin (II), Kp.₁₀₁ 84–90°; 28–34% (Ausbeute bezogen auf I). — N,N-Diäthyl-N'- β -aminoäthyläthylendiamin (III), Kp.₂₅ 115–120°; 20%. — Gemisch von IV u. V, Kp.₉ 136–137°. — N- β -Oxyäthyläthylendiamin, aus I u. β -Oxyäthylamin analog Vorst.; Kp.₁₂ 128–132°; 28,3%. Dipikrat, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ON}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, Zers. 218–219°. — Gemisch von N- β -Oxyäthyl-N'- β' -aminoäthyläthylendiamin u. Bis[β -aminoäthyl]- β -oxyäthylamin, bei gleicher Rk., Kp.₁₀ 175–185°. — N,N-Diallyläthylendiamin, aus I u. Diallylamin, Kp.₂₀ 79°; D.₄²⁰ 0,8523; n_D²⁰ 1,4688; 33,2%. Dipikrat, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, Zers. 204–206°. — N,N-Diallyl-N'- β -aminoäthyläthylendiamin, analog Vorst., Kp.₁₁ 119–120°; D.₄²⁰ 0,8988; n_D²⁰ 1,4845; 19,7%. Tripikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, Zers. 198–199°. — N,N-Diisomyäthylendiamin, aus I u. Diisomyäthylamin, Kp.₉ 106–108°; D.₄²⁰ 0,8221; n_D²⁰ 1,4467. Dipikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, Zers. 173–175°; 26,5%. — N,N-Diisomyäthyl-N'- β -aminoäthyläthylendiamin, Kp.₈ 145 bis 147°; D.₄²⁰ 0,8532; n_D²⁰ 1,4582; 6,3%. Tripikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{N}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, Zers. 194 bis 196°. — N- β -Phenylisopropyläthylendiamin, aus I u. β -Phenylisopropylamin, Kp.₁₀ 135 bis 136°; D.₄²⁰ 0,9626; n_D²⁰ 1,5231; 22,1%. — N-Phenyläthylendiamin, aus I u. Anilin, Kp.₁₉ 150–153°; 13%. Pikrat, Zers. 182–184°. — N- β -Aminoäthylpiperidin, aus I u.

Piperidin, Kp., 58—61°; 61%. *Pikrat*, Zers. 219,5—221°. — *N*-[β -(*N'*- β' -Aminoäthyl)-aminoäthyl]-piperidin, Kp., 104—105°, D.₄²⁰ 0,9378, n._D²⁰ 1,4881. *Tripikrat*, C₉H₂₁N₃ · 3 C₆H₃O₇N₃, Zers. 204—205°. — 4- β -Aminoäthylmorpholin, aus I u. Morpholin, Kp. 5,5, 69—70°; 55%. *Dipikrat*, C₆H₁₄ON₂ · 2 C₆H₃O₇N₃, Zers. 229—230°. — 4-[β -(*N'*- β' -Aminoäthyl)-aminoäthyl]-morpholin, Kp. 4,6 120—122°, nicht rein erhalten. *Tripikrat* C₈H₁₉ON₂ · 3 C₆H₃O₇N₃, Zers. 235—236°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 489—92. 21/1. 1948. Allunions Wiss. Chem.-Pharmazent. Forschungsinst.)

R. KNOBLOCH. 910

W. M. Rodionow und N. G. Jarzewa, *Eine einfache Laboratoriumsmethode zur Herstellung von β -Alanin*. Von den vielen, in den letzten Jahren vorgeschlagenen Methoden zur Herst. von β -Alanin (I) macht diese Verb. leicht zugänglich. Vff. modifizieren das Verf. von GALAT (C. 1947. 25), das auf der Rk. von Acrylsäurenitril (II) mit Phthalimid in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd u. der Hydrolyse des entstandenen β -Phthalimidopropionitrils (III) beruht, indem als Katalysator das leichter zugängliche Trimethylphenylammoniumhydroxyd benutzt wird, ohne daß dadurch die Ausbeute sinkt. Es können auch andere quaternäre Ammoniumhydroxyde angewendet werden; auch C₂H₅ONa führt, wenn auch mit geringerer Ausbeute, zum Ziel. Schließlich ersetzen Vff. II durch Acrylsäuremethylester (IV), wodurch als Reaktionsprod. statt III *Phthalyl- β -alaninmethylester* (V) erhalten wird, aus welchem I, wie oben, durch Hydrolyse entsteht. *Phthalyl- β -alanin* (VI) kann durch gemäßigte Hydrolyse gewonnen werden. I u. VI erwiesen sich als hochaktiv in der biol. Synth. von Pantothen säure, während V sehr wenig akt. war. Die Vers., unter der Einw. des gleichen Katalysators Phthalimid an die Doppelbindung anderer ungesätt. Verb. anzulagern, waren erfolglos.

Versuche: Herst. des Katalysators: Man erwärmt äquimol. Mengen von p-Toluolsulfonsäuremethylester u. Dimethylanilin auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Rk., zers. das entstandene quaternäre Salz, F. 160—161°, mit C₂H₅ONa in A. u. saugt das p-toluolsulfonsäure Na ab; das Filtrat wird als Katalysator verwendet. — β -Alanin (I), aus dem Hydrochlorid über das Pb-Salz; F. 193—194,5°; 72,3% (Ausbeute). *Cu-Salz*, C₆H₁₅O₄N₂Cu · 6 H₂O. *Hydrochlorid*, a) aus III in sd. 20%ig. HCl; ca. 92%; b) aus V bei 8std. Kochen mit 20%ig. HCl; aus A., F. 116—120°; 79—83%. — β -Phthalimidopropionitril (III), C₁₁H₈O₂N₂, aus 35 cm³ II u. 10,2 g Phthalimid in Ggw. der Katalysatorlsg. bei 80°; F. 153—154°; 12,5 g. — *Phthalyl- β -alanin* (VI), a) aus I u. Phthalsäureanhydrid bei 170°, b) aus V bei 2—3std. Kochen mit 20%ig. HCl; aus A., F. 150—152°. *Methylester* (V), C₁₂H₁₁O₄N, F. 73—75°; aus IV u. Phthalimid in Ggw. der Katalysatorlsg. u. sehr wenig Hydrochinon bei 80—95°; aus A. u. Bzl. Kristalle; ca. 80%. *Äthylester*, F. 70—72°. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 251—55. März/April. Moskau, Chem.-Technol. Mendelejev-Inst.)

R. KNOBLOCH. 950

Euclid J. Sakellarios, *Reinigung von N-Oxymethylphthalimid über eine Molekülverbindung mit Pyridin*. Das von SACHS zuerst beschriebene u. schwer rein darzustellende *N-Oxymethylphthalimid* (I) kann über einen instabilen, bisher nicht bekannten Komplex mit 1 Mol Pyridin gut gereinigt werden. Durch Umsetzung mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren wurden die ebenfalls reineren N-Halogenmethylphthalimide hergestellt. — *I-Pyridin*, C₈H₆O₃N · C₅H₅N, aus I u. Pyridin, krist. in Nadeln. I, C₈H₆O₃N, aus vorst. Verb. durch Abpumpen des Pyridins, aus Aceton, F. 149,5°. — *N-Chlormethylphthalimid*, C₈H₆O₂NCl, aus I u. HCl bei 50° (vgl. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 242), aus Essigester, F. 136,5°; 93% (Ausbeute). — *N-Brommethylphthalimid*, C₈H₆O₂NBr, analog, aus Essigester, F. 151,5°; 91,1%. — *N-Jodmethylphthalimid*, C₈H₆O₂NJ, aus Bzl. + Essigester, F. 155,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2822. Aug. 1948. Neu-Phaleron, Griechenland, Piraeus Farbwerke, vorm. S. A. Oeconomides & Co.)

GOLD. 1220

A. Ja. Berlin und Ju. W. Markowa, *Fettaromatische γ -Derivate des Acetessigesters*. In Abänderung des Verf. von BOUVEAULT u. BOUCERT (Bull. Soc. chim. France, Mém. [3]. 27. [1902.] 1046, 1089) werden aus Natracetessigester u. den entsprechenden Säurechloriden γ -Phenyl-(I), γ -Benzyl-, γ -[β -Phenyläthyl]- u. γ -[γ -Phenylpropyl]-acetessigester dargestellt. Es sind farblose, schwere Fl., unlösl. in W., lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln; beim Aufbewahren tritt Gelbfärbung, nach längerer Zeit Verharzung ein. Die Ausbeuten betragen durchweg 10—13%.

Versuche: γ -Phenylacetessigester (I), Kp. 143—146°. Zu einer Lsg. von 100 g Acetessigester u. 17,7 g Na in 1 Liter Ac. werden unter Eiskühlung 59,5 g Phenyllessigsäurechlorid in 150 cm³ Ae. tropfenweise zugesetzt; der entstandene gelbe Nd. wird in W. gelöst, die Lsg. mit Essigsäure angesäuert u. mit Ae. extrahiert; zur Abspaltung der Acetylgruppe wird der rohe Phenylacetylacetessigester 1 Std. mit 1330 cm³ 0,5%ig. NH₃OH geschüttelt. — γ -Benzylacetessigester, Kp. 160—163°; analog Vorst.; D.₁₁¹⁷ 1,0932. —

γ -[β -Phenyläthyl]-acetessigester, $C_{14}N_2O_3$, Kp.₇ 168—172°; D.₁₇¹⁷ 1,0659. — γ -[γ -Phenylpropyl]-acetessigester $C_{15}H_{20}O_3$, Kp.₇ 170—174°; D.₁₇¹⁷ 1,0782. — β -Phenyläthylbenzylketon, Kp.₇ 173—175°; man gibt zu 4 g I in 10 cm³ Ae. eine Lsg. von 0,44 g Na in 20 cm³ A. u. versetzt tropfenweise mit einer Lsg. von 2,4 g Benzylchlorid in 10 cm³ Ae.; nach 2std. Erhitzen wird auf W. gegossen, mit Ae. extrahiert u. 2 Std. mit 20 cm³ 20%ig. alkoh. KOH erhitzt. Semicarbazon, F. 129—130°. (Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1791—94. Okt. 1948. Moskau, Allunions Wiss.-Chem.-Pharmazent. Ordshonikidse-Forschungs-Inst.)

ILBERG-SROJANOVA. 1270

Marlin T. Leffler und Edward J. Matson, *Carbamate als Antimalariamittel*. Auf Grund der Erfahrung, daß einige Verbb. mit Carbamatbindung entgegen P. lophurae in Enten Antimalariawirkg. zeigten, stellen Vff. eine größere Anzahl von Verbb. des Typs $R_1R_2N-COOR_3$ dar, wobei R_3 im allg. substituierte Phenylreste sind. Die Darst. erfolgt entweder durch Kondensation von Chlorformiaten mit Aminen (Meth. A) oder mit Isocyanaten mit (B) oder ohne Lösungsmittel (C). In einigen Fällen tritt als Nebenrk. Harnstoffbildung, die durch Tieftemperaturkondensation weitgehendst unterbunden werden kann. In bezug auf die biolog. Wirkg. stellen Vff. fest, daß keine Verb. die Aktivität des Chinins erreicht [Maximum von 60% bei $R_1 = (p)CH_2C_6H_4$, $R_3 = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$], jedoch bewirkt die Einführung der Carbobutoxy- oder Sulfamylgruppe in R_3 u. der p-Methoxyphenylgruppe in R_1 Erhöhung der Aktivität.

Versuche: *p*-Carbobutoxyphenylchlorformiat, $C_{12}H_{13}O_4Cl$, Kp.₁ 130—131°, nach RAIFORD u. INMAN (J. Amer. Chem. Soc. 56. [1934.] 1586); 91% (Ausbeute). — *N*-[3-Diäthylaminopropyl]-formanilid, $C_{14}H_{22}ON_2$, Kp.₂ 150—160°, nach WALKER (C. 1941. I. 1947); n_D^{20} 1,5200; 48,3%. — *N*-[3-Diäthylaminopropyl]-anilin, $C_{13}H_{22}N_2$, Kp.₁ 128—130°, durch Hydrolyse vorst. Verb.; n_D^{20} 1,5231. — Meth. A, durch Zutropfen von 0,10 (Mol) des entsprechenden Chlorformiat zu einer Lsg. von 0,11 des entsprechenden Amins in trockenem Pyridin bei 25—35° unter Rühren; nach mehrstd. Rühren Zers. mit Eis u. Filtrieren. Meth. B, durch langsames Erwärmen von 1 Mol der phenol. Verb., 1 Mol Isocyanat u. etwas Triäthylamin bis zur beginnenden Rk. (150°) u. Eingießen in PAe. (Kp. 70°). Meth. C, durch Zutropfen von 0,2 Mol des Isocyanates in Dioxan zu einer turbinierten Lsg. von 0,2 Mol substituierten Phenols in absol. Dioxan: Toluol (1:1) + etwas Triäthylamin bei 10—15°, nach 12std. Stehen Gießen in PAe. u. Filtrieren. Nach vorst. Methoden wurden nachst. Carbaminsäureester, $RCOOR'$, synthetisiert: $R = NH_2$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{12}H_{15}O_4N$, F. 97—97,5° (Bzl.), nach A in 15%ig. wss. NH_3 bei 0—10° ohne Pyridin. $R = (iso)C_6H_4NH$, $R' = (p)C_6H_4COOCH_3$, $C_{15}H_{17}O_4N$, F. 104—106° (A.); B; 16%. $R = (CH_3)_2N$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{14}H_{19}O_4N$, Kp.₈ 206—207°, nach A in Bzl.; 75%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (m)C_6H_4OCH_3$, $C_{14}H_{13}O_4N$, F. 123—124° (Bzl.); B bei 65°. $R = C_6H_5NH$, $R' = (m)C_6H_4CF_3$, $C_{14}H_{11}O_4N$, F. 138—140° (A.); C; 69%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (o)C_6H_4CO_2CH_3$, $C_{15}H_{13}O_4N$, F. 119—120° (Bzl. + PAe.); B bei 65°; 89%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4CO_2CH_3$, $C_{15}H_{13}O_4N$, F. 141—142° (Essigester); B; 65%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{15}H_{15}O_4N$, F. 87—88° (Bzl. + PAe.); B; 53%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{15}H_{15}O_4N$, F. 89,5—90° (Bzl. + PAe.); B; 64%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4CONH_2$, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, F. 187—188° (A.), nach C in Dioxan-Pyridin (1:1); 95%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4SO_2NH_2$, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, F. 177—178° (Essigester + PAe.); C; 58%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4SO_2NHC_4H_9$ [Pyrimidyl-(2)], $C_{17}H_{14}O_4N_2S$, F. 207—209° (Zers.; Dioxan), nach C aus Sulfadiazin; 89%. $R = C_6H_5NH$, $R' = 1$ -Formylnaphthyl-(4), $C_{18}H_{13}O_3N$, F. 123—125° (Bzl. + PAe.); C; 42%. $R = C_6H_5NH$, $R' = 1$ -Carbomethoxy-naphthyl-(4), $C_{19}H_{15}O_4N$, F. 159—161°; C; 66%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4CSNH_2$, $C_{14}H_{12}O_2N_2S$, F. 161—162°, aus Phenylcarbaminsäure-p-cyanphenylester (I; $C_{14}H_{10}O_2N_2$, F. 154—155° (Dioxan); nach C; 81%) u. C_2H_5SH durch Sättigung einer Dioxanlsg. unter Eiskühlung mit HCl_{GAS} , nach mehrtägigem Stehen Abdampfen u. Zers. des Hydrochlorids (F. 203°; 97%; nicht rekristallisierbar) mit 5%ig. NaOH u. 18std. Einleiten von H_2S , Abdampfen u. Rekristallisation aus Ae. + Pentan. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4C(=NH)OC_2H_5 \cdot HCl$, $C_{16}H_{17}O_3N_2Cl$, F. 196—198°, aus I in absol. A. + Dioxan u. HCl_{GAS} ; 84%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4C(=NH)SC_2H_5 \cdot HCl$, $C_{16}H_{17}O_2N_2ClS$, F. 203° (Zers.); 97%. $R = C_6H_5NH$, $R' = (p)C_6H_4CS_2C_2H_5$, $C_{16}H_{15}O_2NS_2$, F. 133 bis 134° (A.); C; 50%. $R = (p)CH_3O-C_6H_4NH$, $R' = (p)C_6H_4CS_2C_2H_5$, $C_{17}H_{17}O_3NS_2$, F. 142 bis 143° (A.); C; 34%. $R = C_6H_5NH$, $R' = Chinolyl-(8)$, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, F. 161—162° (Bzl.); B. $R = (p)CH_3O-C_6H_4NH$, $R' = C_6H_5$, $C_{14}H_{13}O_3N$, F. 145—146° (A.); A. $R = (p)-(n)C_4H_9CO_2C_6H_4NH$, $R' = C_6H_5$, $C_{15}H_{19}O_4N$, F. 125—126° (Bzl. + PAe.); A. $R = C_6H_5N(C_2H_5)$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{20}H_{23}O_4N$, Kp.₂ 225—230°; A; 88%. $R = (C_2H_5)_2N-(CH_2)_2-N(C_6H_5)$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{25}H_{34}O_4N_2$, Kp.₃ 250°; nach A in Bzl.; 71%. Naphthyl-(1)-NH, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{22}H_{21}O_4N$, F. 105—107° (Bzl. + PAe.); B; 69%. $R = (p)ClC_6H_4NH$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{15}H_{13}O_4NCl$, F. 118—119° (A.); A; 95%. $R = (p)Cl-(o)C_6H_4OC_6H_3NH$, $R' = (p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{15}H_{20}O_4NCl$, F. 86—87°; A.

$R=(o)CH_2OC_6H_4NH$, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{19}H_{21}O_6N$, F. 72,5–73° (Bzl. + PAc.); A; 71%. $R=(p)CH_3OC_6H_4NH$, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{19}H_{21}O_6N$, F. 100–101° (Bzl.); A; 98%. $R=(p)C_6H_5O_2CC_6H_4NH$, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{22}H_{25}O_6N$, F. 107–108° (Bzl. + PAc.), nach A in Bzl.; 72%. $R=(p)NO_2C_6H_4NH$, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{18}H_{18}O_6N_2$, F. 120–121° (A.); A; 96%. $R=(p)CH_3OC_6H_4NH$, $R'=(p)C_6H_4SO_2NH_2$, $C_{14}H_{14}O_5N_2S$, F. 173–174° (Zers.); C; 50%. $R=$ Piperidino, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{17}H_{23}O_4N$, F. 62–64° (A.); A; 39%. $R=$ Morpholino, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{16}H_{21}O_6N$, Kp.₃ 210–211°; nach A in Bzl.; 80%. N -[5-Methyl-1.3-dioxanyl-(5)]-carbaminsäure-*p*-carbo-*n*-butoxyphenylester, $C_{17}H_{23}O_6N$, F. 77–78°, durch Zutropfen von 4-Carbo-*n*-butoxyphenylchlorformiat zu 5-Amino-5-methyl-1.3-dioxan bei 30–32° unter Rühren u. Ausäthern nach 2std. Stehen bei Raumtemp.; Prismen aus A.; 86%. $R=$ 6-Methoxychinolyl-(8)-amino, $R'=(p)C_6H_4CO_2-(n)C_4H_9$, $C_{22}H_{25}O_5N_2$, F. 116–118°; nach A. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3439–42. Okt. 1948. Abbot Res. Labors.) LEHWALD. 1280

Ju. A. Arbusow, Reaktionen von Dienkohlenwasserstoffen mit Nitrosoverbindungen. Anlagerung von Butadien-(1.3) an Nitrosobenzol. Nitrosobenzol (I) u. Butadien-(1.3) (II) reagieren in A., Ae. oder Chlf. in der Kälte unter Bldg. von 2-Phenyl-3.6-dihydroorthoxazin (III). Die Red. von III mit Zn + CH₃COOH führt zu 4-Phenylaminobuten-(2)-ol-(1), das bei Acetylierung die Diacetylverb. liefert. WICHTERLE (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12. [1947.] 292) bezeichnet die von ihm bei der gleichen Rk. erhaltene Verb. als N-Phenyl-3.4-oxidopyrrolidin.

Versuche: 2-Phenyl-3.6-dihydroorthoxazin (III), C₁₀H₁₁ON, F. 50–51°, Kp._{3,5} 107 bis 108°; aus wechselnden Mengen I u. II im offenen wie auch im geschlossenen Gefäß bei Temp. zwischen 5–10° u. im Eisbade in je nach den Reaktionsbedingungen wechselnden Ausbeuten (60,9–91,2%); aus A. Kristalle. — 4-Phenylaminobuten-(2)-ol-(1), C₁₀H₁₃ON, Kp.₂ 151–152°; durch Red. von 16,1 g III mit 220 g Zn-Staub + 200 cm³ CH₃COOH; schwach riechendes, dickes Öl; D₄²⁰ 1,0816, n_D²⁰ 1,5867. Diacetylderiv., C₁₄H₁₇O₅N, Kp., 160–161°; bei 3std. Erhitzen von 16,3 g der vorst. Verb. mit 60 cm³ Acetanhydrid auf dem Wasserbad; dicke Fl. von schwachem Geruch; D₄²⁰ 1,1053, n_D²⁰ 1,5271; wird durch KMnO₄ unter Bldg. von *N*-Acetyl-*N*-phenylglycin, F. 194–195°, oxydiert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 60. 993–96. 21/5. 1948. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ILBERG. 1320

Ju. A. Arbusow und N. L. Fedjukina, Reaktionen von Dienkohlenwasserstoffen mit Nitrosoverbindungen. Anlagerung von Butadien-(1.3) an die isomeren Nitrosotoluole. Anlagerung von Pentadien-(1.3) und Hexadien-(2.4) an Nitrosobenzol. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die vorst. beschriebene Rk. der Anlagerung von Butadien-(1.3) (I) an Nitrosobenzol, wobei 2-Phenyl-3.6-dihydroorthoxazin entsteht, wird in vorliegender Arbeit mit Pentadien-(1.3) (II) oder Hexadien-(2.4) (III) einerseits u. den 3 Nitrosotoluolen bzw. Nitrosobenzol andererseits durchgeführt.

Versuche: 2-*o*-Tolyl-3.6-dihydroorthoxazin, C₁₁H₁₃ON, Kp._{1,5} 92–92,5°; bei 24std. Einw. von 23,8 g *o*-Nitrosotoluol in 400 ml Ae. auf 32 g I unter Eiskühlung oder bei 24std. Einw. von 16,1 g *o*-Nitrosotoluol auf 60 g I im Rohr bei 5–10°; fast farblose, allmählich gelb werdende Fl.; D₄²⁰ 1,0743 bzw. 1,0739; n_D²⁰ 1,5611; Mol.-Refr. [MR]_D 52,82; 76,1 bzw. 71,7% (Ausbeute). — 2-*m*-Tolyl-3.6-dihydroorthoxazin, Kp._{1,5} 99,5 bis 100°; analog Vorst. aus I u. *m*-Nitrosotoluol; fast farblose, später gelb u. rot werdende Fl.; D₄²⁰ 1,0715; n_D²⁰ 1,5659; [MR]_D 53,33; 77,1 bzw. 56,7%. — 2-*p*-Tolyl-3.6-dihydroorthoxazin, F. 46–47°, aus I u. *p*-Nitrosotoluol in Chlf.; Nadeln aus A. oder CH₃OH; 81,4 bzw. 57,1%. — 2-Phenyl-3 (oder 6)-methyl-3.6-dihydroorthoxazin, C₁₁H₁₃ON, Kp._{2,5} 94°; aus 12,5 g II u. 32,1 g Nitrosobenzol in 300 ml Ae.; fast farblose Fl., die beim Aufbewahren gelb wird; D₄²⁰ 1,0665; n_D²⁰ 1,5589; [MR]_D 53,07. — 2-Phenyl-3.6-dimethyl-3.6-dihydroorthoxazin, C₁₃H₁₅ON, Kp.₂ 94°; aus 21,4 g Nitrosobenzol u. 18,8 g III in 250 ml Ae.; fast farblose, später gelb u. rot werdende Fl.; D₄²⁰ 1,0352; n_D²⁰ 1,5460; [MR]_D 57,87. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 60. 1173–76. 1/6. 1948.) ILBERG. 1320

Ju. A. Arbusow, Reaktionen von Dienkohlenwasserstoffen mit Nitrosoverbindungen. Reduktion von 2-Phenyl-3.6-dihydroorthoxazin. (Vgl. auch vorst. Ref.) Aus 2-Phenyl-3.6-dihydroorthoxazin (I) mit Zn + Eisessig oder aus dessen Reduktionsprod. 4-Phenylaminobuten-(2)-ol-(1) (II) mit ZnCl₂ + Eisessig entsteht bei längerem Kochen 1-Phenyl-1³-pyrrolin (III), aus I oder II mit Na + A. dagegen Crotylanilin (IV). III ist in Ggw. von Pt zu 1-Phenylpyrrolidin, IV zu *n*-Butylanilin hydrierbar.

Versuche: 1-Phenyl-1³-pyrrolin (III), C₁₀H₁₁N, F. 101–102°; a) aus I durch 4–7std. Erhitzen mit Zn + Eisessig; 45–77% (Ausbeute); b) aus II durch 4std. Erhitzen mit ZnCl₂ in Eisessig; aus CH₃OH Kristalle; 73%. — 1-Phenylpyrrolidin, C₁₀H₁₃N, Kp.₅ 103–105°; aus III in Cyclohexan durch Hydrieren in Ggw. von 10%ig. Pt-Kohle;

D_4^{20} 1,0157; n_D^{20} 1,5827; Mol.-Refr. $[MR]_D$ 48,42. Pikrat, F. 117–118°. — *Crotylanilin* (IV), $C_{10}H_{15}N$, Kp.₃ 89–90°; aus I oder II in sd. A. u. Na; D_4^{20} 0,9613; n_D^{20} 1,5587; $[MR]_D$ 49,42; 67,7%. — *N-Benzoylcrotylanilin*, $C_{17}H_{17}ON$, F. 90–91°; Kristalle aus A.; 95%. *N-Acetylcrotylanilin*, $C_{12}H_{15}ON$, Kp.₂ 108–109°; aus IV in W. durch $\frac{1}{2}$ std. Schütteln mit $(CH_3CO)_2O$, Zugabe von Ae. u. Extraktion der alkal. gemachten wss. Schicht mit Ae.; D_4^{20} 1,0137; n_D^{20} 1,5324, $[MR]_D$ 57,87. Hieraus mit $KMnO_4$ *N-Acetyl-N-phenylglycin*, F. 193,5–195°. — *n-Butylanilin*, $C_{10}H_{15}N$, Kp.₂ 97–98°; aus IV durch Hydrieren wie vorst.; D_4^{20} 0,9338; n_D^{20} 1,5361; $[MR]_D$ 49,83. *N-Benzoylbutylanilin*, F. 53–54°; aus PAe. Kristalle. (Лекции Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 531–34. 11/12. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HANNS SCHMIDT. 1320

A. N. Nessmejanow und O. A. Reutow, *Aus dem Gebiet quecksilberorganischer Verbindungen*. 40. Mitt. *Synthese aromatischer quecksilberorganischer Salze mittels Arylazocarboniumsalzen*. (39. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 657.) Die Umsetzung von Arylazocarboniumsalzen mit $HgCl_2$ in Aceton verläuft nur in 2 Richtungen: $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO_2K + HgCl_2 \rightarrow C_6H_5HgCl + N_2 + CO_2 + KCl$ u. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO_2K + HgCl_2 \rightarrow C_6H_6 + N_2 + CO_2 + KCl + HgCl$. Ferner wird festgestellt, daß die Rk. von benzolazocarbonium K mit Phenyl-HgCl in Aceton nach dem Schema: $2 C_6H_5HgCl + 2 C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO_2K \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + Hg + 2 KCl + 2 CO_2 + 2 N_2 + 2 C_6H_6$ verläuft. Schließlich diskutieren Vff. den Reaktionsmechanismus bei diesen Umsetzungen.

Versuche: *Phenylquecksilberchlorid*, F. 251–252°, aus benzolazocarbonium K u. überschüssigem $HgCl_2$ in Aceton; 54% (Ausbeute). — *Phenyl-HgBr*, F. 275°, wie Vorst. mit $HgBr_2$; 40%. — Analog wurden die folgenden Verbb. hergestellt: *p-Tolyl-HgCl*, F. 236–237°; 33%. — *p-Bromphenyl-HgCl*, F. 250°; 33%. — *p-Nitrophenyl-HgCl*, F. 265°; 42%. — *K-Salz des p-Sulfobenzolazocarboniums*, $H_2N \cdot CO \cdot N : N \cdot SO_3K \cdot H_2O$; Bldg. aus dem K-Salz des p-Sulfophenylsemicarbazids durch $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 ; orangefarbene Nadeln, Zers. bei ca. 255°. — *K-Salz der p-Sulfobenzolazocarboniumsäure*; Bldg. aus vorst. Verb. durch Verseifen mit KOH; gelbe, in W. gut, in organ. Lösungsmitteln unlös. Nadeln; Zers. bei ca. 265°. — *p-Sulfophenylquecksilberhydrogensulfat*; als solches wurde die aus vorst. Verb. u. $HgCl_2$ in Ggw. von Cu-Pulver in Aceton entstehende quecksilberorgan. Verb. isoliert; 31%. — β -Naphthyl-HgCl, F. 270–271°; 41%. — *Di-phenyl-Hg*, F. 125°, bei 2std. Kochen von Phenyl-HgCl mit überschüssigem benzolazocarbonium K u. Aceton; 94%. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 316–20. Mai/Juni. Moskau, Univ.-Chem. Fakultät, Lehrstuhl für organ. Chem.)

R. KNOBLOCH. 1380

Edward G. Howard, E. Campaigne und R. L. Shriner, *Synthese von 2-Methylmercapto-5-methylbenzaldehyd und 2-Methylmercapto-5-methylzimtsäure*. *2-Methylmercapto-5-methylbenzaldehyd* (I) wird aus Methyl-p-tolylsulfid (II) durch Chlormethylieren bzw. nach GATTERMANN dargestellt. Seine KNOEVENAGEL-Kondensation mit Malonsäure ergab die gewünschte Zimtsäure. Die Spaltung des Thioäthers mit Bromcyan unter milden Bedingungen gelang nicht; die Anwendung drast. Methoden führte zu einer vollständigen Zersetzung. — *Methyl-p-tolylsulfid* (II), durch Methylieren von p-Thiokresol mit Dimethylsulfat, Kp.₂₀ 102°; 96% (Ausbeute). *2-Methylmercapto-5-methylbenzylchlorid*, aus einer Mischung von II, Formalin u. konz. HCl bei 10° unter Einleiten von HCl u. späterem Erwärmen auf 67–71°, Kp.₆ 116–124° u. Kp.₆ 124–127°, F. 30°; 80%. *2-Methylmercapto-5-methylbenzaldehyd* (I), $C_9H_{10}OS$, aus Vorst. mit Hexamethylentetramin in sd. Chlf., Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit sd. 20%ig. HCl u. Extraktion mit Ae., oder aus II nach GATTERMANN mit Zinkeyanid, $AlCl_3$ u. HCl; gelbes Öl, Kp._{3,5} 129 bis 134°; 50% bzw. 35%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_4N_4S$, aus Xylol orange Nadeln, F. 254°. — *2-Methylmercapto-5-methylzimtsäure*, $C_{11}H_{12}O_4S$, aus I u. Malonsäure in α -Picolin u. wenig Piperidin bei 70°; aus A., F. 154–155,5°; 61%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4251. Dez. 1948. Bloomington, Ind., Univ. Dep. of Chemistry.) GOLD. 1650

Domenick Papa, Erwin Schwenk, Frank Villani und Erwin Klingsberg, β -Aroylacrylsäuren. Auf Grund der Bedeutung α , β -ungesätt. Ketone als Antibiotica werden eine Reihe β -Aroylacrylsäuren (I) durch Umsetzung der Aromaten mit Maleinsäureanhydrid mittels der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. hergestellt. Bei einem Überschuß an arom. Verb., z. B. Toluol oder Phenol, konnten α -Aroylpropionsäuren isoliert werden, deren Bldg. bei Verwendung von Acetylentetrachlorid oder Nitrobenzol als Lösungsm. u. einer von PERRIER (Ber. dtsh. chem. Ges. 33. [1900.] 815) beschriebenen Modifikation der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. vermieden wurde. In einigen Fällen war die Verwendung des Estersäurechlorids der Maleinsäure zweckmäßiger, das am besten aus dem Halbester mit PCl_5 erhalten wurde. Durch Addition von Halogen an die I u. Abspalten von 1 Mol Halogenwasserstoff konnten β -Aroyl- β -halogenacrylsäuren (II) erhalten werden (vgl. auch BOBERT

u. RITTER, J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 532); sie zeigen keine antibakterielle Wirk-
samkeit. Der Darst. höherer ungesätt. Säuren, 5-Aroylpentadien-(2,4)-säuren, stellten
sich beträchtliche Schwierigkeiten entgegen, da das Estersäurechlorid der Muconsäure
nicht dargestellt werden konnte. Nur 5-Benzoylpentadien-(2,4)-säure (III) entstand in
geringen Mengen unter Verwendung von Anhydriden. Ein Vers., III, ausgehend von
5-Benzoylvaleriansäure (IV), durch Dibromieren u. HBr-Abspaltung zu gewinnen, lieferte
lediglich 5-Benzoyl-5-bromvaleriansäure (V) u. daraus 5-Benzoylpenten-(4)-säure (VI).
III u. VI sind wesentlich weniger wirksam, doch ist merkwürdigerweise VI aktiver als III.
Einige dargestellte Benzalprentraubensäuren u. Benzalacetone zeigen nur geringe anti-
bakterielle Wirksamkeit.

Versuche: β -Benzoylacrylsäure (VII), $C_{10}H_8O_3$, F. 98–99°, aus thiophenfreiem
Bzl. u. Maleinsäureanhydrid durch Zugabe von $AlCl_3$ u. Rückflubkochen, nach Zers. mit
Eis + HCl u. Umfällen aus Soda aus Bzl.; Ausbeute 91%; oder aus Maleinsäurehalb-
ester durch Umsetzen mit PCl_3 bei 5°, Erwärmen auf dem Wasserbad, Extrahieren mit
Bzl. u. Behandeln der benzol. Lsg. des Estersäurechlorids mit $AlCl_3$ bei Zimmertemp.;
Ausbeute 80%; aus W. Hydrat, F. 60–62°. — Analog 62% β -[4-Chlorbenzoyl]-acrylsäure
(VIII), $C_{10}H_7O_3Cl$, F. 154–155°, aus Bzl.; liefert bei der $KMnO_4$ -Oxydation *p*-Chlorbenzo-
säure, F. 242–243°. — 56% β -[3,4-Dichlorbenzoyl]-acrylsäure, $C_{10}H_6O_3Cl_2$, F. 142–143°,
aus Bzl.; liefert bei der $KMnO_4$ -Oxydation 3,4-Dichlorbenzoesäure, F. 206–207°. — 90%
 β -[4-Brombenzoyl]-acrylsäure (IX), $C_{10}H_7O_3Br$, F. 159–160°, aus A. (vgl. auch KOHNER
u. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 1935); liefert bei der $KMnO_4$ -Oxydation
p-Brombenzoesäure, F. 254–255°. — Analog dem 2. Verf. von VII 70% β -[1- u. 2-Naph-
thyl]-acrylsäure, $C_{14}H_{10}O_3$, unter Verwendung von Acetylentetrachlorid (vgl. BOGERT
u. RITTER, l. c.). — 76% β -[4-Athoxybenzoyl]-acrylsäure (X), $C_{12}H_{12}O_4$, aus W., F. 145,5
bis 146,5°. — 68% β -[2,4-Dimethoxybenzoyl]-acrylsäure, $C_{12}H_{12}O_5$, F. 189–190° Zers.,
aus Methanol. — 46% β -[2,5-Dimethoxybenzoyl]-acrylsäure (XI), $C_{12}H_{12}O_5$, aus Bzl.,
F. 151–152°. — β -[*p*-Toluoyl]-acrylsäure, $C_{11}H_{10}O_3$, F. 137,5–138,5°, aus Maleinsäure-
anhydrid u. Toluol in Acetylentetrachlorid mit $AlCl_3$ bei Zimmertemp., aus Bzl.; liefert
bei der $KMnO_4$ -Oxydation Terephthalsäure; Methylester, F. 140–141°; α -[*p*-Tolyl]- β -[*p*-
toluoyl]-propionsäure, $C_{18}H_{18}O_5$, entsteht ohne Acetylentetrachlorid als Hauptreaktions-
prod., F. 151–152° (vgl. PUMMERER u. BUCHTA, Ber. dtsch. chem. Ges. 69. [1936.] 1010). —
Analog 17% β -[2,4-Dichlorbenzoyl]-acrylsäure, $C_{10}H_6O_3Cl_2$, F. 190–191° (aus Chlf.). —
10% β -[4-Iodobenzoyl]-acrylsäure, $C_{10}H_7O_3I$, F. 186–187°, aus A.; liefert bei der $KMnO_4$ -
Oxydation *p*-Iodobenzoesäure; *p*-Nitrobenzylester, F. 140,5–141,5°. — 55% β -[4-Isopropyl-
benzoyl]-acrylsäure, $C_{13}H_{14}O_3$, F. 103–103,5° (aus Bzl.). — 91% β -[2,4-Limethylbenzoyl]-
acrylsäure, $C_{12}H_{12}O_3$, aus wss. A., F. 113–114°. — 90% β -[2,5-Dimethylbenzoyl]-acryl-
säure, $C_{12}H_{12}O_3$, aus wss. A., F. 89–90°. — 48% β -[2,5-Di-tert.-butylbenzoyl]-acrylsäure,
 $C_{18}H_{24}O_3$, Methylester, $C_{16}H_{20}O_3$, Kp. 181–184°, n_D^{27} 1,5347. — 50% β -[4-Tetraolyl]-
acrylsäure, $C_{14}H_{14}O_3$, F. 147–148°, aus Toluol. — 60% β -[4-Cyclohexylbenzoyl]-acryl-
säure, $C_{16}H_{18}O_3$, aus Bzl., F. 141,5–143°. — 30% β -[3-Methyl-4-chlorbenzoyl]-acrylsäure,
 $C_{11}H_9O_3Cl$, aus Bzl., F. 130–131°; liefert bei der $KMnO_4$ -Oxydation 4-Chlorisophthal-
säure (XII), F. 294–295°. — 39% β -[2-Chlor-5-methylbenzoyl]-acrylsäure, $C_{11}H_9O_3Cl$,
aus Toluol, F. 135–136°; liefert gleichfalls XII. — 4% β -[*p*-Oxybenzoyl]-acrylsäure,
 $C_{10}H_8O_4$, aus W., F. 197–198°; nach BOGERT u. RITTER (l. c.) entsteht α -[*p*-Oxyphenyl]-
 β -[*p*-oxybenzoyl]-propionsäure, $C_{16}H_{14}O_5$, F. 134,5°. — 70% β -[*p*-Anisoyl]-acrylsäure,
 $C_{11}H_{10}O_4$, aus Bzl., F. 138–139°. — 60% X. — 11% XI. — 25% β -[2-Methyl-4-oxy-
benzoyl]-acrylsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, aus Bzl., F. 162–163°. — 25% β -[2-Oxy-5-methylbenzoyl]-
acrylsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, aus Bzl., F. 172,5–173°. — β -[2-Methoxy-5-methylbenzoyl]-acryl-
säuremethylester, $C_{13}H_{14}O_4$, Kp. 105–110°; die $KMnO_4$ -Oxydation liefert 4-Methoxyiso-
phthalsäure, F. 259–261°. — 13% β -[2-Methyl-4-oxy-5-isopropylbenzoyl]-acrylsäure,
 $C_{14}H_{16}O_4$, aus Bzl., F. 174–174,5°. — 34% β -[Thenoyl-(2)]-acrylsäure, $C_8H_6O_3S$, aus W.,
F. 152–153°. — 53% β -[5-Chlorthenoyl-(2)]-acrylsäure, $C_{10}H_6O_3ClS$, aus Bzl., F. 165 bis
166°. — β -[*p*-Acetamidobenzoyl]-acrylsäure, $C_{12}H_{11}O_4N$, aus Acetanilid u. Maleinsäure-
anhydrid in CS_2 mit $AlCl_3$ bei 0°, später bei 35°, aus A., F. 242–244°; 85% (Ausbeute). —
 β -[3-Nitro-4-brombenzoyl]-acrylsäure, $C_{10}H_6O_5NBr$, aus IX mit rauchender HNO_3 bei
0–3°, aus A., F. 167–168°; 54%; liefert bei $KMnO_4$ -Oxydation 3-Nitro-4-brombenzo-
säure, F. 197–198°. — Analog 85% β -[3-Nitrobenzoyl]-acrylsäure, $C_{10}H_7O_5N$, aus VII,
aus A., F. 189–190°. — β -[*p*-Chlorbenzoyl]- β -chloracrylsäure, $C_{10}H_6O_3Cl_2$, durch Chlorieren
von VIII u. Behandeln der rohen Trichlorverh. mit geschmolzenem Na-Acetat in Eisessig
auf dem Wasserbad, aus Bzl., F. 148–149°; 48%. — β -Benzoyl- β -chloracrylsäure, $C_{10}H_7O_3Cl$,
analog; aus W., F. 114–115°; 37%. — β -Benzoyl- β -bromacrylsäure, $C_{10}H_7O_3Br$,
aus Bzl., F. 109–110° (vgl. BOGERT u. RITTER (l. c.)). — β -[*p*-Chlorbenzoyl]- β -bromacryl-
säure, $C_{10}H_6O_3ClBr$, aus Bzl., F. 152–153°; 40%. — 5-Benzoyl-5-bromvaleriansäure (V),
 $C_{12}H_{13}O_3Br$, aus IV in Chlf. mit Br_2 bei 40–50°, aus Bzl. + PAe., F. 111–111,5°; 91%. —

5-Benzoylpenten-(4)-säure (VI), C₁₂H₁₂O₃, aus V in Pyridin bei Zimmertemp., später auf dem Wasserbad, aus Bzl., F. 159–159,5°; Ausbeute gering. — *Mucosäure*, C₆H₈O₄, F. 306–307°, aus α,α'-Dibromadipinsäurediäthylester (Kp.₅ 165–170°) mit sd. methanol. KOH u. Zers. mit verd. HCl; 23%. — *5-Benzoylpentadien-(2,4)-säure* (III), C₁₂H₁₀O₃, aus vorst. Verb. durch Kochen mit Acetanhydrid, Abdest. des letzteren u. der Essigsäure u. Behandeln des Rückstandes mit Bzl. u. AlCl₃ auf dem Wasserbad; nach dem Extrahieren der benzol. Lsg. mit Soda aus Bzl., F. 165–166°, neben *1,4-Dibenzoylbutadien*, C₁₈H₁₄O₂, aus Bzl., 194,5–195°. — *Salicylidenceton*, C₁₀H₁₀O₂, aus Salicylaldehyd u. Aceton in 10%ig. NaOH, F. 140,5–141,5°; 65%. — *p-Oxybenzalacetol*, C₁₀H₁₀O₂, aus Bzl., F. 107–108°. — *3-Brom-2-oxybenzalacetol*, C₁₀H₈O₂Br, aus A., F. 155–156°; 56%. — *3,5-Dibrom-4-oxybenzalacetol*, C₁₀H₆O₂Br₂, aus wss. Aceton, F. 150,5–151°; 48%. — *Benzalprenztraubensäure*, C₁₀H₈O₃, F. 60–61°; 80%. — *p-Methoxybenzalprenztraubensäure*, C₁₁H₁₀O₄, F. 130,5–131°; 60%. — *Furfuralprenztraubensäure*, C₈H₆O₄, F. 112–113°; 68%. — *Piperonylidensigsäure*, F. 163–164°; 82%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3356–60. Okt. 1948. Bloomfield, N. J., Schering Corp.) GORD. 1670

A. W. KOPERINA und B. A. KASANSKI, *Über 1.2.3-Trimethylcyclopentan-1.2.3-Trimethylcyclopentan* (I) ist in 3 stereoisomeren Modifikationen zu erwarten, einer 1^{cis}. 2^{trans}. 3^{cis}-Form (Ia), einer 1^{cis}. 2^{cis}. 3^{trans}-Form (Ib) u. einer 1^{cis}. 2^{cis}. 3^{cis}-Form (Ic). Es wurde aus 2,3,4-Trimethylcyclopentan-(2)-on-(1) (II) nach verschied. Methoden gewonnen, u. a. durch Hydrierung in Ggw. von platinierter Kohle + H₂PtCl₆ in A. unter gewöhnlichem Druck. Dabei entstand neben 2,3,4-Trimethylcyclopentanon-(1) (III) u. 2,3,4-Trimethylcyclopentanol-(1) (IV) bis zu 29,3% ein KW-stoffgemisch, aus drei Verbh. vom Kp. 110, 118 u. 122° bestehend. Das Hydrazon von III liefert bei der Zers. mit KOH + platinierter Kohle fast nur die KW-stoffe vom Kp. 118 u. 122°. IV gibt beim Erwärmen mit Oxalsäure das Cycloolefin, das bei der Hydrierung in der Dampfphase mit Pt zum KW-stoff vom Kp. 110° reduziert wird. Bei der Druckhydrierung von I im Autoklaven in Ggw. von Ni in neutralem alkoh. Medium entstanden nur 4,5% KW-stoffe; das Hauptprod. der Rk. war IV. Auf Grund der AUWERS-SKITASCHEN Regel über die physikal. Eigg. von cis- u. trans-Formen wird dem KW-stoff vom Kp. 110° die Struktur Ia, demjenigen vom Kp. 118° die Struktur Ib u. demjenigen vom Kp. 122° die Struktur Ic gegeben. II wurde aus 3-Methylhepten-(6)-in-(4)-ol-(3) nach NASAROW, KUSNEZOWA u. NASAROW, SARETZKAJA (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] [1942.] 392 u. [1944.] 65) hergestellt; Kp.₂₀ 91°, n_D²⁰ 1,4840. — Ia, Kp. 110,2–110,3° (in einer früheren kurzen Mitt. [vgl. KASANSKI, KOPERINA, BATUJEW, C. 1948. II. 1063] ist für Fraktion I fälschlich Kp. 110,2–111,3° angegeben); D.₄²⁰ 0,7695; n_D²⁰ 1,4216; Anilinpunkt 51,2°. — Ic, Kp. 122,0–122,1°, D.₄²⁰ 0,7766; n_D²⁰ 1,4250; Anilinpunkt 47°. — 2,3,4-Trimethylcyclopentanon-(1) (III), Kp. 74,7/170,5 bis 172°; D.₄²⁰ 0,8907; n_D²⁰ 1,4396. *Semicarbazol*, C₉H₁₇ON₃, F. 182–182,5°. *Hydrazon*, Kp.₁₆ 98–100°; n_D²⁰ 1,4830. — 2,3,4-Trimethylcyclopentanol-(1) (IV), C₈H₁₆O, Kp._{7,49} 176,6°; D.₄²⁰ 0,8950; n_D²⁰ 1,4506. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 302–10. Mai/Juni. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH. 1810

K. I. Iwanow und W. K. Ssawinowa, *Methylcyclohexylperoxyd*. Methylcyclohexan (I) läßt sich ebenso wie Dekahydronaphthalin (vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 48. [1945.] 32) durch O₂ in 1-Methylcyclohexylperoxyd-(1) (II) überführen. Die Rk. hat bei Lichtausschluß eine Induktionsperiode, die sich ausschalten läßt, wenn mit UV-Licht bestrahlt wird. Durch wenig II wird die Rk. beschleunigt. Die Konst. folgt aus der Red. zu 1-Methylcyclohexanol-(1) (III). Nebenprod. der Rk. ist ein höher sd., eine hochmol. Säure enthaltendes Produkt.

Versuche: 1-Methylcyclohexylperoxyd-(1) (II), C₇H₁₄O₂, Kp._{0,1} 53°; aus 150 bis 180 g I beim Durchleiten von O₂ in Ggw. von 0,3–0,5% II bei 80° u. 200–250std. Bestrahlen mit UV-Licht; nach dem der Arbeit beigegebenen Diagramm entspricht die Ausbeute nach 128 Std. ca. 3,0 cm³ O₂ in FeCl₃ auf 1 cm³ angewendetes I (stannomet. Meth. von HOCK u. SCHRADER, Brennstoff-Chemie 18. [1937.] 6); D.₄²⁰ 0,9961 (im Quarzpyknometer), n_D²⁰ 1,4642; Mol.-Refr. 36,038; beständig bei –20°; bei Zimmertemp. im Quarzgefäß erniedrigt sich der Geh. an akt. O in 1 Monat um 2%; explodiert nicht durch Schlag oder in der Gasflamme. — 1-Methylcyclohexanol-(1) (III), aus II beim Erwärmen mit Zn-Staub in verd. Essigsäure; F. 24,0°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 493–96. 21/1. 1948. Allunions Dsershinski-Inst. für Wärmetechnik.) R. KNOBLOCH. 1870

Frederick Challenger und Peter H. Clapham, *Derivate von 2,4,6-Trinitrotoluol: (a) Die Nitrierung von Polynitrostilbenen. (b) 2-[2',4',6'-Trinitrophenyl]-äthyl-alkyl(aryl)-sulfidc.* Die Nitrierung von 2,4,6-Trinitrostilben (I) mit HNO₃ (D. 1,4) liefert 2,4,6,2',4'-Penta-

nitrostilben (II), das aus 2.4.6-Trinitrotoluol u. 2.4-Dinitrobenzaldehyd nicht erhalten werden kann. Die Nitrierung von I, II oder 2.4.6.2'-Tetranitrostilben (III) mit HNO₃ (D. 1,5) führt neben Oxydationsprodd. zu 2.4.6.2'-Pentanitrobenzil (IV), das bei der Oxydation mit H₂O₂ oder KMnO₄ in 2.4-Dinitrobenzoesäure (V) u. (durch Decarboxylierung 1.3.5-Trinitrobenzol (VI) überg. Bei dem Vers., IV durch Nitrieren von Dinitrobenzilen darzustellen, wurde nur V erhalten. — 2-[2'.4'.6'-Trinitrophenyl]-äthanol (VII) konnte über das Chlorid (X) mit Methylmercaptan u. p-Thiokresol in Methyl- (VIII) u. p-Tolyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfid (IX) u. in die entsprechenden Sulfoxide u. Sulfone übergeführt werden.

Versuche: 2.4.6.2'-Pentanitrobenzil (IV), C₁₄H₈O₁₂N₅, F. 261° (Zers.), durch Nitrieren von I oder III in H₂SO₄ mit HNO₃ (D. 1,5) bei 100° (8 Std.) bzw. 120—130° (3 Std.), Zers. mit Eis, Waschen der Fällung mit wss. Soda u. Extrahieren mit Aceton. aus Aceton, Eisessig oder Bzl. + PAe. Kristalle. Die farblose Verb. wird mit wss. NaOH orange u. dann braun u. liefert beim Kochen mit wss. NaOH Nitrit, Nitrat u. NH₃. Wird durch Belichten unter Zers. (F. 257—258°) orangerot. — 2.4.6-Trinitrobenzoesäure, F. 210°, als Nebenprod. bei der Darst. von IV, aus Bzl.; liefert ein unlösl. Ba-Salz. 2.4-Dinitrobenzoesäure (V), F. 179—180°, aus der benzol. Mutterlauge vorst. Säure oder durch Oxydation von IV mit H₂O₂ in Eisessig, neben 1.3.5-Trinitrobenzol (VI) vom F. 120°, oder durch Permanganatoxydation von IV. Liefert ein lösl. Ba-Salz. p-Nitrobenzylester, F. 140°. Additionsverb. I + Thiophthen, F. 220—224°, aus I mit 4—5 Mol Thiophthen (vgl. C 1940. II. 1137) in Aceton u. Einengen der Lsg.; gelbe Masse. — 2.4.6.2'-Pentanitrostilben (II), C₁₄H₈O₁₀N₅, F. 198—199°, durch Nitrieren von I mit HNO₃ (D. 1,41) in H₂SO₄ bei 100° (1 Std.), aus Aceton + PAe. u. Bzl. + Aceton grüngelbe Nadeln; liefert bei der Nitrierung IV. — 2-[2'.4'.6'-Trinitrophenyl]-äthylchlorid (X), C₈H₇O₆N₃Cl, F. 72°, aus VII mit PCl₅, besser in PAe., aus Bzl. + PAe. oder CCl₄ Nadeln. — 2-[2'.4'.6'-Trinitrophenyl]-äthylpyridiniumchlorid, C₁₃H₁₁O₆N₄Cl, F. 132—134°, aus den Komponenten, aus wss. Aceton oder A. + Ae. Kristalle. Pikrat, F. 115—116°, aus wss. Aceton. Benzolsulfonat, C₁₉H₁₆O₆N₄S, F. 183°, aus A. + Ae. u. Wasser. — 2-[2'.4'.6'-Trinitrophenyl]-äthylchinoliniumchlorid, C₁₁H₁₃O₆N₄Cl, F. 159—160° (Zers.), aus A. + Ae. oder wss. Aceton. Pikrat, F. 160—180°(π); zers. sich beim Kristallisieren aus Alkohol. — p-Tolyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfid (IX), C₁₃H₁₃O₆N₃S, F. 91°, aus X u. p-Thiokresol in A. in Ggw. von Na-Alkoholat, aus A. orangefelbe Nadeln; liefert kein Jodmethylat. — p-Tolyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfoxid, C₁₅H₁₅O₇N₃S, F. 137—138°, aus IX mit H₂O₂ in Eisessig bei 100° (15 Min.), aus A. gelbe Nadeln. — p-Tolyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfon, C₁₇H₁₇O₆N₃S, F. 197—198°, ebenso durch längeres Erwärmen oder aus X mit p-Toluolsulfonsäure in sd. A. in Ggw. von Na-Alkoholat, aus Aceton + A. oder Aceton + PAe. Kristalle. — Methyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfid (VIII), C₉H₉O₆N₃S, F. 85—86°, aus X u. Methylmercaptan in A. + Alkoholat, aus A. braunfelbe Masse. — Dimethyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfoniumjodid, C₁₀H₁₂O₆N₃JS, F. 150°, aus VIII u. CH₃J in Nitromethan bei Zimmertemp. (mehrere Tage) oder Kochen (30 Min.), aus W. Kristalle. — Methyl-2-[2'.4'.6'-trinitrophenyl]-äthylsulfon, C₉H₉O₆N₃S, F. 187°, aus VIII mit H₂O₂ in Eisessig bei 100°, aus PAe. + Aceton. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1612—15. Ökt. Leeds, Univ.) GOLD. 2210

Evald Egelund Pedersen und Kai Arne Jensen, Über die Darstellung von optisch-aktiver Phenyl-p-tolylmethansulfonsäure und ihre Racemisierung durch Natriumäthylat. Opt.-akt. Phenyl-p-tolylmethansulfonsäureäthylester (Ia) wird durch Na-Äthylat momentan racemisiert, genau wie der entsprechende Carbonsäureester. Drei mögliche Erklärungen existieren: einmal die — unstrittene — Teilnahme der Sulfonatgruppe an der Resonanz in dem gebildeten Carbanion, zum zweiten größere Bedeutung von chinoiden Resonanzformen mit Ladungen in den o- u. p-Stellungen der Arylkerne, u. schließlich analoge Unbeständigkeit des Carbanions wie der isosteren Amine. Vff. bevorzugen die letzte Deutung, die erste ist jedoch nicht völlig auszuschließen.

Versuche: p-Methylbenzhydrilsulfonsäure (I), C₁₁H₁₁O₃S, Dihydrat aus W., F. 124 bis 125° (Zers.), aus p-Methylbenzhydrilbromid u. Na₂SO₃ in W. am Rückfluß während 2 Std. (Nebenprod. Di-p-methylbenzhydriläther, C₂₀H₂₀O, Kp., 275°), u. Ansäuern. Trennverss. mit Cinchonin, Bruicin, l-Menthylamin u. l-α-Phenyläthylamin führten nicht zur Spaltung, diese gelang mit dem Strchninsalz durch mehrmaliges Ausziehen mit A. u. Zers. mit Chlf. + Ba(OH)₂. (+)-I, F. 115,0—119,5°, [α]_D + 7,7°, aus der 2. Fraktion [α]_D — 7,1°. — (-)-I-Äthylester (Ia), C₁₅H₁₈O₃S, F. 89,0—89,3°, aus dem Ag-Salz mit C₂H₅J, [α]_D — 5,6° (Bzl.). dl-Ia, F. 65—65,5°. (Acta chem. scand. 2. 651—56. 1948. Kopenhagen, Univ.) KRESZE. 2290

A. J. Arbusow und K. W. Nikonow, Über die Wirkung der Analogen des Säurechlorids von Boyd auf Alkoholate. α,α-Diphenyl-p-diphenylmethyl-(I), α-Phenyl-bis-[p-diphenyl]-methyl- u. Tris-[p-diphenyl]-methylphosphonsäuredichlorid reagieren mit Na-Alkoholaten unter Bldg. der Chlorestere oder der Diester der entsprechenden Phosphon-

säuren. Letztere erwiesen sich als ident. mit den aus den entsprechenden Trialkylphosphiten u. Triarylbrommethan erhaltenen Verbindungen. Die Verseifung der Chlorester führt zur Bldg. von Triarylmethylphosphonsäuren.

Versuche: Folgende α -Diphenyl-*p*-diphenylmethylphosphonsäureester wurden dargestellt: Diäthylester, C₂₀H₂₀O₃P, aus I u. Na-Äthylat; F. 145—146°; gelbe Nadeln; 73,2% (Ausbeute). Dipropylester, F. 131—132°; gelbe Kristalle; 60%; Chlorphosphonsäureisopropylester, C₂₅H₂₈O₆ClP, F. 118—120°; 31,6%. Dibutylester, F. 90—91°; 59%. Diisobutylester, F. 93—94°; 61,5%. — α -Phenyl-bis-[*p*-diphenylmethyl]-methylphosphonsäureester: Diäthylester, C₃₄H₃₀O₃P, F. 139—140°; hellgelbe Blättchen, 51,4%. Chlorphosphonsäureisopropylester, C₃₄H₃₀O₆ClP, F. 133—134°; 36,8%. Diisobutylester, F. 118—120°; 53%. — Tris-[*p*-diphenylmethyl]-methylphosphonsäureester: Diäthylester, C₄₁H₃₇O₃P, F. 143—145°; 72,7%. Chlorphosphonsäurepropylester, C₄₃H₃₄O₆ClP, F. 139—141°; 44,3%. Chlorphosphonsäureisopropylester, F. 170—173°, hellgelbe Kristalle; 39,9%; Dibutylester, F. 130—132°; 51,2%. — Mit Na-Methylat wurde in allen Fällen ein flockiger, amorpher Nd. erhalten. (Исследования Общест. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1137—44. Juni 1948. Kasan, Chem.-Technol. Inst., Labor. für organ. Chemie.) TROFIMOV. 2580

Charles C. Price und George H. Schilling, 6-Chlor-2-naphthylmethylcarbinol, 6-Chlor-2-vinylnaphthalin und verwandte Verbindungen. 6-Chlor-2-naphthylmethylcarbinol (I), C₁₂H₁₁OCl, aus 6-Chlor-2-acetonaphthon vom F. 81—82° mit Al-Isopropylat in sd. Aceton oder mit LiAlH₄, F. 101,8—102,2°, Kp._{0,3} 135°; 82,5% (Ausbeute); β -Naphthylurethan, C₂₂H₁₈O₂NCl, F. 153—154°. — 6-Chlor-2-naphthylmethylcarbinylchlorid, C₁₂H₁₀Cl₂, aus I mit konz. HCl in Ae. als Nd., F. 80,5—81,5°; 84%. — 6-Chlor-2-naphthylmethylcarbinylmethyläther, C₁₃H₁₃OCl, aus Vorst. mit sd. methanol. KOH, Kp._{0,5} 104°, Kp._{0,11} 89,5 bis 90,5° u. Kp._{0,05} 87°, F. 37,5—40°; 72,7%. — 6-Chlor-2-vinylnaphthalin, C₁₂H₈Cl, durch Erhitzen von I mit KHSO₄ bei 125°/0,2 mm als Sublimat, aus A., F. 111,5—112,6°; 90%. Dibromid, C₁₂H₈ClBr₂, in Chlf. mit Brom, aus A., F. 98—99°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4265—66. Dez. 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) GOLD. 2700

James L. Everett und George A. R. Kon, 1-Phenyl-2-naphthyl- und 1,2-Dinaphthyl-äthylene. Im Verlauf der Unters. bas. substituierter Stilbene u. deren Prüfung auf das Wachstum verpflanzter Tumoren wurden 1-Phenyl-2-[naphthyl-(1')]-äthylene (vgl. BALLA, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. [1934.] 947, u. RÜGGLI u. PREUSS, C. 1942 I. 2642) u. die isomeren Dinaphthyläthylene (vgl. BADGER, C. 1942. II. 1455, u. WOOD u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 63. [1941.] 1334) dargestellt.

Versuche: *trans*-1-Phenyl-2-[naphthyl-(1')]-äthylene, C₁₈H₁₄, F. 70—70,5°, aus Benzyl-MgCl u. 1-Naphthaldehyd (I) in Ae. u. Behandeln des Zersetzungsprod. mit P₂O₅ in sd. Bzl.; nach dem Reinigen über das Pikrat aus Bzl. Nadeln. Pikrat, F. 127—128°, aus Bzl. + Petroläther. — *cis*-1-Phenyl-2-[naphthyl-(1')]-äthylene, C₁₈H₁₄, Kp._{0,01} 170°, aus α -Phenyl- β -[naphthyl-(1)]-acrylsäure durch Decarboxylieren mit Cu-Chromit in sd. Chinolin; wird durch Kochen in Nitrobenzol (+ wenig Jod) zum *trans*-Äthylen isomerisiert. — *trans*-1-Phenyl-2-[naphthyl-(2')]-äthylene, C₁₈H₁₄, F. 145—146°, aus Benzyl-MgCl u. 2-Naphthaldehyd (II), aus PAe. oder A. Nadeln. — α -Phenyl- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure, C₁₉H₁₄O₂, F. 205—206°, aus II, Na-Phenylacetat u. K₂CO₃ in sd. Essigsäureanhydrid, aus Essigsäure u. A. Tafeln. — *cis*-1-Phenyl-2-[naphthyl-(2')]-äthylene, aus vorst. Säure durch Decarboxylieren mit Cu-Chromit in sd. Chinolin, Öl. Pikrat, F. 68—69°. Wurde in sd. Nitrobenzol (+ Jod) zum *trans*-Stilben isomerisiert. — *cis*-1-[Naphthyl-(1')]-2-[naphthyl-(2')]-äthylene, C₂₂H₁₆, F. 103—105°. *trans*-1-[Naphthyl-(1')]-2-[naphthyl-(2')]-äthylene, F. 191—192°, durch Isomerisieren der *cis*-Verb., aus Bzl. + A. Tafeln. — α - β -Dinaphthyl-(1)-acrylsäure (III), F. 232—233°, nach BADGER (l. c.). — *cis*-1,2-Dinaphthyl-(1')-äthylene, C₂₂H₁₆, F. 103—104°, aus vorst. Säure durch Decarboxylieren, aus A. Tafeln. *trans*-1,2-Dinaphthyl-(1')-äthylene, C₂₂H₁₆, F. 164—165°, als Nebenprod. bei der Darst. von III (4%) oder durch Isomerisieren der *cis*-Stilbens. — α - β -Dinaphthyl-(2)-acrylsäure, C₂₃H₁₆O₂, F. 230°, aus II u. K-Naphthyl-(2)-acetat, aus Essigsäure, A. u. Bz. Kristalle. — *cis*-1,2-Dinaphthyl-(2')-äthylene, C₂₂H₁₆, F. 105,5—106,5°, aus A. Tafeln. *trans*-1,2-Dinaphthyl-(2')-äthylene, F. 258—259°, durch Isomerisieren der vorst. Verb., aus Bzl. Kristalle. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1601—03. Okt. London, Royal Cancer Hospital, Chester Beatty Res. Inst.) GOLD. 2700

B. M. Michailow und T. K. Kosminskaia, Synthesen polycyclischer Verbindungen. Eine neue Darstellungsweise von Homologen des 1,2-Benzanthracens. Eine einfache Meth., die gute Ausbeuten ergibt, beruht auf der Umsetzung von 1,2-Benzanthryl-10-lithium (I) mit CH₃J oder C₂H₅J, wobei die 10-Alkylderivv. erhalten werden. I bildet sich bei der Rk. von 10-Brom-1,2-benzanthracen (II) mit *n*-Butyllithium. Aus I u. CO₂ entsteht 1,2-Benzanthracencarbonsäure-(10).

Versuche: 1,2-Benzanthracencarbonsäure-(10), F. 218—220°; 0,05 g Li, 0,25 g *n*-Butylchlorid u. 7 cm³ Ae. werden in N₂-Atmosphäre 2 Std. geschüttelt; die *n*-Butyl-

lithium-Lsg. wird unter N₂ vom überschüssigen Li abfiltriert u. mit 0,5 g II, in absol., thiophenfreiem Bzl. gelöst, versetzt. Nach 7–10 Min. langem Schütteln wird auf festes CO₂ gegossen, W. zugegeben u. die wss. Lsg. angesäuert; 0,27 g (Ausbeute). — *10-Methyl-1.2-benzanthracen*, F. 140–141°, aus der, wie vorst. beschrieben, erhaltenen Lsg. von I u. CH₃J in Ac. bei 2std. Erwärmen im geschlossenen Gefäß auf 40°; 80%. — *10-Äthyl-1.2-benzanthracen*, F. 110–112°, analog mit C₈H₅J bei 3std. Erwärmen auf 50°; 47,5%. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59, 509–11. 21/1. 1948. Inst. für normale u. päthol. Morphol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH, 2800

A. M. Lukin und G. B. Sawarichina, *Über die Sulfate der Polycycloketone (Zur Theorie der Sulfurierung)*. Vff. prüften die von PFEIFFER u. NÉGREANU (Ber. dtsch. chem. Ges. 50, [1917.] 1465) gemachte Annahme, nach welcher die Sulfurierung fettaromat. Ketone durch H₂SO₄ über die sogenannten Sulfate, d. h. die Anlagerungsprodd. mol.-komplexen Charakters von H₂SO₄ an die Ketone, erfolgt. Es kamen allerdings nicht fettaromat. Ketone, sondern *Polycycloketone* zur Unters., doch halten Vff. dies zur Entscheidung der Frage für unwesentlich. Es wurde eine neue Meth. der Isolierung von Sulfaten der Ketone ausgearbeitet. Die isolierten Sulfate von Pyranthron u. Benzonaphthron wurden dann ohne Lösungsm. mehrere Std. auf 200° erhitzt; sie blieben hierbei unzers., bes. entstanden keine Sulfonsäuren. Da die „Sulfoxoxyde“ der gleichen Polycycloketone unter verschied. Bedingungen leicht u. glatt Sulfonsäuren bilden (vgl. C. 1948. II. 705), u. die Sulfurierung der Polycycloketone gewöhnlich bei relativ hohen Temp., d. h. unter Bedingungen, die labil gebundenes SO₃ der H₂SO₄ vermehren, durchgeführt wird, bilden sich bei der Sulfurierung wahrscheinlich nicht Sulfate, sondern „Sulfoxoxyde“ u. diese letzteren sind sowohl bei der Sulfurierung mit SO₃ als auch H₂SO₄ als zunächst entstehende Prodd. anzusehen.

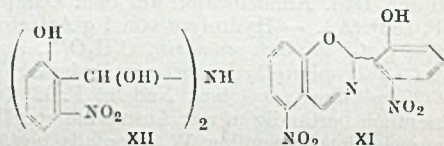
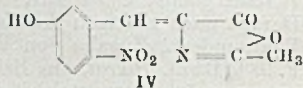
Versuche: *Pyranthron, Sulfat*, 2 C₃₀H₁₄O₂ · 3 H₂SO₄, violettblaue Kristalle; aus 86,8%ig. H₂SO₄. — *Pyranthron, Sulfat*, C₃₀H₁₄O₂ · H₂SO₄, braune Kristalle aus 88,6%ig. H₂SO₄. — Beide Sulfate wurden durch Waschen mit (CH₃ · CO)₂O von überschüssiger H₂SO₄ u. darauf durch CCl₄ von (CH₃ · CO)₂O befreit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59, 505–08. 21/1. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH, 2950

Frederick Challenger und Peter H. Clapham, *Einige Derivate von Thionaphthen*. Der im Thionaphthenringsyst. vorhandene arom. Charakter wird durch Oxydation zum *Thionaphthensulfon* (I) weitgehend zerstört. Während Thionaphthen (II) in 3-Stellung nitriert wird, entsteht aus I unter den gleichen Bedingungen *6-Nitrothionaphthensulfon* (III). Die Mercurierung von I mit Hg-Acetat in Methanol unterscheidet sich gleichfalls von der des II u. liefert *2-Acetoxymercuri-3-methoxy-2.3-dihydrothionaphthensulfon* (IV), so daß die Ringruppierung —CH=CH—SO₂— als olefin. Syst. anzusehen ist. So entstehen auch, verursacht durch die elektrophilen Eig. der SO₂-Gruppe, durch Addition von Alkoholen an die 2.3-Doppelbindung *3-Alkoxy-2.3-dihydrothionaphthensulfone*.

Versuche: *6-Nitrothionaphthensulfon* (III), C₈H₅O₄NS, F. 188°, durch Nitrieren von I mit HNO₃ (D. 1,5) bei Zimmertemp., gelbe M. aus Bzl. oder Eisessig, neben wenig *4-Nitro-2-sulfobenzoessäure* (V). *Dibromid*, C₈H₅O₄NSBr₂, F. 149–150°, aus III mit Br₂ in Eisessig, aus wss. A. u. Bzl. + Ligroin. — *4-Nitro-2-sulfobenzoessäure* (V), C₇H₅O₄NS, F. 142°, durch alkal. Permanganatoxydation von III u. Isolieren über das Ba-Salz; 76% Ausbeute. *K-Salz*, C₇H₅O₄NSK, durch Neutralisieren gegen Phenolphthalein. *Cinchoninsalz*, F. 165–170°, aus dem neutralen K-Salz, aus W. Kristalle. *Dimethylester*, C₈H₅O₄NS, F. 114–115°, mit Diazomethan; aus Bzl. + Petroläther. V wurde zum Vgl. durch Oxydation von 4-nitrotoluol-2-sulfonsaurem K mit KMnO₄ hergestellt; F. 144°. Als Nebenprodukt entstand p-Nitrobenzoessäure. — *Dihydrothionaphthensulfon* (VI), C₈H₈O₂S, F. 92°, durch Red. von I mit Zn in sd. wss. NaOH; aus W. oder Ligroin. — *3-Athoxydihydrothionaphthensulfon*, C₁₀H₁₂O₃S, F. 107–108°, aus I in A. mit Na-Schnitzeln aus der orange gefärbten Lsg. beim Verdünnen mit W.; aus W., A. oder Bzl. + Petroläther. — *3-Methoxydihydrothionaphthensulfon*, C₉H₁₀O₃S, F. 77–78°, analog; aus Wasser. — *3-Jod-dihydrothionaphthensulfon*, C₈H₇O₃JS, F. 104–105°, aus I mit HJ (D. 1,9) in der Wärme, aus A. Nadeln; liefert bei der Red. mit Na-Amalgam in W. I (F. 142°) u. kein VI. — *2-Acetoxymercuri-3-methoxy-2.3-dihydrothionaphthensulfon* (IV), C₁₁H₁₂O₅SHg, F. 151 bis 153°, aus einer methanol. Lsg. von I mit einer Lsg. von gelbem Quecksilberoxyd in verd. Essigsäure, aus wss. A. Nadeln; liefert mit HCl I zurück u. mit Br₂ u. HBr in Eisessig I-Dibromid. — *Dihydrothionaphthen* (VII), C₈H₈S, Kp.₁₃ 110–111°, durch Nitrieren von Phenyläthylchlorid, Red. des erhaltenen o-Nitrophenyläthylchlorids, Diazotieren des o-Aminophenyläthylchlorids u. Cyclisieren nach der Xanthogenatumsatzung. *Mercurichloridverb.*, F. 128°; liefert mit KMnO₄ VI vom F. 92°. — *Mononitrodihydrothionaphthensulfon*, C₈H₇O₄NS, F. 143°, durch Nitrieren von VII mit HNO₃ (D. 1,5) in geringer Ausbeute oder aus VI u. HNO₃ (D. 1,5) bei Zimmertemp., aus A. Tafeln. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1615–18. Okt. Leeds, Univ.) GOLD, 3071

R. J. S. Beer, Kenneth Clarke, H. G. Khorana und Alexander Robertson, *Die Chemie der Bakterien*. 1. Mitt. *Die Synthese von Oxyindolen*. Im Zuge von Unterss. über das Pigment Violacinen aus *Chromobacterium violaceum* werden Oxyindole mit der OH-Gruppe am Benzolkern synthetisiert. — *6-Oxyindol* (I) wurde aus der bereits bekannten *6-Benzyl-oxyindol-2-carbonsäure* gewonnen. — *7-Oxyindol* wurde analog aus *2-Nitro-3-benzyl-oxytoluol* durch Rk. mit Oxalsäurediäthylester (II) u. Hydrolyse über die so erhaltene *2-Nitro-4-benzyl-oxyphenylbrenztraubensäure* dargestellt, wobei die letzte Stufe, die Decarboxylierung der *7-Oxyindol-2-carbonsäure* im Gegensatz zur Gewinnung von I mit schlechter Ausbeute verläuft. — *4-Oxyindol* (III) konnte nicht auf analogem Wege gewonnen werden, weil die Rk. zwischen *2-Nitro-6-benzyl-oxytoluol* u. II nicht in befriedigender Weise durchführbar war. — Die für die Darst. von *5-Oxyindol* (VIII) notwendige *2-Nitro-5-oxyphenylbrenztraubensäure* (V) wurde aus *2-Nitro-5-oxybenzaldehyd* (IX) durch Kondensation mit Acetursäure dargestellt, wobei zunächst das Azlacton IV entsteht, das bei der Hydrolyse V liefert. Auch mit dieser Meth. konnte jedoch nicht III gewonnen werden; zwar wurde aus *2-Nitro-6-oxybenzaldehyd* (VII) das entsprechende Azlacton erhalten, doch cyclisierte es daraus gewinnbare *2-Nitro-6-oxyphenylbrenztraubensäure* (VI) sofort zu *5-Nitro-3-oxy-cumarin*. Für die Red. von VI unter Cyclisierung zu III konnten keine Bedingungen gefunden werden. — Die Synth. von III gelang schließlich unter Anwendung der Rk. von NENITZESCU (C. 1925. II. 811): Der aus VII u. CH₃NO₂ gewonnene rohe *2.β-Dinitro-6-oxy-α-phenyläthylalkohol* (X) wurde gleichzeitig dehydratisiert u. acetyliert; die Red. des so erhaltenen *2.β-Dinitro-6-acetoxy-styrols* führt zu *4-Acetoxyindol*. Ebenso kann VIII in 35–40%ig. Ausbeute aus IX dargestellt werden. — Bei der Synth. von *5-Oxy-2-methylindol* wurde statt von CH₃NO₂ von Nitroäthan ausgegangen. — Bei allen Rkk. der aromat. Aldehyde mit Nitroalkanen wurde alkoh. KOH u. nicht Ammonacetat in CH₃COOH als Kondensationsmittel verwendet; wird letzteres Gemisch bei der Rk. von VII mit CH₃NO₂ angewendet, entsteht aus VII nicht X, sondern CH₃NO₂ greift gar nicht ein, u. es wird eine Verb. C₁₁H₉O₆N₃ gebildet, die höchstwahrscheinlich das *Benz-oxazin* XI ist, welches vermutlich über die intermediäre Benzaldehyd-NH₃-Verb. XII gebildet wird.

Versuche: Nach 1½std. Erhitzen von *2-Nitro-5-oxybenzaldehyd* (IX), Acetursäure, CH₃COONa u. Acetanhydrid auf dem Wasserbad, Behandeln mit CH₃OH nach 10 Tagen u. dann mit W. u. Aufnehmen des Festen in warmem A. wurde zunächst *5-Keto-2-methyl-4-[2'-nitro-5'-acetoxybenzyliden]-4,5-dihydrooxazol* erhalten; gelbe Nadeln, F. 140° (A.). Aus den Mutterlaugen die acetylierte Verb., *5-Keto-2-methyl-4-[2'-nitro-5'-oxybenzyliden]-4,5-dihydrooxazol* (IV), C₁₁H₉O₅N₂, Nadeln aus wss. A., F. 173°. — Aus 4 g des Gemisches in W. entstehen mit konz. H₂SO₄ durch sehr kurzes Kochen 3,2 g *2-Nitro-5-oxyphenylbrenztraubensäure* (V), C₈H₇O₅N; Prismen aus konz. HCl-W. (1:1), F. 194° (Zers.); grüne FeCl₃-Rk. in A.; V entsteht auch aus dem Azlactongemisch durch 4–5std. Kochen mit 1,5 n HCl u. Ausäthern. Oxim, C₈H₇O₅N₂, Nadeln, F. 181° (wss. A.). — Zu der Lsg. von 5 g V in NH₄OH wird FeSO₄-Lsg. gegeben, 1½ Std. gekocht, das Filtrat wird angesäuert u. ausgeäthert: 3 g *5-Oxyindol-2-carbonsäure*, aus W., F. 246° (Zers.). — 0,5 g der Verb. werden in Glycerin bei 225–230° decarboxyliert; Verdünnen mit W., Ausäthern. Abdest. u. Ausziehen mit Bzn. liefert 0,25 g *5-Oxyindol* (VIII), C₈H₇ON, F. 107°. Pikrat, C₈H₇ON · C₆H₃O₂N₃, aus Bzl.-Bzn. lange orangefarbene Nadeln, F. 167°. — *2-Nitro-4-benzyl-oxyphenylbrenztraubensäure*, C₁₆H₁₃O₆N (vgl. BURTON u. STOVES, C. 1938. I. 596), durch 18std. Kondensation von 24 g *2-Nitro-4-benzyl-oxytoluol* u. 15 g Oxalsäurediäthylester (II) in Ac. mit KOC₂H₅, 1std. Hydrolyse mit 5%ig. NaOH u. Ansäuern der wss. Schicht; aus Essigsäure 18,4 g gelbe Platten, F. 94°. Oxim, C₁₆H₁₃O₆N₂, aus wss. A. Nadeln, F. 182° (Zers.). — Gleichzeitige Red. u. Cyclisierung der Säure liefert *6-Benzyl-oxyindol-2-carbonsäure*, C₁₆H₁₃O₃N, F. 200° (Zers.). — Die Debenzylierung von 2 g vorst. Verb. mit H₂ u. 10%ig. Pd-Kohle in Essigsäure oder CH₃OH liefert 0,9 g *6-Oxyindol-2-carbonsäure*, C₈H₇O₃N; glitzernde Nadeln aus W., F. 236° (Zers.). — 0,5 g dieser Säure lassen sich in Glycerin bei 220–230° von 0,2 g *6-Oxyindol* (I), C₈H₇ON, decarboxylieren; aus Bzn. Nadeln, F. 125,5°. Pikrat, aus Bzl. dunkelrote Nadeln, F. 154–156° (Zers.). — 5 g *2-Nitro-3-oxytoluol* liefern mit 3,8 ml Benzylbromid u. überschüssiger Pottasche in Aceton nach 2½std. Kochen, Isolierung des Prod., Hochvakuumdest. u. Kristallisation aus PAe. 6,5 g Nadeln von *2-Nitro-3-benzyl-oxytoluol*, C₁₁H₁₀O₃N, F. 36°. — Kondensation von 24 g dieser Verb. mit 15 g II wie oben liefert 15,5 g gelbe Platten von *2-Nitro-3-benzyl-oxyphenylbrenztraubensäure*, F. 125°. Oxim, C₁₆H₁₁O₆N₂, Nadeln, F. 190–191° (wss. A.). —



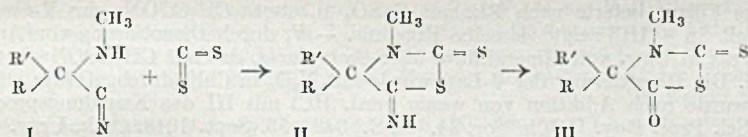
3,8 g der vorst. Säure werden zu 2,2 g 7-Benzylxyindol-2-carbonsäure, $C_{16}H_{13}O_3N$, red. u. cyclisiert; aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 164°. — 1 g 7-Oxyindol-2-carbonsäure, durch Debenzylierung von 3 g der vorst. Verb.; Nadeln aus W., F. 252°; fast unlösl. in Bzn. u. Bzl., lösl. in A. u. Aceton. — 0,5 g Säure ließen sich nur zu 20 mg 7-Oxyindol decarboxylieren; nach Vakuumsublimation u. Kristallisation aus PAE. Prismen, F. 96°; mäßig lösl. in Bzl. u. Chlf., gut in A. u. Essigester. — 2-β-Dinitro-6-acetoxystyrol, $C_{10}H_8O_6N_2$, durch Zugabe von alkoh. KOH zu 1 g 2-Nitro-6-oxybenzaldehyd (VII) + 0,4 g CH_3NO_2 bei -10°, vorsichtiges Ansäuern, Verdünnen mit W., Ausziehen mit Ae. u. Acetylierung des als gelbes Öl anfallenden rohen 2-β-Dinitro-6-oxy-α-phenyläthylalkohols (X); nach Digerieren mit W. krist. Pulver; aus A. hellbraune Platten, F. 128–130°, 1,35 g. — 0,5 g vorst. Verb., 2 g Fe-Späne u. CH_3COOH werden erwärmt; nach 10–12 Min. wird das Filtrat mit W. u. dann mit $NaHCO_3$ versetzt u. mit Ae. ausgezogen; 0,1–0,12 g 4-Acetoxyindol, $C_{10}H_8O_2N$, wurden erhalten; aus Bzn. glitzernde Nadeln, F. 100°. — Daraus nach Sättigen der methanol. Lsg. mit NH_3 bei 0°, 16std. Stehen unterhalb 5°, Vakuumdest., Zugabe von W. u. Ausäthern 70–80% 4-Oxyindol (III); lange Nadeln, F. 98° (Bzn.). Pikrat, aus Bzl. rote Nadeln, die bei 180° verkohlen. III ist außer in PAE. in organ. Lösungsmitteln lösl., mit alkoh. $FeCl_3$ gibt es Blaufärbung u. mit EHRICH'S Reagenz in der Kälte eine rote, grün fluoreszierende Lsg., die in der Wärme bläulich wird u. einen grünen Nd. abscheidet. — 2-β-Dinitro-5-acetoxystyrol, in quantitativer Ausbeute aus IX; aus A. strohfarbene Nadeln, F. 118–119°. — Red. zu 50–65% 5-Acetoxyindol, aus Bzn. Platten, F. 113–114°. — 2-β-Dinitro-5-acetoxy-β-methylstyrol, $C_{11}H_{10}O_6N_2$, aus 1 g IX u. 0,5 g $C_2H_5NO_2$ zu 0,7 g; aus A. bräunliche hexagonale Platten, F. 88–89°. — Aus 0,5 g vorst. Verb. durch Red. mit Fe-Spänen u. Essigsäure 0,09–0,1 g 5-Acetoxy-2-methylindol, $C_{11}H_{11}O_2N$, aus Bzn. Nadeln, F. 128–130°. — 5-Oxy-2-methylindol, zu 80% durch Desacetylierung vorst. Verb.; Nadeln, F. 133–134°; mit alkoh. $FeCl_3$ bräunlichpurpur, rote Farbe mit EHRICH'S Reagenz. Pikrat, $C_9H_9ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus Bzl. rote Nadeln, F. 157–158° (Zers.). — 5-Keto-4-[2'-nitro-6'-acetoxybenzyliden]-2-methyl-4,5-dihydrooxazol, $C_{13}H_{10}O_6N_2$, aus 1 g VII, 0,8 g Acetursäure, Acetanhydrid u. CH_3COONa durch Istd. Kondensation auf dem Dampfbad u. Zugabe von W.; 1,3 g gelbe Nadeln, F. 180° (A.). — Hydrolyse von 1 g Azlacton mit 1,5 n HCl (6 Std., Dampfbad) führt zu 0,49 g 4-Nitro-3-oxycumarin, $C_9H_7O_5N$, aus Bzl.-Bzn. blaßgelbe Nadeln, F. 206–207°. 2,4-Dinitrophenylhydraton, aus Essigsäure orangefarbene Nadeln, F. oberhalb 250°. — 6-Nitro-2-benzylxytoluol, Nadeln, F. 62° (wss. A.). — Die Oxyindole sind an der Luft ziemlich beständig u. mit Ausnahme von III (welches nach 12 Std. einen bläulichen Nd. ausscheidet) gegenüber W. ebenfalls beständig. In 1–2%ig. wss. NaOH geben III u. VIII grünblaue bzw. blaßbröckliche Färbungen, die später tiefblau bzw. tiefrotpurpur werden; 5-Oxy-2-methylindol u. I geben blaßgrüne bzw. blaßbläuliche Färbungen; alle alkal. Lsgg. werden nach längerer Zeit dunkelbraun. — 1'-2''-Dinitro-6'''-oxy-2-phenyl-5,6-benz-1,3-oxazin (XI), $C_{14}H_9O_6N_3$, aus 1 g VII, 0,5 ml Essigsäure u. 0,5 g CH_3COONH_4 in A.; 0,85 g lange orangefarbene Nadeln scheiden sich aus; aus A. orangefelbe Kuben, F. 204 bis 205°; etwas lösl. in kaltem u. gut in warmer wss. NaOH (gelbe Lsg.); mit alkoh. $FeCl_3$ orangefarbene, später rote Färbung. Acetat, $C_{16}H_{11}O_7N_3$, glitzernde Nadeln aus A., F. 164°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1605–09. Okt. Liverpool, Univ.) NITZSCHKE. 3081

A. Ja. Berlin und W. I. Maimind, Umwandlung von Heterocyclen. 2-Phenylthiazol-carbonsäure-(4) aus 2-Phenyl-4-[carbäthoxymethylaminomethylen]-oxazol-(5). Bei Überprüfung der von BARBER, SLACK u. STICKING (May and Backer Ltd., E. P. 585 145) durchgeführten Rk. zwischen H_2S u. 2-Phenyl-4-[carbäthoxymethylaminomethylen]-oxazol-(5) (I) in Pyridin + NH_4OH wird festgestellt, daß nicht das angegebene 2-Phenyl-4-mercaptomethylenoxazol-(5) entsteht, sondern vielmehr 2-Phenylthiazol-carbonsäure-(4) (II) als NH_4 -Salz. Ein Vgl. mit einem nach HUNTRESS u. PFISTER sowie ERLICHMEYER, BUCHMANN u. SCHENKEL (C. 1945. I. 1486 u. C. 1946. I. 943) hergestellten Präp. von II zeigte völlige Übereinstimmung. Es wird folgender Rk.-Mechanismus angenommen: Aus I wird durch Öffnen des Azlactonringes das NH_4 -Salz der entsprechenden Oxyssäure gebildet, das sich mit H_2S unter anschließendem Ringschluß zum NH_4 -Salz (F. 224,5°) von II umsetzt. Bei Zugabe der äquimol. Menge HCl zur wss. Lsg. des NH_4 -Salzes wird II (F. 176°), bei Zugabe von CH_3COOH oder wenig HCl das saure NH_4 -Salz von II ($C_8H_6NSCOONH_4 \cdot C_6H_5NSCOOH$, F. 204–206° Zers.) gebildet, das leicht zu II hydrolysiert wird. Von II wurden noch das Chlorid (F. 97,5–98,5°) u. das Amid (F. 142–143°) dargestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1181 bis 1183. 1/6. 1948. Allunions-wiss. chem.-pharm. Ordshonikidse-Forschungsinst.)

ILBERG. 3142

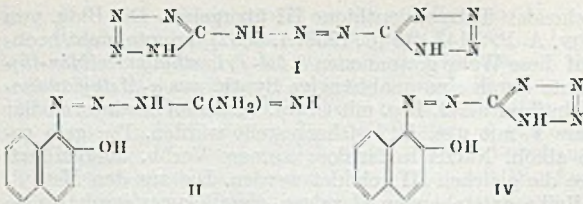
H. C. Carrington, Reaktionen einiger α-Methylaminonitrile mit Schwefelkohlenstoff. Die sich von aliph. u. alicycl. Ketonen ableitenden α-Methylaminonitrile I reagieren mit CS_2 unter Bldg. 4,4-disubstituierter 5-Imino-3-methylthiazolidinthione-(2) (II), die bei der

sauren Hydrolyse in die entsprechenden Thiazolidonthione III übergehen. Die Bldg. von Dithiohydantoinen [vgl. JACOBSON, A. P. 2 143 816 (C. 1939, I. 4682)] konnte nicht beobachtet werden. Die Konst. des auf diese Weise gewonnenen 3.4.4-Trimethylthiazolidon-(5)-thion-(2) (III, R=R' = CH₃) konnte durch eine unabhängige Synth. aus α -Methylaminoisobuttersäure (IV) durch Behandeln ihrer alkal. Lsg. mit CS₂ u. Verseifen der intermediär entstandenen Dithiocarbaminsäure V mit wss. HCl sichergestellt werden. Die gelb gefärbten II werden durch warme alkoh. NaOH in farblose isomere Verbb. übergeführt, aus denen durch saure Hydrolyse die gleichen III gebildet werden. Die aus den Methylaminonitrilen der cycloaliphat. Reihe entstehenden II zeigen diese Isomerieverhältnisse nicht; sie wurden nur in der farblosen Form erhalten. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Formen der II konnte nicht aufgeklärt werden, da die Hydrolyse außerordentlich leicht verläuft. Ebenso leicht verläuft der Austausch der 5-Imino-Gruppe der II durch andere bas. Gruppen. So liefert II (R=R' = CH₃) mit Aminoäthanol unter Entw. von NH₃ 5-[2'-Oxyäthylimino]-3.4.4-trimethylthiazolidinthion-(2) (VI).



Versuche: 5-Imino-3.4.4-trimethylthiazolidinthion-(2) (II; R=R' = CH₃), C₈H₁₀N₂S₂, F. 115–116°, aus α -Methylaminoisobutyronitril in sd. CS₂ als Verdampfungsrückstand, nach dem Verreiben mit Bzl. Kristalle, aus wss. A. große gelbe Tafeln; 48% Ausbeute. Acetylverb., C₈H₁₂ON₂S₂, F. 147–148°, aus wss. Methanol Kristalle. 5-[2'-Oxyäthylimino]-3.4.4-trimethylthiazolidinthion-(2) (VI), C₈H₁₄ON₂S₂, F. 100°, aus III (R=R' = CH₃) mit wss. Äthanolamin auf dem Wasserbad, nach dem Abkühlen als Nd., aus wss. Methanol Kristalle. — Isomeres 5-Imino-3.4.4-trimethylthiazolidinthion-(2) (II; R=R' = CH₃), C₈H₁₀N₂S₂, F. 70°, aus dem gelben Isomeren durch Erwärmen mit verd. NaOH oder aus der Acetylverb. beim Verseifen mit 4%lg. wss.-alkoh. NaOH, aus wss. Methanol farblose Nadeln. — 3.4.4-Trimethylthiazolidon-(5)-thion-(2) (III; R=R' = CH₃), C₈H₈ONS₂, F. 85°, durch Verseifen des isomeren II (R=R' = CH₃) oder VI mit verd. HCl oder aus IV u. CS₂ in 8%lg. NaOH (3 Tage schütteln) u. Fällen der gelben Lsg. mit verd. HCl; aus wss. Methanol Kristalle. — 5-Imino-3.4-dimethyl-4-äthylthiazolidinthion-(2), C₉H₁₂N₂S₂, F. 117°, gelbe Kristalle; 40% Acetylverb., C₉H₁₄ON₂S₂, F. 112°. Isomeres 5-Imino-3.4-dimethyl-4-äthylthiazolidinthion-(2), C₉H₁₂N₂S₂, F. 85°, aus Vorst. oder der Acetylverb. mit wss.-alkoh. NaOH, aus wss. Methanol farblose Kristalle. — 3.4-Dimethyl-4-äthylthiazolidon-(5)-thion-(2) (III; R = CH₃, R' = C₂H₅), F. 76°, durch Verseifen des isomeren II (R = CH₃, R' = C₂H₅). — 5-Imino-4.4-cyclopentamethylen-3-methylthiazolidinthion-(2), C₉H₁₄N₂S₂, F. 125°; 30%. — 4.4-Cyclopentamethylen-3-methylthiazolidon-(5)-thion-(2), C₉H₁₃ONS₂, F. 85°. — 5-Imino-4.4-[3'-methylcyclopentamethylen]-3-methylthiazolidinthion-(2), C₁₀H₁₆N₂S₂, F. 146–147°; 30%. — 4.4-[3'-Methylcyclopentamethylen]-3-methylthiazolidon-(5)-thion-(2), C₁₀H₁₅ONS₂, F. 110°. — 1.5.5-Trimethyl-2.4-dithiohydantoin, C₆H₁₀N₂S₂, F. 146–147°, aus 1.5.5-Trimethylhydantoin mit P₂S₅ u. S in sd. Xylol, aus der geklärten Lsg. als Nd. beim Abkühlen; aus wss. Methanol gelbe Tafeln. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1619–22. Okt. Manchester, Imp. Chem. Ind., Ltd. Res. Labors., Hexagon House.) GOLD. 3142

J. Reilly, J. P. Teegan und M. F. Carey, Die Diazoreaktion im Tetrazolring. 5-Aminotetrazol (V) läßt sich in n. Weise diazotieren u. kuppeln; wird statt Mineralsäure jedoch Essigsäure bei der Diazotierung verwendet, entsteht 1.3-Di-(tetrazol-(5))-triazen (I). Vff. zeigen, daß das von NORRIS-SHREVE u. a. (Ing. Engng. Chem. 36, [1944.] 426) aus dem aliphat. Diazoniumhydroxyd HN:C(NH₂)·NH·NH·N:N·C(:NH)·NH·N:NOH (VI) (vgl. HOFMANN u. ROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, [1910.] 682) mit β -Naphthol (III) erhaltene Kupplungsprod., dem die Konst. II zuerteilt wird, ident. ist mit dem Kupplungsprod. von I u. III u. die Konst. eines 1.2.3.4-Tetrazol-5-azo- β -naphthols (IV) besitzt. IV wird auch aus V durch Diazotieren u. Kuppeln mit III gebildet. Die Kupplung von I mit III führt zunächst zu V u. 5-Tetrazoldiazoniumhydroxyd (VII), während die Kupplung von VI durch Spaltung an der —NH—:—N:N— Bindung in Aminoguanidin u. einen Rest eingeleitet wird, welcher zu VII cyclisiert. Die Konst. von IV wurde durch reduktive Spaltung in α -Amino- β -naphthol u. V sichergestellt.



Versuche: 1.2.3.4-Tetrazol-5-azo- β -naphthol (IV). $C_{11}H_8ON_6$, aus β -Naphthol (III) in W. bei 80° durch Zugabe des Di-Na-Salzes von 1.3-Di-[tetrazolyl-(5)]-triazen (I), Beseitigung des überschüssigen III u. Fällen mit konz. HCl; orangefarben, F. 165° (Toluol); unlösl. in kaltem W., besser lösl. in heißem, unlösl. in Bzl., Ae., Chlf.; lösl. in Alkali u. Pyridin mit roter Farbe. — Aus dem I-Dinatriumsalz lassen sich in W. bei 80° 2 Atome N (frei von Cyan) pro Mol. in monomol. Rk. abspalten; aus der erhaltenen Lsg. wurde mit Ae. 5-Oxytetrazol, F. 254°, ausgeschüttelt; die wss. Lsg. hinterließ beim Eindampfen 5-Aminotetrazol (V), F. 203° (A.). — Die reduktive Aufspaltung von IV mit wss. N-Hyposulfit bei 100° führte nach Ansäuern mit konz. HCl zu α -Amino- β -naphthol-Hydrochlorid; das Filtrat lieferte nach Rk. mit $CuSO_4$ u. etwas CH_3COONa das V-Cu-Salz. Die Red. mit Sn + HCl zeigte dasselbe Ergebnis. — V, durch Diazotierung von Aminoguanidinnitrat in Ggw. von Mineralsäure über Guanylazid, das mit CH_3COONa -Lsg. gekocht wird. Die Diazotierung der V-Lsg. wurde mit N_2O_3 in Chlf. durchgeführt; aus der wss. Lsg. wurde nach Addition von wenig verd. HCl mit III das Kupplungsprod. IV erhalten. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24. [N. S.] 349—53. Sept. 1948. Cork, Univ. Coll., Chem. Dep.)

NITZSCHKE 3184

Ahmed Mustafa, *Die Chemie der Spiropyrane*. Übersicht über die Darst. von Spiropyranen, die sich von aliph. Ketonen, von 9-Methyl- u. 9-Äthylxanthyliumsalzen u. von substituierten Chromonen ableiten, über die Darst. von Isoisopyranen, über die chem. Eig. u. die Farbreaktionen. 21 Literaturstellen. In Tabellen werden die Spiropyrane, ihre Farbe in der Schmelze u. in inerten Lösungsmitteln angegeben. (Chem. Reviews 43. 509—23. Dez. 1948. Cairo, Univ. Fouad I, Fac. of Sci. Dep. of Chem.)

NITZSCHKE 3211

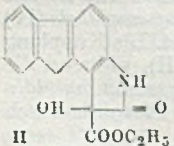
M. Pailer und L. Bilek, *Studien über den Hofmannschen Abbau quartärer Ammoniumverbindungen*. Ident. mit der C. 1949. II. 978 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 135—41. 1948. Wien, Univ., II. Chem. Lab.) HERR 3231

E. T. Borrows und D. O. Holland, *Die Chemie der Pyrrocoline und der Oktahydropyrrocoline*. Übersicht über Synthesen, Eig., Alkyl-, Halogen-, Acyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azoderiv. u. Carbonsäuren des Pyrrocolins, über seine Red., Oxydation, seinen Abbau u. die verschied. Reduktionsprodukte. — 89 Literaturhinweise. (Chem. Reviews 42. 611—43. Juni 1948. Middlesex, England, Glaxo Labors. Ltd., Res. Div.) NITZSCHKE 3231

W. J. P. Neish, *Die Chemie des 2-Aminofluorens*. 1. Mitt. *Reaktion von 2-Aminofluoren mit Brenztraubensäure*. Zur Unters. der im tier. Körper möglichen Rkk. von Brenztraubensäure (entstanden beim Abbau der Kohlenhydrate) mit cycl. Aminen unter bes. Berücksichtigung der hierbei vielleicht entstehenden krebserregenden Verb. kondensiert Vf. 2-Aminofluoren mit Brenztraubensäure u. erhält 6-Methylfluoreno-[2'.1':2.3]-pyridincarbonensäure-(4), die durch Pyrolyse über Na_2O decarboxyliert wird. In eingehender Diskussion vergleicht er die Struktur dieser Verb. mit denen der bisher bekannten krebssakt. Mittel.

Versuche: 6-Methylfluoreno-[2'.1':2.3]-pyridincarbonensäure-(4), $C_{18}H_{13}O_2N$, gelbe Kristalle aus Nitrobenzol, F. 353—354° (Zers.; ab 300° verfärbend), durch langsames Zufügen von 3 g 2-Aminofluoren in heißem A. zu 6 cm³ 50%ig. Brenztraubensäure in der Hitze u. 5std. Rückflußkochen auf dem Wasserbad; 1,5 g (Ausbeute); kann auch durch mehrtägige Rk. in Ae. bei Zimmertemp. dargestellt werden; zeigt in alkal. Lsg. blaue Fluorescenz. — 6-Methylfluoreno-[2'.1':2.3]-pyridin, $C_{17}H_{13}N$, Nadeln aus wss. A., F. 151 bis 152°, durch Erhitzen von 0,5 g vorst. Verb. mit Na_2O u. Reinigen des überdest. Öles mit Kohle; 0,125 g; fluoresciert in saurer Lsg. im UV-Licht blau. (Receuil Trav. chim. Pays-Bas 67. 349-56. Juni 1948. Sheffield, Univ., Dep. of Pathology.) LEHWALD 3231

W. J. P. Neish, *Die Chemie des 2-Aminofluorens*. 2. Mitt. *Die Reaktion mit Dioxymalonestern*. Um festzustellen, inwieweit krebserregende Aminoaromaten durch Kondensation mit Dioxymalonestern (I) Verb. bilden, die auf Grund ihrer isatinähnlichen Struktur als Dehydrasen u. Decarboxylasen in vitro wirksam sind, kondensiert Vf. 2-Aminofluoren mit I u. erhält II, wobei allerdings noch ungewiß bleibt, ob der Ringschluß in 1- oder 3-Stellung des Fluorens erfolgt.



Versuche: Fluorendioxindolcarbonensäureäthylester (II); Indeno-[2'.3':4.5]-dioxindol-3-carbonsäureäthylester. der Referent, $C_{18}H_{15}O_4N$. Kristalle aus Eisessig, F. 247—249° (Zers.; bei 216° verfärbend), durch $\frac{1}{2}$ std. Rückflußkochen von 2-Aminofluoren u. I in

Eisessig; löst sich in großer Verdünnung in konz. H₂SO₄ orangefarben, nach kurzem Stehen in blau umschlagend. — *Indeno*-[2.3':4.5]-*isatin*, C₁₅H₉O₂N, Zers. bei 260° (nach Verfarbung bei 240°), durch Erwärmen vorst. Verb. in starker Sodalsg. auf dem Wasserbad, Einleiten von Luft u. Abfiltrieren des nach Ansäuern erhaltenen roten Nd.; löst sich in Sodalsg. gelb u. in konz. H₂SO₄ braun, beim Erwärmen in purpurrot umschlagend. — *Oxim*, C₁₅H₁₀O₂N₂, orangegelbes Pulver aus A., F. > 320° (bei 246° verfarbend); löst sich in großer Verdünnung in konz. H₂SO₄ purpurrot ohne Farbumschlag beim Erwärmen. (Reueuil Trav. chim. Pays-Bas 67. 357—60. Juni 1948.) LEHWALD. 3231

Ju. K. Jurjew und K. Ju. Nowitzki, *Die Reaktion von Äthylenoxyd mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumoxyd*. Beim Überleiten von Äthylenoxyd (I) mit H₂S über Al₂O₃ bei 200° werden *Thioxan* (II) u. *Dithian* (III) gebildet, wobei die Rk. zweifellos über *Thiodiäthylenglykol* verläuft. Außerdem entstehen *Acetaldehyd* (IV), *Acetaldehydiäthylenacetal* (V), u. *Lioxan* (VI). In Abwesenheit von H₂S liefert I, bei 200° über Al₂O₃ geleitet, IV, VI u. Äthylalkohol (offenbar durch Disproportionierung von IV in A. u. Essigsäure). — Bei der Rk. von I mit H₂S in Ggw. von Al₂O₃ werden aus 160 g I durch Fraktionierung des Reaktionsprod. erhalten: 4,8 g IV, 11,8 g V, 10,6 g VI, 8,2 g II u. 7,6 g III. Bei der Katalysierung von I durch Al₂O₃ bei 200° wurden aus 152 g I 10,3 g IV, ca. 2,8 g A. u. 10,4 g VI erhalten. (Доклады Академии Наук СССР [Bor. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 285—88. 21/11. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ., Zelinsky-Labor. für organ. Chemie.) R. KNÜBLOCH. 3262

Kingsley Baker, *4-Aminocinnoline*. 1/2std. Kochen von 1 g 4-Oxycinnolin (I) mit POCl₃, Vakuumdest., Gießen des Rückstandes auf Eis, Zugeben von NaHCO₃ u. Ausäthern führt zu 0,92 g rohem 4-Chlorcinnolin, F. ca. 60°. Die Verb. liefert nach 8std. Erhitzen mit alkoh. NH₃ (bei -8° gesätt.) u. wenig Cu-Acetat auf 170°, Eindampfen, Ausziehen mit n CH₃COOH u. Behandeln der sauren Lsg. mit überschüssigem NaOH 39% (bezogen auf I) 4-Aminocinnolin, C₈H₇N₃, schwach cremefarbenes Mikrokr. Pulver aus W., F. 209,5—210,5°; unlösl. in Ac., Bzn., Bzl., wenig lösl. in sd.C₆H₅Cl ohne Fluoreszenz. Die Verb. kann im Gegensatz zu Cinnolin ohne NH₃-Abspaltung mit 2,5 n NaOH gekocht werden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1713. Okt. Sydney, Univ.) NIETZSCHKE. 3272

Wyman R. Vaughan, *Die Chemie der Phthalazine*. Überblick über die wesentlichen bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Phthalazine, Phthalazone u. Phthalhydrazide, ihre Darst., Eigg. u. Reaktionen. — 200 Literaturangaben. (Chem. Reviews 43. 447—508. Dez. 1948. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of Chem.) LEHWALD. 3272

P. F. Hu, *Die Synthese einiger Arylpyrimidylsulfone*. Zur Unters. auf chemotherapeut. Wrkg. stellt Vf. *Arylpyrimidylsulfone* dar. α-Chloracetessigestere (I) oder Chloracetylaceton (II) werden mit dem Na-Salz (III) von p-Nitrothiophenol zu [p-Nitrophenyl]-[carbäthoxyacetonyl]-sulfid bzw. [p-Nitrophenyl]-[acetylacetonyl]-sulfid umgesetzt, die dann mit Guanidin kondensiert werden. Die entstehenden Sulfide werden zu Sulfonen oxidiert. — Es gelang nicht, *Dipyrimidylsulfone* auf entsprechendem Wege zu gewinnen, denn weder I noch II reagieren mit Na-Sulfid in befriedigender Ausbeute; II bildet dabei vorwiegend Disulfid.

Versuche: α-Chloracetessigsäureäthylester (I), Kp₂₀ 102°, aus gleichmol. Mengen Acetessigsäureäthylester u. Sulfurylchlorid unter HCl- u. SO₂-Entw. u. Aufnehmen in Ae.; [Ausbeute 78%]. — [p-Nitrophenyl]-[carbäthoxyacetonyl]-sulfid, O₂N·C₆H₄·S·CH(COCH₃)(COOC₂H₅), C₁₂H₁₃O₅NS, F. 108—109° (absol. A.), durch 2std. Kochen von I mit p-Nitrothiophenol-Na (III) in A.; gelbliche Nadeln; [56%]. — Daraus 5-[p-Nitrophenylmercapto]-2-amino-4-oxyl-6-methylpyrimidin, C₁₁H₁₀O₂N₄S, F. 234°, durch 1std. Kochen mit Guanidinnitrat (IV) in C₂H₅ONa-Lsg.; aus W. gelbliche Nadeln; [51%]. — 5-[p-Nitrophenylsulfonyl]-2-amino-4-oxyl-6-methylpyrimidin, C₁₁H₁₀O₆N₄S, F. 252°, durch Erhitzen von 1 g vorst. Verb. in Eisessig auf dem Dampfbad, 1/2std. Zugabe von 30%ig. H₂O₂, Neutralisation mit NaOH u. Kochen; aus A. gelbe Prismen; [0,5 g]. — *Chloracetylaceton* (II), CH₃COCHClCOCH₃, Kp₂₀ 64°, aus Acetylaceton u. SO₂Cl₂ durch langsames Erwärmen nach Beendigung der Gasentw. u. Aufnehmen in Ae.; [63%]. — [p-Nitrophenyl]-[acetylacetonyl]-sulfid, O₂N·C₆H₄·S·CH(COCH₃)₂, C₁₁H₁₁O₄NS, F. 130—131° (absol. A.), aus II u. III durch 2std. Kochen in A.; [58%]. — Aus vorst. Verb. u. IV entsteht durch 2std. Kochen in absol. A. + Na 5-[p-Nitrophenylmercapto]-2-amino-4,6-dimethylpyrimidin, C₁₂H₁₂O₂N₄S, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 196°; [40%]. — Daraus durch Oxydation in Eisessig mit Perhydrolyt wie oben 5-[p-Nitrophenylsulfonyl]-2-amino-4,6-dimethylpyrimidin, C₁₂H₁₂O₆N₄S, gelbliche Prismen aus verd. A., F. 268°; [45%]. — *Bis*-[carbäthoxyacetonyl]-sulfid, C₁₂H₁₄O₆S, Kp₂₅ 120°, aus I in absol. A. u. Na₂S in W. durch 2std. Kochen nach Beendigung der Haupt-Rk., Abdest. des A., Zugabe von W. u. Ausäthern; [11,5%]. — Aus vorst. Verb. konnte nach 2std. Kochen mit IV in absol. A. + Na, Neutralisieren mit verd. Essigsäure u. Eindampfen kein *Bis*-[2-amino-4-oxyl-6-methylpyrimidyl]-sulfid erhalten werden; aus dem roten, harzigen Rückstand ließ sich mit A.-Bzl. nichts extra-

hieren. — Nach Rk. von II in absol. A. mit Na₂S in W., 2std. Kochen nach Ende der Haupt-Rk., Abdest. des A., Zugabe von W. u. Ausäthern wurde bei der Dest. neben unverändertem II nur eine Substanz erhalten mit dem Kp.₃₀ 130°, die sich als *Bis*-[acetylacetonyl]-disulfid, C₁₀H₁₄O₃S₂, erwies; aus Bzn. Prismen, F. 86°; [15%]. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A 5. 260—66. Okt. 1948. Dep. of Agricultural Chem.)

NITZSCHKE. 3272

W. M. Rodionow und W. K. Sworykina, *Synthesen in der Pyrimidinreihe. N-Benzoyl-β-aminopelargonsäureamid* (I) entsteht in n. Rk. beim Behandeln der entsprechenden Säure mit SOCl₂ bei 40° u. nachfolgender Einw. von NH₃; wird aber bei dieser Reaktionsfolge überschüssiges SOCl₂ bei 75–85° angewendet, so bildet sich *2-Phenyl-4-hexyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin* (II) nach dem Schema: C₆H₅ · CH(CH₂ · CO₂H) · NH · CO · C₆H₅ + SOCl₂ C₆H₅ · CH(CH₂ · COCl) · N : CCl · C₆H₅ + NH₃ C₆H₅ · CH(CH₂ · CO · NH₂) · N : CCl · C₆H₅ — HCl II. Von den bei der Bldg. von II anzunehmenden Zwischenprodd.

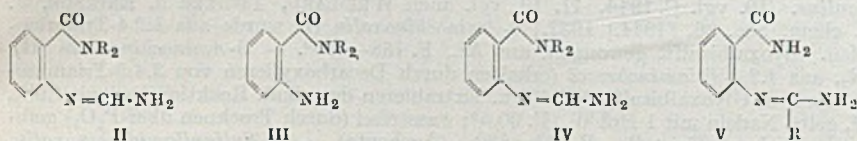
ist keines in reinem Zustand isoliert worden. Das zunächst entstehende ist ein Öl, das bei der Dest. im Vakuum hauptsächlich α.β-*Nonylsäurechlorid*, als α.β-*Nonylsäureamid* nachgewiesen, gibt. Diese Synth. von Pyrimidinderivv. gelingt auch mit den N-Benzoylderivv. von β-Aminobuttersäure, β-Aminovaleriansäure u. β-Phenyl-β-aminopropionsäure, während die N-Carbäthoxy- u. N-Acetylderivv. von β-Phenyl-β-aminopropionsäure u. β-Aminopelargonsäure nur die entsprechenden Amide liefern. Um N-Acetyl-β-aminopelargonsäureamid (III) in *2-Methyl-4-hexyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin* (IV) überzuführen, wird mit (CH₃ · CO)₂O gekocht. Das gleiche Pyrimidinderiv. entsteht beim Kochen von I mit (CH₃ · CO)₂O unter Austausch von Benzoyl durch Acetyl, während beim Kochen mit Benzoylchlorid in n. Rk. II gebildet wird. Nebenher wurde festgestellt, daß die soeben erwähnte Umacylierung durch Behandeln von Benzanilid u. Phenylacetanilid mit (CH₃ · CO)₂O fast quantitativ unter Blg. von Acetanilid u. Benzoesäure bzw. Phenyllessigsäure verläuft. Etwas abweichend davon gibt N-Carbäthoxy-β-aminopelargonsäureamid (V) mit (CH₃ · CO)₂O *1-Acetyl-2-äthoxy-4-hexyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin* (VI), welches bei alkal. Verseifung β-Aminopelargonsäure u. β-Aminononanoilcarbaminsäure (VII) liefert.

Versuche: *N-Benzoyl-β-aminopelargonsäureamid* (I), aus A. Nadeln, F. 186°. — *2-Phenyl-4-hexyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin* (II), F. 74–75°; man erhitzt 1 g I mit 5 cm³ Benzoylchlorid 3 Std. u. entfernt das überschüssige Chlorid mit KOH. Beim Stehen Kristalle; aus wss. A. Nadeln; 75% (Ausbeute). — *N-Acetyl-β-aminopelargonsäureamid* (III), C₁₁H₂₂O₂N₂; aus A. Nadeln, F. 176°. — *2-Methyl-4-hexyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin* (IV), C₁₁H₂₀ON₂; analog II aus 5 g I (oder 1,7 g III) u. 40 (30) cm³ (CH₃CO)₂O; aus Ae. + PAe. Nadeln, F. 88°; 75 bzw. 90,9%; bei der Verseifung mit NaOH wird *N-Acetyl-β-aminopelargonsäure* erhalten. — *N-Carbäthoxy-β-aminopelargonsäureamid* (V), aus CH₃OH Nadeln, F. 158°. — *1-Acetyl-2-äthoxy-4-hexyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin* (VI), C₁₄H₂₄O₃N₂, Öl, Kp. 174–176°; D₄¹⁵ 0,9834; n_D¹⁸ 1,4550; 40%. — β-Aminononanoilcarbaminsäure (VII), C₁₀H₂₀O₃N₂, aus W. Kristalle, F. 128°, unlös. in Ä. u. Benzol. — *N-Acetyl-β-aminopelargonsäure*, C₁₁H₂₁O₃N, aus wss. A. Kristalle, F. 101–102°. — *N-Benzoyl-β-phenyl-β-aminopropionsäureamid*, aus A. Nadeln, F. 240°. — *N-Acetyl-β-phenyl-β-aminopropionsäureamid*, aus A. Nadeln, F. 225°. — *N-Carbäthoxy-β-phenyl-β-aminopropionsäureamid*, aus A. Nadeln, F. 193°. — *N-Benzoyl-β-aminobuttersäureamid*, aus Bzl. Nadeln, F. 204–205,5°. — *4-Methyl-2-phenyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin*, aus Bzl. Nadeln, F. 120–120,5°; 70,6%. — *2.4-Diphenyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydropyrimidin*, aus A. Nadeln, F. 135°; 60%. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 330–40. Mai/Juni. Chem.-Technol. Mendelejew-Inst.)

R. KNOBLOCH. 3272

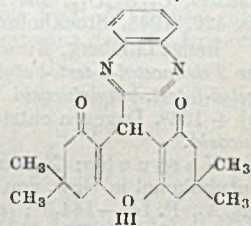
Nelson J. Leonard, William V. Ruyle und Loren C. Bannister, *Reaktionen von 4-Chinazolon*. 3. Mitt. *Reaktion mit sekundären Aminen*. (2. vgl. C. 1946. I. 48.) Aus den bei der Umsetzung von 4-Chinazolon (I) mit sek. Aminen erhaltenen Reaktionsprodd. ergibt sich, daß zunächst Ringöffnung zwischen der 3- u. 4-Stellung eintritt, u. daß das 3-N-Atom von I als NH₃ abgespalten wird. Als Zwischenprod. ist die Bldg. von II zu erwarten, das dann bei Hydrolyse III liefert. III (R₂ = —CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · CH₂—) wurde aus I u. Morpholin in Ggw. von W. erhalten. Mit feuchtem Piperidin entstand analog III [R₂ = —(CH₂)₅—]. Unter wasserfreien Bedingungen liefert I mit Piperidin eine Verb. der vermutlichen Konst. IV [R₂ = —(CH₂)₅—], die durch Kochen mit 20%iger HCl oder 10%iger wss.-alkoh. NaOH nicht verändert wird, durch Kochen mit 60%iger H₂SO₄ in Piperidin (2 Mol) u. Anthranilsäure gespalten wird u. mit Essigsäureanhydrid N-[2-Acetylamino-benzoyl]-piperidin liefert. Eine Verb. II konnte aus den Reaktionsprodd. der Einw. sek. Amine auf I nicht isoliert werden, doch sind ähnliche Amidine bereits von

anderen Autoren (vgl. HOLLIES u. WAGNER, J. org. Chemistry 9. [1944.] 31) als Zwischenprodukte bei der Synth. 2-substituierter 4-Chinazolone angesehen worden, wie z. B. das Amidin V bei der Synth. von 2-Alkyl-4-chinazolonen aus Anilranilamidhydrochlorid u. Alkylecyaniden. — *N*-[2-Nitrobenzoyl]-morpholin, C₁₁H₁₂O₄N₂; durch Eintropfen von



2-Nitrobenzoylchlorid zu Morpholin in verd. wss. NaOH; Prismen, F. 122—122,5°. — *N*-[2-Aminobenzoyl]-piperidin, C₁₂H₁₆ON₂; 1. durch katalyt. Hydrierung von *N*-[2-Nitrobenzoyl]-piperidin (Darst. analog vorst. Verb.) in A. in Ggw. von Pt-Oxyd bei 25° u. 3—4 at; 2. durch Erhitzen unter Rückfluß von I mit feuchtem Piperidin (42 Std.); aus Hexan Nadeln, F. 77,5—79°. *Acetylderiv.*, C₁₄H₁₈O₂N₂, aus PAe. Prismen, F. 132—132,5°. — *N*-[2-Aminobenzoyl]-morpholin, C₁₁H₁₄O₂N₂; 1. durch katalyt. Hydrierung von *N*-[2-Nitrobenzoyl]-morpholin; 2. durch Erhitzen unter Rückfluß von I mit feuchtem Morpholin (44 Std.); aus Bzl.-Hexan Nadeln, F. 74—75°. *Acetylderiv.*, C₁₃H₁₆O₃N₂, aus PAe. längliche Prismen, F. 133—135°. — *N*-[*o*-Piperidyl-(1)-formiminobenzoyl]-piperidin (? IV), C₁₈H₂₅ON₂; durch Erhitzen von I mit Piperidin unter Ausschluß von W. 48 Std. unter Rückfluß; aus Bzl.-PAe. hexagonale Prismen, F. 91,5—93°. — Der Vgl. der Infrarotabsorptionsspektren der Piperidinverb. III u. IV spricht für die Richtigkeit der angenommenen Konst. IV. (J. org. Chemistry 13. 617—21. Sept. 1948. Urbana, Illinois, Univ., The Notes Chemical Labor.) CORTE. 3272

Anders Kjaer, *Chinoxalin-2-aldehyd und einige Derivate*. Die von BORSCHÉ u. DOELLER (C. 1939. I. 2198) für die Darst. von *Chinoxalin-2-aldehyd* (I) durch SeO₂-Oxydation von 2-Methylchinoxalin in sd. Xylol angegebene Ausbeute von 25% konnte nicht erreicht werden; 60% erhielt Vf. jedoch, wenn die Oxydation in wss. Dioxan bei 70—85° durchgeführt wurde. — Verschied. Derivv. von I werden dargestellt. Die von OHLE (C. 1943. II. 901) vertretene Ansicht, daß I wie 3-Oxychinoxalin-2-aldehyd (II) ein Aldazinhydrat liefert, konnte nicht bestätigt werden, vielmehr wurde das n. gelbe Azin erhalten, das bei Behandlung mit alkoh. KOH allerdings rot wird, wobei vielleicht die tautomere Azostruktur ausgebildet wird. — Während II mit Methon zunächst ein n. Deriv. gibt, das leicht in das Anhydrid übergeführt werden kann, hat Vf. aus I u. Methon stets nur das Anhydrid (III) erhalten können. — Die mit verschied. Aminoverbb. erhaltenen SCHIFFSchen Basen konnten an der Azomethingruppe nicht red. werden.



Versuche (Die „Makro-FF.“ wurden im Elektroblock bestimmt u. sind unkorrt.): *Chinoxalin-2-aldehyd* (I), aus 9,4 g 2-Methylchinoxalin in Dioxan durch 4std. Oxydation mit 7,3 g SeO₂ + W. bei 70—85°, Beseitigung des Dioxans aus dem Filtrat im Vakuum, Dampfdest., Aussalzen des Destillats u. Extrahieren mit Ae.; Rohausbeute 6,2 g; aus n-Hexan 5 g gelbe Nadeln, nach Vakuumsublimation große blaßgelbe Prismen, F. 110°. — *I-Hydrazon*, C₆H₈N₃, mit Hydrazinhydrat in wss. A.; aus W. lange, blaßgelbe Nadeln, F. 151° unter dem Mikroskop, Makro-F. 156° (Gasentw.); Ausbeute 79%. — *Chinoxalin-2-aldazin*, C₁₈H₁₂N₆, aus vorst. Verb. u. I in A.; aus viel Amylacetat lange gelbe Nadeln, F. (Mikroskop) 265°, Makro-F. 270° (Zers.); 82%; leicht lösl. in A., wenig in heißem Ae. u. Bzl.; Kochen mit alkoh. KOH ruft eine rötlichbraune Farbe hervor, die mit Säuren wieder in gelb umschlägt. — *I-2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₅H₁₀O₄N₆, dargestellt in A. + 2n HCl; aus sd. Toluol intensiv gelborange Prismen, F. (Mikroskop) 234—235°, Makro-F. 241° (Zers.); 95%. — *I-Anil*, C₁₅H₁₁N₃, aus den Komponenten in A.; aus A. gelbbraunliche, flache Prismen, F. (Mikroskop) 130°, Makro-F. 133°; 77%. — *3,3,6,6-Tetramethyl-9-[chinoxalyl-(2)]-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydroxanthendion-(1,8)* (III), C₂₅H₂₆O₂N₂, aus Methon u. I in wss. A. durch Kochen u. Zugabe von wenig Piperidin; aus 70%ig. A. Prismen, die zwischen 190 u. 225° zu rechteckigen Platten sublimieren; F. 231°. — *N*-[*Chinoxalyl*-(2)-methylen]-*p*-aminobenzoesäure, C₁₆H₁₁O₂N₃, aus 500 mg I u. 435 mg *p*-Aminobenzoesäure in A. durch 1std. Kochen; 812 mg zitronengelbe Stäbe; aus Dioxan gelbe Prismen, die bei 180° zu feinen Nadeln sublimieren; Makro-F. 285° (Zers.). *Äthylester*, C₁₈H₁₅O₂N₃, ebenso aus *p*-Aminobenzoesäureäthylester; aus n-Hexan gelbe Nadelbüschel, F. 139°; 40%. — *N*⁴-[*Chinoxalyl*-(2)-methylen]-aminobenzamid, C₁₆H₁₂ON₄, aus *p*-Aminobenzamid u. I in A.; 85% zitronengelbe Kristalle, aus Dioxan rechteckige Platten, Makro-

F. 245—252° (Zers.). — *N*⁴-[Chinoxalyl-(2)-methylen]-sulfanilamid, C₁₅H₁₂O₂N₄S, ebenso aus Sulfanilamid; blaßgelbe Prismen aus A., Makro-F. 227° (Zers.). (Acta chem. scand. 2. 455—60. 1948. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) [NITZSCHKE. 3272]

Kai Arne Jensen, *Sulfanilderivate heterocyclischer Amine*. 11. Mitt. *Derivate des Chinoxalins*. (10. vgl. C. 1944. II. 19, vgl. auch WEIJLARD, TISHLER u. ERIKSON, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 1957.) 6-Aminochinoxalin (I) wurde aus 1.2.4-Triaminobenzol u. Glyoxalbisulfid gewonnen, aus Ac., F. 158—159°. — 5-Aminochinoxalin (II), C₈H₆N₂, aus 1.2.3-Triaminobenzol (erhalten durch Decarboxylieren von 3.4.5-Triaminobenzoensäure) u. Glyoxalbisulfid bei 50° u. Extrahieren der alkal. Reaktionslsg. mit Chlf., aus W. gelbe Nadeln mit 1 Mol W., F. 90,5°; wasserfrei (durch Trocknen über P₂O₅) gelb-orange hygroskop. Kristalle, F. 91°; 55% (Ausbeute). — 6-Sulfanilamidochinoxalin, C₁₄H₁₂O₂N₄S, aus I mit Acetylsulfanilylchlorid in sd. Pyridin, Fälln mit W. u. Umfällen über das Hydrochlorid, aus 10—20%ig. A. gelbe Nadeln (mit 1/2 Mol W.). F. 231,5 bis 232°; 30%. — 5-Sulfanilamidochinoxalin, C₁₄H₁₂O₂N₄S, analog, aus W. kristallwasserfreie hellgelbe Tafeln, F. 168,5—169,5°. — Die bakteriostat. Wirksamkeit gegen Pneumokokken entspricht der von Sulfathiazol. (Acta chem. scand. 2. 91—93. 1948. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) GOLD. 3272

Bengt Lindberg, *Einwirkung starker Säuren auf acetylierte Glykoside*. 1. Mitt. *Umwandlung einiger aliphatischer Tetraacetyl-β-glucoside in die α-Form*. Tetraacetyl-β-methyl-, -äthyl-, -isopropyl-, -allyl- u. -benzylglucosid wurden mit BF₃ in absol. Chlf. in die entsprechenden α-Glucoside überführt. Die gleichen α-Glucoside entstanden auch bei der Einw. von TiCl₄.

Versuche: Tetraacetyl-α-methylglucosid. Die Lsg. von 1 g Tetraacetyl-β-methylglucosid in absol. Chlf. wird bei 20° mit BF₃ gesättigt, nach 24 Std. mit Bicarbonatlsg. geschüttelt u. die Chlorformschicht nach dem Waschen u. Trocknen im Vakuum eingengt, aus A., F. 100—101°; [α]_D²⁰ + 130° (c = 2, Chlf.). Die gleiche Substanz wurde auch bei entsprechender Umsetzung in Ggw. von TiCl₄ erhalten. — Tetraacetyl-α-äthylglucosid, wie vorst., aber bereits nach 4std. Stehen, F. 60,5—61,5°; [α]_D²⁰ + 128°. — Tetraacetyl-α-isopropylglucosid, C₁₇H₂₆O₁₀, aus A., F. 85,5—86,5°; [α]_D²⁰ + 142°. — Tetraacetyl-α-allylglucosid, C₁₇H₂₆O₁₀, aus A., F. 51—52°; [α]_D²⁰ + 130°. — Tetraacetyl-α-benzylglucosid, C₂₁H₂₆O₁₀, aus A., F. 108,5—109,5°; [α]_D²⁰ + 140°. (Acta chem. scand. 2. 426 bis 429. 1948. Stockholm, TH, Org.-Chem. Inst.) NEZEL. 3400

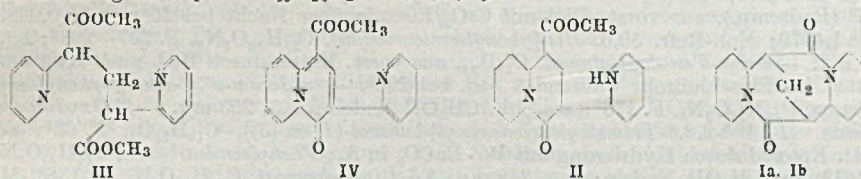
Bengt Lindberg, *Einwirkung starker Säuren auf acetylierte Glykoside*. 2. Mitt. *Synthese des Tetraacetyl-α-tert.-butylglucosids*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von TiCl₄ auf Tetraacetyl-β-tert.-butylglucosid (I) in Chlf. lieferte lediglich Acetochlorglucose, F. 74—75°; [α] + 166°. Dagegen entstand durch Rk. in Ggw. von BF₃ aus I Tetraacetyl-α-tert.-butylglucosid.

Versuche: Tetraacetyl-β-tert.-butylglucosid (I), aus Acetobromglucose u. tert.-Butylalkohol in Ggw. von Hg-Acetat in absol. Bzl. während 15 Min. auf dem Wasserbad, aus A., F. 144—144,5°; [α]_D²⁰ - 11°. — Tetraacetyl-α-tert.-butylglucosid, C₁₅H₂₆O₁₀. Die Lsg. von 3 g I in 75 ml absol. Bzl. wird mit BF₃ gesättigt u. 10 Min. bei 20° aufbewahrt. Die Lsg. wird mit absol. Pyridin neutralisiert, mit Bicarbonatlsg. geschüttelt, die gewaschene Benzollsg. über Na₂SO₄ getrocknet u. ihr Vakuumrückstand in 40 ml Ae. gelöst. Der Ae. wird 5mal mit 100 ml W. extrahiert, wobei nach jeder Extraktion das Ae.-Vol. auf 40 ml ergänzt wird. Anschließend werden 20 ml PAe. hinzugegeben u. wiederum mit 5mal 100 ml W. ausgeschüttelt. Der Vakuumrückstand der getrockneten Ae.-Lsg. wird in A. gelöst u. in W. gegossen, aus CH₃OH u. dann PAe., F. 69—70°; [α]_D²⁰ + 113°. (Acta chem. scand. 2. 534—35. 1948. Stockholm, TH, Organ.-Chem. Inst.) NEZEL. 3400

M. Pailer, *Zur Konstitution des Emetins*. (2. Mitt.) Ident. mit der C. 949. II. 980 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 127 bis 134. 1948. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) HERR. 3500

F. Šorm und B. Keil, *Über die Synthese des Sparteins und Isosparteins*. Bei der Darst. von 2.4-Dipyridyl-(2')-glutarsäuredimethylester (III) aus Pyridyl-(2)-essigsäuremethyl-ester (II) u. CH₂J₂ oder HCHO (vgl. ŠORM u. KELL, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12. [1947.] 655) entsteht als Nebenprod. mit 13 bzw. 25,5% Ausbeute der gelbe 4-Oxo-3-pyridyl-(2')-pyridocolincarbonsäuremethyl-ester-(I) (IV), C₁₆H₁₂O₃N₂, F. 169° (Pikrat, C₁₆H₁₂O₃N₂ · C₆H₅O₂N₃, F. 239° [Zers.]), dessen Konst. durch Synth. aus II u. Orthoameisensäureäthylester + Acetanhydrid bewiesen wird (vgl. CLEMO u. a., C. 1936. II. 2140). III u. IV liefern bei der Hydrierung (PtO₂ in Eisessig) mit nachfolgender Dest. u. chromatograph. Aufteilung der Prodd. Dioxosparteine (Ia), F. 172° (vgl. I. e.), ein stereoisomeres Dioxosparteine (Ib), C₁₅H₂₂O₂N₂, F. 135°, u. 4-Oxo-3-piperidyl-(2')-oktahydropyridocolincarbonsäuremethyl-ester-(I) (II), C₁₆H₂₀O₃N₂, F. 161°. Aus Ia wird durch Elektrod. (in 50%ig. H₂SO₄, Pb-Kathode) ein Dipikrat C₁₅H₂₆N₂ · 2 C₆H₅O₂N₃, F. 222° (Zers.), wahr-

scheinlich das des α -*Isospartein*s (vgl. WINTERFELD u. RAUCH, C. 1934. II. 1129) erhalten. aus Ib analog ein *Dipikrat* C₁₅H₂₆N₂ · 2 C₆H₃O₇N₃, F. 187—189°, u. ein isomeres *Dipikrat*,

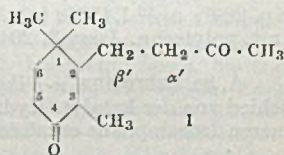


F. 205°; das letztere scheint mit *Sparteindipikrat* ident. zu sein. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 13. 544—56. Okt. 1948. Prag, Techn. Univ., Dep. of Organ. Techn.) BOIT. 3500

Léo Marion und R. H. F. Manske, *Alkaloide von Lycopodium-Arten*. 10. Mitt. *Lycopodium cernuum* L. (9. vgl. C. 1948. I. 909.) Aus 9,1 kg getrocknetem *Lycopodium cernuum* von Hawaii u. Trinidad werden nach der C. 1945. II. 1331 beschriebenen Meth. 1,0 g Rohalkaloide isoliert u. durch fraktionierte Dest. bei 0,3—1,0 Torr aufgeteilt in ~1 mg *Nicotin* (*Dipikrat*, F. 225°), 0,2 g *Cernuin* (*Alkaloid L 32*, C₁₆H₂₆ON₃, F. 106°; *Perchlorat*, C₁₆H₂₆ON₃ · HClO₄ + 1,5 H₂O, F. 110°) sowie eine Spur *Alkaloid L 33* (F. 218°). *Lycopodin* ist abwesend. (FF. korr.) (Canad. J. Res., Sect. B 26. 1—2. Jan. 1948. Ottawa, Nat. Research Labors., Div. of Chem., u. Guelph, Ont., Dominion Rubber Co. Ltd., Res. Labor.) BOIT. 3500

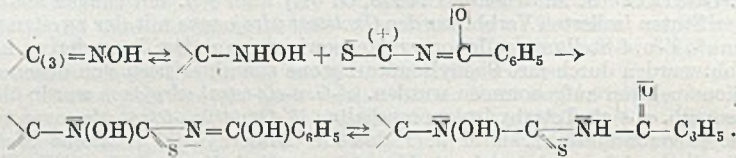
V. Prelog und H. Frick, *Veilchenriechstoffe*. 28. Mitt. *Über einige Oxotetrahydrojonone*. (27. vgl. GÜNTARD u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 51.) Zum Vgl. mit einigen aus dem Harn trächtiger Stuten isolierten Verb. wurden *Oxotetrahydrojonone* mit der zweiten Carbonylgruppe in α' -, β' - u. 4-Stellung des Jonongerüsts sowie einige andere Jononderiv. hergestellt. Die Verb. wurden durch ihre Phenylsemicarbazone charakterisiert, von denen auch UV-Absorptionsspektren aufgenommen wurden. α' -*Oxo-cis-tetrahydrojonon* wurde über die α' -Isonitrosoverb. aus *cis*-Tetrahydrojonon erhalten, β' -*Oxo-trans-tetrahydrojonon* aus *trans*-Dihydrocyclogeraniumsäurechlorid über das mit Dimethyl-Cd erhaltene *Methyl-trans*-[2.2.6-trimethylcyclohexyl]-keton durch Umsetzung mit Acetanhydrid u. BF₃. Zur Herst. von 4-*Oxotetrahydrojonon* (I) wurde α -Jonon-3.4-epoxyd (II) mit PtO₂ in Eisessig unter Aufnahme von 3 Mol H₂ zu einem Gemisch von Diolen hydriert, aus dem ein Isomeres krist. erhalten wurde, das mit CrO₃ in Eisessig zu I oxydiert wurde. Aus I entstand durch Red. nach WOLFF-KISNER *trans*-Tetrahydrojonon. Mit Pd · BaCO₃ in A. wurde von II nur die Doppelbindung hydriert. Das hierbei entstehende Dihydroprod. (III) geht mit alkoh. H₂SO₄ in ein Isomeres über, das keine Carbonyl-Rk. mehr zeigt. Beim α -Jonon- α' -, β' -epoxyd wird unter dem Einfl. von Pd · BaCO₃ dagegen zuerst der Epoxydring hydrolyt. gespalten unter Bldg. eines Gemisches von Oxyketonen, aus dem ein Isomeres krist., das mit alkoh. H₂SO₄ α -Jonon gab.

Versuche (FF. korr.): α' -*Oxo-cis-tetrahydrojonon* {1-[*cis*-2.2.6-Trimethylcyclohexyl]-butandion-(2.3)}. 1 g *cis*-Tetrahydrojonon in 4 ml absol. A. wird nach Zugabe von 4 Tropfen konz. HCl auf 45° erwärmt u. mit 1,1 g n-Butylnitrit versetzt. Nach 2 Std. wird mit Ae. aufgenommen u. der Ae. mit 10%ig. NaOH ausgezogen. Die kalten alkal. Auszüge werden mit konz. HCl angesäuert, die Isonitrosoverb. ausgeäthert u. unter Zugabe von 4 g Oxalsäure mit Wasserdampf destilliert. Das Diketon wird mit Ae. isoliert u. dest.; Kp._{0,1} 100—120° (Badtemp.). *Bis*-[phenylsemicarbazone], C₂₇H₃₆O₂N₆, F. 229°; λ_{\max} 234 u. 304 m μ . — *Methyl*-[*trans*-2.2.6-trimethylcyclohexyl]-keton, C₁₁H₂₀O, Kp.₁₂ 86°; *trans*-Dihydrocyclogeraniumsäure mit SOCl₂ in das *Säurechlorid*, Kp.₁₂ 88—90°, verwandeln, in äther. Lsg. unter Eiskühlung mit Dimethyl-Cd versetzen, nach 1½ std. Rückflußkochen mit Eis/HCl zersetzen. — β' -*Oxo-trans-tetrahydrojonon* {1-[*trans*-2.2.6-Trimethylcyclohexyl]-butandion-(1.3)} C₁₃H₂₂O₂, Kp._{0,01} 88°. In 1,9 g vorst. Verb. in 1,5 g Acetanhydrid wird 1 Std. BF₃ unter Eiskühlung eingeleitet., mit W. zers. u. mit Ae. ausgeschüttelt. *Monophenylsemicarbazone*, C₂₀H₂₃O₂N₃, F. 187—189°, aus CH₃OH Nadeln; λ_{\max} 247 u. 298 m μ . — α -Jonon-3.4-epoxyd (II), *Phenylsemicarbazone*, C₂₀H₂₇O₂N₃, F. 196°; aus CH₃OH Prismen; λ_{\max} 233 u. 277 m μ . — *Dihydro- α -jonon-3.4-epoxyd* (III), Kp._{0,1} 78—91°, aus II durch Hydrierung mit Pd · BaCO₃ in Feinsprit; n_D²² 1,4712. — *Phenylsemicarbazone*, C₂₀H₂₅O₂N₃, F. 167°; λ_{\max} 248 m μ . III gab nach 3tägigem Stehen mit einem Gemisch von 5 ml 20%ig. H₂SO₄ u. 15 ml A. eine Verb. C₁₃H₂₂O₂, Kp.₁₂ 135° (Badtemp.), n_D²² 1,4930, die starke Tetranitromethan-Rk. u. keine Carbonylderiv. gab. Es wird angenommen, daß Ringschluß zum Dihydropyranderiv. eingetreten ist. — 4-*Oxytetrahydrojonon* {1-[4-*Oxy*-2.2.6-trimethylcyclohexyl]-butanol-(3)}, C₁₃H₂₆O₂, F. 129°; aus



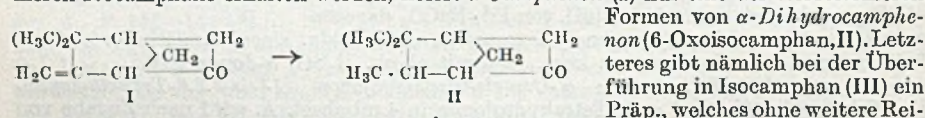
Dihydro- α -jonon-3,4-epoxyd (III) oder II mit PtO₂ in Eisessig; aus Chlf.-PAe. Nadeln. — 4-Oxotetrahydrojonon {1-[4-Oxo-2,2,6-trimethylcyclohexyl]-butanon-(3)} (I), C₁₃H₂₂O₂, Kp._{0,05} 105° (Badtemp.), aus vorst. Diol mit CrO₃/Eisessig über Nacht bei 20°; D₄²³ 0,9983; n_D²³ 1,4779; Mol.-Refr. 59,6. Bis-[phenylsemicarbazol], C₂₇H₃₆O₂N₆, F. 207—208°; λ_{\max} 247 m μ . — *trans*-Tetrahydrojonan, C₁₃H₂₆, aus vorst. Keton durch Red. nach KISHNER-WOLFF im Einschlußrohr während 8 Std. bei 200°. — α -Jonon- α' - β' -epoxydphenylsemicarbazol, C₂₀H₂₇O₂N₃, F. 176°; aus Chlf./CH₃OH Nadeln; λ_{\max} 253 m μ . — β' -Oxydihydro- α -jonon {1-[4^{5,6}-2,2,6-Trimethylcyclohexenyl]-butanol-(1)-on-(3)}, C₁₃H₂₂O₂, F. 63°; aus vorst. Epoxyd durch Hydrierung mit Pd·BaCO₃ in A.; Phenylsemicarbazol, C₂₀H₂₅O₂N₃, F. 161°, aus CH₃OH Nadeln; λ_{\max} 248 m μ ; 3,5-Dinitrobenzoat, C₂₀H₂₄O₄N₂, F. 138°. Mit alkoh. H₂SO₄ gab das vorst. Oxyketon α -Jonon. — α' -Oxydihydro- α -jonon {1-[4^{5,6}-2,2,6-Trimethylcyclohexenyl]-butanol-(2)-on-(3)}, Kp._{0,1} 77—80°, aus den bei der Hydrierung des α -Jonon- α' - β' -epoxyds anfallenden öligen Anteilen durch Hochvakuumdest.; Phenylsemicarbazol, C₂₀H₂₅O₂N₃, F. 171°; λ_{\max} 253 m μ . (Helv. chim. Acta 31. 2135—42. 1/12. 1949. Zürich, TH, Organ.-Chem. Labor.) NEZEL 3600

C. V. Gheorghiu und C. Budeanu, Die Kondensation von Isothiocyanaten mit Oximen. Die optische Inversion eines linksdrehenden Menthonoxims unter Einwirkung von Benzoylisothiocyanat. Die Additionsverb. der Oxime mit Isothiocyanaten lassen sich nicht isolieren. Sie zersetzen sich u. unterliegen Autoxydationen (vgl. GHEORGHIU u. BUDEANU, C. 1943. I. 1659 u. früher). Das Reaktionsprod. von l-Menthonoxim u. Benzoylisothiocyanat, *N*-Oxy-*N*-[*D*-menthen-(3)-yl-(3)]-benzoylthioharnstoff, konnte isoliert werden. Als Reaktionsgang nehmen Vf. eine Isomerisation des Oxims zum Hydroxylamin an, welches dann mit Isothiocyanat zum asymm. Thioharnstoff reagiert.



Versuche: *N*-Oxy-*N*-[*D*-menthen-(3)-yl-(3)]-benzoylthioharnstoff, F. 147° (A.), [α]²⁰ 9,0°, aus 1,69 g l-Menthonoxim ([α]_D²⁰ -16,7°; n_D²⁰ 1,480, dargestellt aus Menthon vom Kp. 209°; n_D²⁰ 1,4504; [α]_D²⁰ +16,5°) u. 1,63 g Benzoylisothiocyanat in Benzol. (Bull. Inst. polytechn. Jassy 3. 204—07. Juli/Dez. 1948. Jassy, Univ., Labor. de Chimie organ.) FAASS 3600

A. Ss. Sabrodina, α -Dihydrocamphenon und einige seiner Umwandlungen. Zum Unterschied von der katalyt. Hydrierung von Camphen, bei der die beiden möglichen stereoisomeren Isocamphane erhalten werden, liefert α -Camphenon (I) nur eine der stereoisomeren



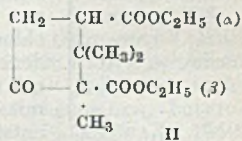
nigung einen höheren F. zeigt als früher erhaltene Präpp., die nur nach wiederholtem Umkristallisieren von dem begleitenden niedriger schm. Isomeren zu trennen waren. Es werden aus II *cis*- u. *trans*-Isocamphocamphersäure [4,4,5-Trimethylcyclopentandicarbonsäure-(1,3)] (IV u. V) hergestellt, die wegen ihrer ster. Einheitlichkeit Interesse haben. Vf. sieht alle früher erhaltenen Präpp. dieser Verb. als Stereoisomerenmische an.

Versuche: α -Camphenon (I), durch Oxydation von α -Nitrocamphen, F. 77—78°. — α -Dihydrocamphenon (II), C₁₀H₁₆O, durch Hydrierung von I in Ggw. von Pd auf Kohle in CH₃OH bei Zimmertemp., F. 109—110°, sehr flüchtig, lösl. in organ. Lösungsm., etwas lösl. in W.; bewegt sich auf einer Wasseroberfläche wie Campher. Semicarbazol, aus CH₃OH, F. 222—223°. Oxim, Schuppen aus verd. A., F. 68—69°. — Isocamphan (III), C₁₀H₁₆, aus dem Semicarbazol von II u. NaOC₂H₅-Lsg. im Rohr bei 170—180°, F. 69,7 bis 70,5°, Kp.₇₅₄ 167—167,5°. — *cis*-Isocamphersäure (IV), C₁₀H₁₆O₄, aus II durch alkal. KMnO₄-Lsg. bei 60—70°, aus W., F. 225—226° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Anhydrid, C₁₀H₁₄O₃, aus IV u. CH₂COCl, aus Bzl. + PAe., F. 168,5—169,5°. — *trans*-Isocamphersäure (V), C₁₀H₁₆O₄, aus IV u. konz. HCl + Eisessig im Rohr bei 180—190°, aus W., F. 189—190°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 275—78. 21/11. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.) R. KNOBLOCH 3600

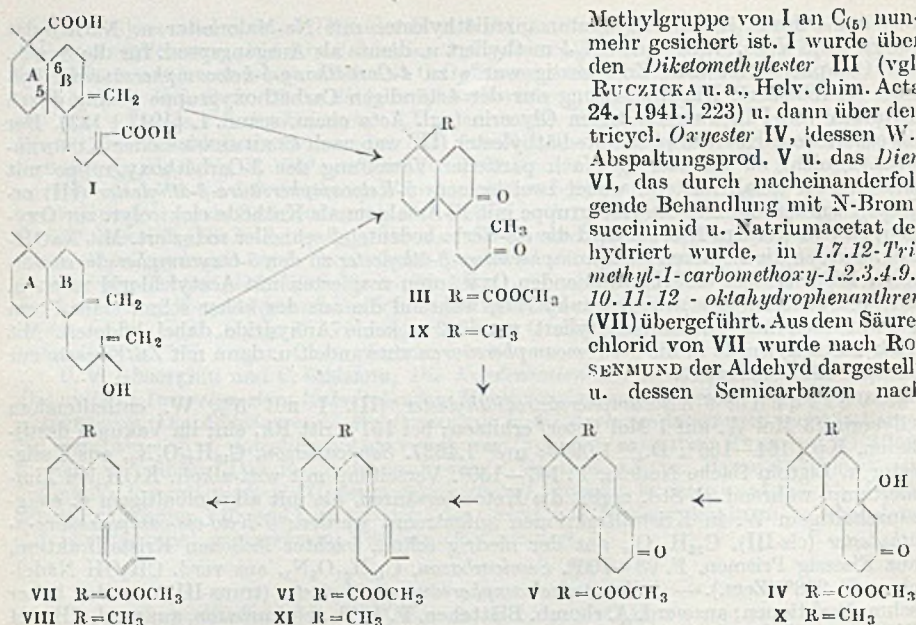
N. J. Toivonen, Salli Niininen (Tommila), Salli Eskola, Sylvi Lång (Loukamo), Elli Turunen und Arne Tuhkanen, Über eine Totalsynthese der Camphersäure bzw. des Camphers. Die bereits von PERKIN, THORPE u. WALKER (J. chem. Soc. [London] 79. [1901.] 729)

aus α,α' -Dibrom- β,β -dimethylglutarsäurediäthylester mit Na-Malonester u. Na-Äthylat dargestellte Verb. wurde mit CH_3J methyliert u. diente als Ausgangsprod. für die Synth. der Camphersäure. Mit $\text{Zn}/\text{Eisessig}$ wurde zu 4-Carbäthoxy-5-ketocamphersäurediäthylester (I) reduziert. Die Abspaltung nur der 4ständigen Carbäthoxygruppe gelang durch Erhitzen von I in wasserhaltigem Glycerin (vgl. Acta chem. scand. 1. [1947.] 133). Der so erhaltene 5-Ketocamphersäurediäthylester (II) war nach CLEMMENSEN oder KISHNER-WOLFF nicht zu reduzieren. Nach partieller Verseifung der 3-Carbäthoxygruppe mit sauren oder alkal. Mitteln, wobei zwei isomere 5-Ketocamphersäure- β -äthylester (III) erhalten wurden, konnte die Ketogruppe mit K-Amalgam als Kathode elektrolyt. zur Oxygruppe red. werden. Hierbei wird die cis-Verb. bedeutend schneller reduziert. Mit NaOH -Lsg. wurden die isomeren 5-Oxycamphersäure- β -äthylester zu den 5-Oxycamphersäuren verseift. Die aus dem cis-III stammenden Oxysäuren reagierten mit Acetylchlorid rasch u. bildeten 5-Acetoxycamphersäureanhydride, während die aus der höher schm. trans-Form stammenden nur langsam acetyliert wurden u. keine Anhydride dabei bildeten. Mit $\text{HBr}/\text{Eisessig}$ wurde in die 5-Bromcamphersäuren verwandelt u. dann mit $\text{Zn}/\text{Eisessig}$ zur Camphersäure reduziert.

Versuche: 5-Ketocamphersäurediäthylester (II). I mit 5% W. enthaltendem Glycerin (3 Mol W. auf 1 Mol Ester) erhitzen; bei 151° tritt Rk. ein; im Vakuum destillieren, Kp.₆ 164—166°; D_4^{20} 1,0962; n_D^{20} 1,4627. Semicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$, aus Essigester u. Ligroin flache Nadeln, F. 147—150°. Verseifung mit wss.-alkoh. KOH bei Zimmertemp. während 21 Std. ergibt die Ketoestersäuren, die mit alkoholhaltigem u. essigsäurehaltigem W. in Kristallfraktionen aufgetrennt werden: 5-Keto-cis-camphersäure- β -äthylester (cis-III), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$, aus der niedrig schm., leichter löslichen Kristallfraktion, aus Eisessig Prismen, F. 98—100°. Semicarbazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$, aus verd. CH_3OH Nadelchen, F. 228° (Zers.). — 5-Keto-trans-camphersäure- β -äthylester (trans-III), aus den höher schm. Fraktionen; aus verd. A. rhomb. Blättchen, F. 150°. Semicarbazon, aus verd. CH_3OH Blättchen, F. 226°. — 5-Oxy-cis-camphersäure- β -äthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$, durch Elektrored. an K-Amalgam in der Anordnung von BREDT (J. prakt. Chem., N. F. 84. [1911.] 786). Es wurden zwei Formen isoliert: eine krist., aus 50%ig. Essigsäure flache Nadelchen u. Prismen, F. 111—112°, u. eine ölige. — 5-Oxy-cis-camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (aus dem krist. Ester), durch Kochen mit 10%ig. NaOH; aus 10%ig. Essigsäure Prismen, F. 207—208° (Zers.). Behandlung mit überschüssigem Acetylchlorid, 2 Tage bei 20° , lieferte das Acetoxyanhydrid, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus Bzl. Nadeln u. Prismen, F. 115—116°. — 5-Oxy-cis-camphersäure (aus dem fl. Ester), aus verd. Essigsäure Rhomboide, F. 194° (Zers.). Acetoxyanhydrid, aus Bzl. glänzende, dünne Blättchen, F. 124°. — 5-Oxy-trans-camphersäure- β -äthylester, entsprechend aus dem trans-Ketocester, aus verd. Essigsäure lange, blättrige Nadeln, F. 116°. — 5-Oxy-trans-camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, aus vorst., aus 10%ig. Essigsäure dicke Prismen, F. 240° (Zers.). Hieraus mit Acetylchlorid 5-Acetoxycis-camphersäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus Essigester scharfkantige Prismen, F. 233°. — 5-Brom-cis-camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$, aus der höher schm. 5-Oxy-cis-camphersäure mit $\text{HBr}/\text{Eisessig}$ bei 115° , aus Essigester F. 238—239° (Zers.). Zers. sich langsam unter HBr -Abspaltung. — Anhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$, aus vorst. u. Acetylchlorid, aus Ae. monokline Blätter, F. 199 bis 201° . — Camphersäuren: Durch Red. der Br-Verb. mit der 5fachen Menge Zn in Eisessiglg.; die vom Zn-Staub befreiten Filtrate wurden mit H_2SO_4 versetzt, auf dem Wasserbad von der Essigsäure befreit, mit Ae. extrahiert u. die Säuren in Sodalsg. aufgenommen, mit KMnO_4 behandelt, MnO_2 abgetrennt, angesäuert u. in Ae. aufgenommen. Der Rückstand wird mit Acetylchlorid behandelt u. mit Sodalsg. cis-Camphersäureanhydrid von der trans-Camphersäure getrennt. Aus der 5-Oxy-cis-camphersäure (hochschmelzende Form) wurden so erhalten: cis-rac.-Camphersäureanhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, aus A., Rhomboeder, F. 225° (keine F.-Depression mit cis-d,l.-Camphersäureanhydrid aus Naturprodd.). cis-rac.-Camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus dem Anhydrid; aus essigsäurem W. flache Prismen, F. 202—203°. — trans-rac.-Camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus essigsäurem W. mikr. flache Prismen, F. 192—192,5° (keine Depression mit rac.-Isocamphersäure, F. 193 bis 194°). Aus der 5-Oxy-trans-camphersäure wurden die gleichen Verb. erhalten. (Acta chem. scand. 2. 597—610. 1948. Helsinki, Univ., Chem. Inst.) NEZEL. 3600



L. Ruzicka, R. Zwicky und O. Jeger, Zur Kenntnis der Diterpene. 57. Mitt. Die Konstitution der Agathendisäure. (56. vgl. C. 1948. I. 95.) Die Konst. der Agathendisäure (I) konnte dadurch gesichert werden, indem es gelang, sowohl aus I als auch aus dem in seiner Konst. völlig bekannten Manool (II) das gleiche 1.1.7.12-Tetramethyl-1.2.3.4.9.10.-11.12-oktahydrophenanthren (VIII) herzustellen. Dadurch folgt für I u. II die gleiche Struktur u. Konfiguration der Ringe A u. B, so daß die fragliche Stellung der

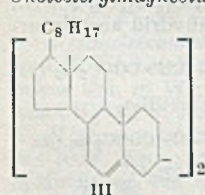


Methylgruppe von I an C₍₅₎ nunmehr gesichert ist. I wurde über den *Diketomethylester* III (vgl. RUCZICKA u. a., Helv. chim. Acta 24. [1941.] 223) u. dann über den tricycl. *Oxyester* IV, dessen W.-Abspaltungsprod. V u. das *Dien* VI, das durch nacheinanderfolgende Behandlung mit N-Bromsuccinimid u. Natriumacetat dehydriert wurde, in 1.7.12-Trimethyl-1-carbomethoxy-1.2.3.4.9.-10.11.12-oktahydrophenanthren (VII) übergeführt. Aus dem Säurechlorid von VII wurde nach ROSEN MUND der Aldehyd dargestellt u. dessen Semicarbazon nach

KISHNER-WOLFF zu VIII reduziert. Die Darst. von VIII aus II verlief über die Reaktionsstufen IX, X u. XI. Zum Identitätsbeweis wurde von dem auf den verschied. Wegen erhaltenen VIII das Infrarotspekt. bestimmt.

Versuche: 1.7.12-Trimethyl-1-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren (VII), C₁₆H₂₆O₂. 1,5 g VI u. 2 g BaCO₃ in 15 ml CCl₄ werden mit 930 mg Bromsuccinimid versetzt u. 3 Std. unter Rückfluß erhitzt; nach Aufarbeitung wird das bromhaltige Öl in 20 ml Eisessig gelöst u. nach Zusatz von 2 g Na-Acetat 6 Std. gekocht. Das Reaktionsprod. wird in PAe. gelöst u. an Al₂O₃ chromatographiert; aus CH₃OH Kristalle, F. 89—89,5°. Verseifung mit alkoh. KOH gibt die Säure, C₁₈H₂₄O₂. Hieraus mit SOCl₂ in Ac. das Säurechlorid, C₁₈H₂₃OCl, gelbliches Öl, dessen Red. nach ROSEN MUND den entsprechenden Aldehyd ergibt; Semicarbazon, C₁₉H₂₇ON₃, F. 226,5—228,5°. — 1.1.7.12-Tetramethyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren (VIII), C₁₈H₂₆, aus dem Semicarbazon durch Red. nach KISHNER-WOLFF; Kp_{0,04} 103—108°; [α]_D²⁰ + 62° (c = 1,33). — XI, C₁₈H₂₆. Das aus II erhaltene X (vgl. HOSKING, Ber. dtsh. chem. Ges. 69. [1936.] 780) wird mit CH₃MgJ umgesetzt u. nach der Aufarbeitung zur Wasserabspaltung mit Acetanhydrid u. Eisessig 2 Std. gekocht. Kp_{0,01} 112—120°; [α]_D²⁰ - 77° (c = 1,47); λ_{max} 235 mμ. Aus dieser Verb. nach 5 Tagen mit SeO₂ bei 20° in A. nach chromatograph. Reinigung VIII. (Helv. chim. Acta 31. 2143—47. 1/12. 1948. Zürich, TH. Organ.-Chem. Labor.) NBZEL. 3600

Robert H. Baker und Edward N. Squire, Steroidderivate. 1. Mitt. *Cholesterylketone*. Vfl. stellen *Cholesterylmethylketon* (I) auf zwei Wegen her: a) *Cholesterylchlorid* wird in *Cholesterylmagnesiumchlorid* (II) übergeführt, wobei als Nebenprod. 3-*Cholesterylmethylcholesten*-



R-CO-CH₂-N(C₅H₅)₂
 V R = Cholesteryl

(5) (III) entsteht, II mit Acetaldehyd umgesetzt zu *Cholesterylmethylcarbinol*, das nach OPPENAUER zu I oxydiert wird; die Rk. von II mit reaktionsfähigen Komponenten wie Acetaldehyd, Acetylchlorid, Acetonitril, Diacetyl liefert nur schlechte Ausbeuten an Kondensationsprodd., daneben wird viel Cholesten-(5) gebildet; b) II wird mit CO₂ umgesetzt zu *Cholesteryl-3-carbonsäure* (IV), deren Chlorid mit CH₃MgJ oder (CH₃)₂Cd direkt I liefert; mit Diäthylcadmium entsteht *Cholesteryläthylketon*. Verss., im Cholesterintosylat die Tosylgruppe mittels KCN durch die CN-Gruppe zu ersetzen, führten in guter Ausbeute zum 1³⁻⁵-*Cholestadien*. — Zum Konstitutionsbeweis wird I mit Pyridin u. J₂ zu IV abgebaut.

Versuche: *Cholesterylchlorid*, C₂₇H₄₅Cl, nach DIELS (Ber. dtsh. chem. Ges. 44. [1911.] 2847); chromatograph. gereinigt, aus Aceton Kristalle, F. 95—96°. — *Cholesterylmagnesiumchlorid* (II), C₂₇H₄₅ClMg, aus Vorst. mit Mg in Ggw. von C₂H₅MgBr durch 45std. Kochen in Ae.; als Nebenprod. entsteht 3-*Cholesterylmethylcholesten*-

Bzl. Platten, F. 267—269° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} + 30^\circ$. — *Methylcholesterylketon-semicarbazon*, $C_{30}H_{51}ON_3$, aus II mit Acetaldehyd in Ae. in 6 Std. bei 0—20°, Zers. mit 5%ig. HCl, Ausäthern u. 15std. Kochen des Ae.-lösl. Öls mit Aceton u. Bzl. in Ggw. von Al-Butylat; das nach Aufarbeitung erhaltene Öl wird im Vakuum bei 100° von Aceton-Zersetzungsprodd. befreit u. mit Semicarbazidhydrochlorid u. Pyridin in A. 1 Std. gekocht; aus Bzl. Kristalle, F. 229—231° (Zers.). — *Cholesterylmethylketon* (I), $C_{26}H_{43}O$, aus Vorst. durch 2std. Kochen mit H_2SO_4 in 95%ig. A. u. Einengen, aus A. Nadeln, F. 104—105°, $[\alpha]_D^{27} - 11^\circ$ (in Chlf.). Wird I mit Pyridin u. Jod 24 Std. auf 100° erhitzt, zur Trockene gebracht, das restliche I mit Ae. u. das gebildete *1-Cholesteryl-1-oxoäthyl-2-pyridiniumjodid* (V), $C_{34}H_{52}ONJ$ (F. 190—192°), mit CH_3OH extrahiert, liefert dieses bei 3std. Kochen mit alkoh. KOH nachst. Säure IV, F. u. Misch-F. 223—225°. — *Cholesteryl-3-carbonsäure* (IV), $C_{28}H_{46}O_2$, aus der Ae.-Lsg. von II mit festem CO_2 , aus Bzl. 2 Formen, F. 222—223° (90%) u. F. 225—227° (10%); Gesamtausbeute 85%. *Methylester*, $C_{29}H_{48}O_2$, nach MARKER u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 481, 1948), chromatograph. gereinigt, F. 100—101°, $[\alpha]_D^{27} - 16^\circ$ (in Chlf.); MARKERS Verb. vom F. 101,5° ist wahrscheinlich ster. einheitlich. IV kann durch 1std. Erhitzen mit PCl_5 auf 100° im Vakuum oder besser durch 1std. Kochen mit Thionylchlorid in Bzl. in das Säurechlorid übergeführt werden, das in Ae.-Lsg. mit CH_3MgJ (46 Std. bei -10°) oder mit Dimethylcadmium (Zugabe bei 0°, 45 Min. Kochen) umgesetzt wird u. nach Aufarbeitung I in 40 bzw. 82%ig. Ausbeute liefert. — *Cholesteryläthylketon*, $C_{30}H_{50}O$, wie I aus dem Säurechlorid von IV u. Diäthylcadmium, F. 133—134°, $[\alpha]_D^{27} - 14^\circ$ (in Chlf.); *Semicarbazon*, $C_{31}H_{53}ON_3$, dargestellt in Pyridin, aus Bzl. + A., F. 224—225°. — *Dimethylcholesterylcarbinol*, $C_{30}H_{52}O$, bei der Darst. von I mit 5fachem Überschuß an Dimethylcadmium als Nebenprod. in 4%ig. Ausbeute; chromatograph. gereinigt u. aus CH_3OH krist., F. 128° (Methanol-haltig), nach Trocknen bei 100° im Vakuum F. 159—160°, $[\alpha]_D^{28} - 26^\circ$ (in Chlf.); keine F.-Depression mit einem aus I mit CH_3MgJ dargestellten Präparat. — Δ^3 -*Cholestadien*, $C_{27}H_{42}$, aus Cholesterin-p-toluolsulfonat u. KCN durch 1std. Kochen in Xylol (bei 80° u. 100° keine Rk.) u. Extraktion mit Ae.; aus Aceton, F. 76—77°, $[\alpha]_D^{22.5} - 96,5^\circ$ (in Chlf.); Ausbeute 70%; Absorptionsmaximum bei 236 $\mu\mu$; gibt mit Isocholestadien eine F.-Depression von 20°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1487—90. April 1948. Evanstown, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) KARLSON. 3700

Robert H. Baker und Edward N. Squire, *Steroidderivate*. 2. Mitt. *Struktur von aus 3-Magnesiumhalogeniden hergestellten Produkten*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten eine Reihe von *Cholesteryl-3-carbozamiden* dar u. geben verbesserte physik. Daten für *Cholesteryl-3-carbonsäure* u. *-carbonsäurechlorid* u. *5-Cholesterylcholesten-(3)* an. Zur Strukturfrage stellen sie Einheitlichkeit der untersuchten Verbb. u. Abwesenheit einer Isosteroid-Konfiguration fest.

Versuche (Drehungen in Chlf.): *Cholesteryl-3-carbonsäure* (I), F. 227—228° (Erweichen bei 224° u. bemerkbare Sublimation bei 215°); $[\alpha]_D^{24} - 14^\circ$ ($c = 0,95$). Bei Bromierung wurden von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol I $9,93 \cdot 10^{-4}$ Mol Brom u. bei Oxydation von $2,42 \cdot 10^{-5}$ Mol $2,50 \cdot 10^{-5}$ Perbenzoesäure verbraucht. — *3-Cholesterylcholesten-(5)*, F. 272—273°; bei Perbenzoesäureoxydation verbrauchten $1,35 \cdot 10^{-5}$ Mol $2,7 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente O_2 . — *Cholesteryl-3-carbonsäurechlorid*, $C_{28}H_{45}OCl$, F. 119—120°, Kristalle aus Benzol. — Die nachstehenden Amide wurden aus vorst. Verb. mit den entsprechenden Aminen dargestellt u. aus A. umkrist., 80—98% (Ausbeute). Zwei Amide wurden mit H_2/PtO_2 in Eisessig-Essigsäureanhydrid reduziert. — *Cholesteryl-3-carbonsäureamid*, $C_{28}H_{47}ON$, F. 227—228°; $[\alpha]_D^{24} - 26^\circ$ ($c = 2,45$). *Diäthylamid*, $C_{32}H_{55}ON$, F. 146—147°; $[\alpha]_D^{24} - 16^\circ$ ($c = 1,85$). *Dipropylamid*, $C_{34}H_{59}ON$, F. 108—109°; $[\alpha]_D^{24} - 14^\circ$ ($c = 3,30$). *Piperidid*, $C_{33}H_{55}ON$, F. 175—176°; $[\alpha]_D^{24} - 20^\circ$ ($c = 1,47$). *Anilid*, $C_{31}H_{53}ON$, F. 229—231°; $[\alpha]_D^{24} + 0,5^\circ$ ($c = 7,55$). — *Dihydrocholesteryl-3-carbonsäureamid*, $C_{34}H_{53}ON$, F. 236—237°; $[\alpha]_D^{24} + 17^\circ$ ($c = 1,50$). — *Dihydrocholesteryl-3-carbonsäuredipropylamid*, $C_{34}H_{61}ON$, F. 101—102°; $[\alpha]_D^{24} + 23^\circ$ ($c = 1,90$). (J. Amer. chem. Soc. 70. 4134—35. Dez. 1948.) BIBNECK. 3700

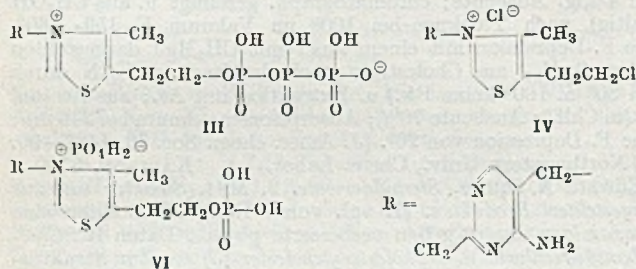
Keiiti Sisido und Hitosi Nozaki, *Die Darstellung synthetischer Östrogene*. 3. Mitt. *Ein neues Isomeres des 3-p-Anisyl-3,4-hexandiols*. (2. vgl. C. 1949. I. 996.) Vff. beschreiben eine neue Synth. des 3-[p-Anisyl]-hexandiols-(3,4) (II; *Anisyl* = $CH_3OC_6H_4$), eines wichtigen Zwischenprod. der Diäthylstilböstrolsynth., aus p-Methoxyacetophenon bzw. -butyrophenon. Das so gewonnene II ist verschied. von den von KUWADA u. SASAGAWA (C. 1940. II. 46) bzw. RUGGLI u. BÜSINGER (C. 1942. I. 2640) beschriebenen Präpp., vermutlich eine diastereoisomere Form. Aus II kann nach bekannten Methoden Diäthylstilböstrol dargestellt werden.

Versuche: *p-Anisylglyoxal* (I), $C_9H_8O_3$, aus p-Methoxyacetophenon durch Einw. von SeO_2 in 96%ig. A. bei 55—60° neben Anissäure; gelbe Verb., Kp. 125—127°, F. 110 bis 114° (schwer bestimmbar, da I sehr hygroskop. ist u. ein Hydrat bildet, das schon bei 75° W. verliert u. in eine halbfeste M. übergeht). — β -3-[p-Anisyl]-hexandiol-(3,4) (II),

C₁₃H₂₀O₃, aus I durch GRIGNARD-Rk. mit Äthyl-MgJ, Nadeln aus Ligroin, F. 99—100°; Misch-F. mit der diastereomeren α -Verb. (F. 83—84°) 66—68,5°. — α -Brom-*p*-methoxybutyrophenon, C₁₁H₁₃O₂Br, aus *p*-Methoxybutyrophenon durch Einw. von Br₂ in Eisessig bei 10—20°, Kristalle aus Ligroin, F. 54—54,5°. — α -Acetoxy-*p*-methoxybutyrophenon, C₁₃H₁₆O₄, aus vorigem durch Einw. von K-Acetat in sd. Methanol, Nadeln aus Ligroin, F. 63°. — *p*-Anisyläthylcarbinol, C₁₁H₁₄O₃, aus Vorigem durch Einw. von 10%ig. alkoh. K₂CO₃-Lsg., gelbe Fl., Kp., 157—159°. Hieraus mit Äthyl-MgBr nach GRIGNARD II; Prismen aus Ligroin; keine F.-Depression mit dem Präp. aus I. Monoacetat (III), C₁₅H₂₂O₄, Nadeln aus Ligroin, F. 12°. Oxydation von II mit Bleitetraacetat in Bzl. u. Eisessig bei 55—70° gibt *p*-Methoxypropiophenon (Semicarbazon, C₁₁H₁₅O₂N₃, Platten aus Ligroin, F. 172—173°). Rk. von II mit Acetanhydrid u. Acetyl bromid gibt zuerst III, bei weiterer Einw. nachst. Verb. IV. Gleiche Behandlung von III gibt ebenfalls IV. — 3-[*p*-Anisyl]-hexanon-(4) (IV), C₁₃H₁₈O₂, aus II durch Einw. von konz. H₂SO₄, Öl, Kp. 117—125°; Semicarbazon, C₁₄H₂₁O₂N₃, aus Ligroin, F. 130—131°; Oxim, C₁₃H₁₉O₂N, Platten, F. 113°. — *trans*-3,4-Di-[*p*-anisyl]-hexen-(3) (Diäthylstilböstrol, C₂₀H₂₄O₂, aus IV, F. 123—124°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3326—29. Okt. 1948. Kyoto, Univ., Dep. of industrial Chem.)

BIENECK. 3750

L. Velluz, G. Amiard und J. Bartos, *Ein neues Phosphorylierungsderivat des Vitamins B₁, die Thiamintriphosphorsäure*. (Vgl. C. 1948. II. 741.) Die Phosphorylierung des dem Vitamin B₁ entsprechenden Phosphats (I) führt unter Anwendung der Meth. von KARRER u. VISCONTINI (C. 1948. I. 1333) mit 80%ig. Ausbeute zu einem Prod., das mit dem Phosphat der Cocarboxylase, dem Phosphat (II; C₁₂H₂₁O₁₁N₄SP₃·H₂O) des Pyrophosphorsäureesters des Thiamins, nicht ident. ist, sondern den bisher noch un-

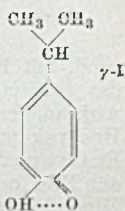


bekanntem *Triphosphorsäureester* (III) des Thiamins darstellt. Gleichzeitig wird ein Sekundärprod., das *Chlorthiamin* (IV), das durch Veresterung des während der Phosphorylierung aus dem Thiaminhydrochlorid (V) frei gewordenen Thiamins mit HCl entsteht, isoliert. IV ist als Distyphnat acetonlöslich. Seine Zerlegung mit HCl führt zum *Hydrochlorid* von IV, dem 3-[2'-Methyl-4'-aminopyrimidyl-(5')-methyl]-4-methyl-5- β -chloräthylthiazoliumchlorid. III hat, im WARBURG-App. gemessen, eine geringere Cocarboxylasewrg. als das Chlorid (Cocarboxylase) von II selbst; es übt beim Tier von II verschied. physiolog. Wrgk. aus. III hydrolysiert in wss. Lsg. in der Kälte langsam, in der Hitze wesentlich rascher (bei 100° in 3 Std.) unter Bldg. des Phosphats (VI) des Thiaminorthosphorsäureesters, das durch Überführung in das bekannte entsprechende Chlorid identifiziert wurde.

Versuche: Thiamintriphosphorsäure (III), C₁₂H₁₉O₁₀N₄SP₃· $\frac{1}{2}$ H₂O. 12,5 g 80%ig. H₃PO₄ werden unter Rühren rasch auf 340° erhitzt, dann nach Abkühlen auf 150° in einem Schuß 10 g V zugefügt u. 30 Min. bei 145—147° gerührt. Nach Lösen u. Filtrieren des transparenten Harzes Zugabe von 7,5 g Styphninsäure in 90 cm³ Aceton; aus dem gelben Öl durch wiederholtes Lösen mit W. u. Fällen mit Aceton 4,6 g hydrooskop., mit II verunreinigtes Pulver; oder aus I analog (15 Min. bei 149—151°), jedoch ohne Behandlung mit Styphninsäure; 83% (Ausbeute); farbloses, hygroskop. Pulver. F. 228—232° (Zers.) (bei 100° im Vakuum getrocknet). *Trinatriumsalz*, aus III mit n. NaOH, mit Aceton gefällt u. zentrifugiert als wenig hygroskop. Pulver. — *Phosphat* (VI) des Thiaminorthosphorsäureesters, C₁₂H₂₀O₉N₄SP₃·H₂O (vakuumgetrocknet), aus Aceton Nadeln, F. 228—230° (Zers.); aus Thiamin mit bei 200° dehydratisierter Phosphorsäure; oder durch *Hydrolyse* von III bei 2std. Kochen mit W. u. Fällung mit Aceton; 75%. *Chlorid*, aus VI u. HCl, aus Aceton-A., F. 225—228°. — *Chlorthiamindistyphnat*, C₂₁H₂₁O₁₆N₁₀SCL, aus der Aceton-Styphnatlsg. von III durch Einengen; nach mehrmaligem Umkrist. aus absol. A. F. 150° (unter Entw. von A.) u. F. 180°, hexagonale gelbe Blättchen (vakuumgetrocknet); 80%. *Hydrochlorid* von IV, C₁₂H₁₇N₄Cl₂S·H₂O (vakuumgetrocknet), aus 35 g Distyphnat u. 60 cm³ 5n HCl; aus A. Nadeln, F. 247° (Zers.). *Dipikrat*, gelbe Kristalle, F. 200—201°; 86%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 871—78. Juli/Aug. 1948. Paris, Wissenschaftl. Dienst Roussel-Uclaf.) ROTTER. 3800

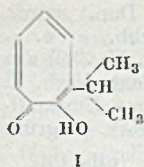
Holger Erdtman und Jarl Gripenberg, *Antibiotisch wirksame Substanzen aus dem Kernholz der Thuja plicata Don.* 2. Mitt. Die Konstitution von γ -Thujaplicin. (1. vgl. C. 1948.

E. 605.) Aus dem Kernholz der roten schwed. Zeder (*Thuja plicata* D. Don.) wurde „*Dehydroperillsäure*“, C₁₀H₁₂O₂, zusammen mit zwei krist. isomeren Verb., α - u. γ -*Thujaplicin* (I), gewonnen. Aus der von ANDERSON u. SHERRARD (C. 1933. II. 399) aus amerikan. Zedern isolierten „*Dehydroperillsäure*“ wurde eine dem γ -I ident. Verb. u. ein neues Isomeres, β -I, isoliert. α -, β - u. γ -I sind beständige Verb., deren Umwandlung ineinander noch nicht beobachtet wurde. Sie geben gleiche Fe(III)-Rkk. u. grüne Cu-Salze. Auch die UV-Spektren gleichen sich. γ -I enthält als Tropolon-deriv. einen 7-Ring u. ist 1-*Isopropylcycloheptatrien*-(1.3.6)-*ol*-(4)-*on*-(5). Durch Hydrierung liefert γ -I ein cycl. 1.2-Diol, das durch Oxydation in einen *Dialdehyd* u. die entsprechende *Dicarbonensäure* übergeführt wurde, die durch Überführen in ein cycl. Keton u. dessen Spaltung in β -*Isopropyladipinsäure* sowie durch Synth. aus p-Isopropylphenol als γ -*Isopropylpimelinsäure* (III) identifiziert wurde. Die γ -ständige Isopropylgruppe wurde durch Oxydation von γ -I in Form der Isobuttersäure nachgewiesen. Starke Alkalien führen γ -I in p-*Isopropylbenzoesäure* über. Seine Beständigkeit u. Rk. mit CH₂N₂ unter Bldg. eines OCH₃-Deriv., mit Br₂ unter Bldg. eines krist. Deriv. u. mit diazotierten Aminen lassen einen typ. aromat. Charakter erkennen. Obwohl die Verb. den Terpenen nahesteht, gehorcht sie nicht der Isoprenregel. Die Säurenatur von I ist aus der Resonanz zwischen Carbonyl- u. Hydroxylgruppe auf Grund ihrer benachbarten Stellung zu erklären: (O=C-C=C-C=C-C=C-C=O)H⁺ \longleftrightarrow (O-C=C-C=C-C=C-C=O)H⁺. Daher kann auch I mit Metallen chloroformlösl. Komplexe bilden. Einige mit I verwandte Stoffe sind das aus Chamaecyparis obtusa Sieb. et Zucc. isolierte *Hinokitiol*, C₁₀H₁₂O₂, *Stipitinsäure* aus Penicillium stipitatum, *Colchicin* bzw. das daraus durch Spaltung mit verd. Säure erhaltene, weit giftigere *Colchicein*, u. *Purpurogallin*, für das von BARLTROP u. NICHOLSON (C. 1948. II. 52) eine neue Formel mit einem 6- u. 7-Ring aufgestellt wurde. γ -I wirkt bes. auf Pilze u. Fische giftig.



Versuche: Zur Gewinnung von α - u. γ -*Thujaplicin* (I) wurde das Kernholz mit Aceton extrahiert, das schwarze Öl in Ae. gegossen, dieser vom Nd. dekantiert u. mit NaHCO₃ zur Entfernung der „*Dehydroperillsäure*“ gewaschen; anschließend Extraktion mit 2n NaOH, Ansäuern der alkal. Lsg. mit H₂SO₄, Extraktion mit Ae. u. Wasserdampfdestillation; nach Sättigen mit NaCl wurde das Destillat abermals mit Ae. extrahiert u. mit 2n NaOH behandelt; nach Einleiten von CO₂ in diesen Extrakt Abscheiden von α -I bei p₁₁ 9–8, rotes Öl, aus Ae. Kristalle. Nach weiterem CO₂-Einleiten γ -I, C₁₀H₁₂O₂, F. 82°, nach Dest. im Hochvakuum aus PAe. Nadeln; gibt grüne FeCl₃-Rk., mit Cu(OOCCH₃)₂ in Chlf. ein grünes krist. Cu-Komplexsalz, F. 259–260°; γ -I lagert sich unter Einw. von KOH bei 230° in *Cuminsäure* um, nach Sublimation F. 115–116° (verd. CH₃COOH.); aus γ -I durch Oxydation mit Na₂Cr₂O₇ + verd. H₂SO₄ bei 20° in 44%ig. Ausbeute *Isobuttersäure* (p-Bromphenacylester, F. 76–77°). — *Oktahydro- γ -thujaplicin* (II), C₁₀H₂₀O₂, aus γ -I in A. durch katalyt. Hydrierung in Ggw. von PtO₂, F. 87–88° (Ligroin); bildet unter Verbrauch von 1 Mol H₂O₂ einen *Dialdehyd* [*Bis*-(2,4-dinitrophenyl)hydraxon, C₂₂H₂₆O₈N₈, F. 194–195° (Äthylacetat)]. — γ -*Isopropylpimelinsäure* (III), C₁₀H₁₈O₄, durch Oxydation von 0,95 g II in 100 cm³ W. u. einer Spur Na₂CO₃ mit 1,8 g KMnO₄ bei Zimmertemp., mit H₂SO₄ angesäuert u. mit Ae. extrahiert; F. 51–52,5° (PAe.-Ae.), nach einigen Tagen F. 65,5–66,5; Ausbeute 0,8 g. Zur Synth. von III werden 20 g 2,2-Bis-[p-oxypheyl]-propan mit 1 g 15%ig. Pd-Kohle-Katalysator langsam dest. u. fraktioniert; bei Kp.₁₀ 109–110° wurden 5 g 4-*Isopropylphenol*, F. 61°, isoliert u. davon 0,55 g in sd. Amylalkohol mit 3 g Na behandelt. Nach Ansäuern u. Wasserdampfdest. des Ae.-Extraktes III (Ae.-PAe.); keine F.-Depression mit der aus II erhaltenen Säure. — 4-*Isopropylcyclohexanon* (IV), C₉H₁₆O, durch trockene Dest. des Ba-Salzes von III, ein nach Menthon riechendes Öl; 2,4-*Dinitrophenylhydraxon*, C₁₅H₂₀O₄N₄, aus CH₃OH orangerote Nadeln, F. 118–119°; *Semicarbazon*, C₁₀H₁₉ON₃, F. 188–189° (verd. A.). Aus IV durch Oxydation mit konz. HNO₃ β -*Isopropyladipinsäure*, F. 77–78° (A.-PAe.). — Die Hydrolyse von O-Tetramethylpurpurogallin mit 2n HCl liefert unter Verlust einer Methoxylgruppe im Bzl.-Kern *Purpurogallin-trimethyläther*, lange gelbe Nadeln, F. 174–176° (A.). (Acta chem. scand. 2. 625–38. 1948. Stockholm, Sweden, Kungl. Tekniska Högskolan, Organ.-kem. Inst.) FAASS. 3950

Jarl Gripenberg, *Antibiotisch wirksame Substanzen aus dem Kernholz der Thuja plicata* D. Don. 3. Mitt. Die Konstitution von α -*Thujaplicin*. (2. vgl. vorst. Ref.) α -*Thujaplicin* (I) unterscheidet sich von γ -*Thujaplicin* durch die Stellung der Isopropylgruppe. Es ist schwächer sauer u. hat geringere antibiot. Wrkg. als sein Isomeres. Der oxydative Abbau führte auch hier zur *Isobuttersäure*. Die Hydrierung liefert je nach der Güte des Katalysators neben dem Diol eine Verb., in der die Atomgruppierung —CO—CHOH—

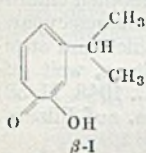


noch vorhanden ist. Oxydation mit KMnO_4 führt diese Verb. in α -*Isopropylpimelinsäure* über, die auch nach FRANKE u. KROUPA (C. 1937. I. 2605) synthetisiert wurde.

Versuche: Isolierung von I, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, vgl. vorst. Ref.; nach Vakuumdest. F. 34° (PAc.). Oxydation mit CrO_2 liefert mit 50%ig. Ausbeute *Isobuttersäure* (*p*-*Bromphenacylester*). Hydrierung mit PtO_2 (Verbrauch 3 Mol H_2) ergibt Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp.₁₇ 100–110°, die ein gelbes 2,4-Dinitrophenylhydrazon bildet. Oxydation von 0,35 g dieses Hydrierungsprod. mit KMnO_4 u. etwas Na_2CO_3 gibt 0,22 g ölige Säure, welche über das Dichlorid das Diamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 167–168° (Äthylacetat), ergibt. Unter Verwendung eines wirksameren ADAMS-Katalysators entsteht aus I bei 4 Mol H_2 -Verbrauch nach Dest. im Hochvakuum Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. — α -*Isopropyl- α , α' -dicarboxypimelinsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, nach FRANCKE u. KROUPA (l. c.) analog der Darst. von α -*n*-Propyl- α , α' -dicarboxypimelinsäure, aus PAc. oder konz. HCl; Zers. bei 180–185°; decarboxyliert bei längerem Kochen mit Mineralsäuren. Erhitzen auf 190° liefert unter CO_2 -Entw. α -*Isopropylpimelinsäure*, die auch nach Vakuumdest. ölig bleibt. α -*Isopropylpimelinsäurediamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 166 bis 167° (Äthylacetat); gibt keine F.-Depression mit obensteh. Diamid. (Acta chem. scand. 2. 639–43. 1948.)

FAASS. 3950

Arthur B. Anderson und Jarl Gripenberg, Antibiotisch wirksame Substanzen aus dem Kernholz der *Thuja plicata* Don. 4. Mitt. Die Konstitution von β -*Thujaplicin*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das isomere *Thujaplicin* (I) mit der Isopropylgruppe in



β -Stellung zum OH, β -I, ließ sich ähnlich wie α - u. γ -I durch Hydrierung in ein Gemisch diastereomerer *Oktahydro- β -thujaplicine* u. durch Oxydation in eine Dicarbonsäure, die β -*Isopropylpimelinsäure* (II), überführen, die zu 3-*Isopropylcyclohexanon* cyclisiert werden konnte. Zur Identifizierung von II wurde diese über 2-Oxy-4-isopropylbenzoesäure synthetisiert. β -I ist somit ein 1-*Isopropylcycloheptatrien*-(2.5.7)-ol-(3)-on-(4) oder β -*Isopropyltropolon*. Es ist etwas giftiger als α - u. γ -I. Vff. geben eine tabellar.

Übersicht über die unterschiedliche Verteilung der antibiot. wirksamen Substanzen im Kernholz der verschied. u. unterschiedlich behandelten *Thuja plicata*-Arten.

Versuche: β -*Thujaplicin* (β -I), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. 5 kg Sägespäne aus dem Kernholz der amerikan. roten Zeder wurden einer Wasserdampfdest. unterworfen, die ersten 20 Liter Destillat nach Abtrennung des sich in geringer Menge absetzenden Öls mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ behandelt u. bis zu 300 cm³ eingengt. Das abgeschiedene gelbe Ba-Salz wurde mit verd. H_2SO_4 zerlegt u. das sich abscheidende braune Öl in Ae. aufgenommen, mit 5%ig. NaOH-Lsg. extrahiert, der alkal. Extrakt mit CO_2 gesätt., mit Ae. extrahiert u. dest., Kp.₁₂ 145 bis 147°. Aus dem öligen Destillat wurden die sich bildenden Kristalle von γ -I abgetrennt. Nach mehreren Jahren schieden sich Kristalle von β -I, F. 52–52,5° (PAc.), aus; gibt wie γ -I durch Oxydation in 46%ig. Ausbeute *Isobuttersäure* (*p*-*Bromphenacylester*, F. 76–77°). — *Oktahydro- β -thujaplicin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp.₁₂ 152–153°, durch Hydrierung von β -I in A. mit PtO_2 . — β -*Isopropylpimelinsäure* (II), durch Oxydation des vorst. Hydrierungsprod. mit KMnO_4 , oder synthet. aus 2-Oxy-4-isopropylbenzoesäure in sd. Amylalkohol durch Einw. von Na, Wasserdampfdest., Extraktion der nicht flüchtigen Säure mit Ae. u. Aufnehmen in wenig W.; *Bis*-[benzylthiuroniumsalz], $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$, F. u. Misch-F. 152 bis 153° (A.-Äthylacetat). — 3-*Isopropylcyclohexanon*, aus dem Ba-Salz von II durch trockene Dest., Öl; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, aus A. orangefarbene Blättchen, F. 139 bis 140°; Semicarbazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, F. 187–188° (A.). (Acta chem. scand. 2. 644–50. 1948. Wisconsin, USA, Forest Prod. Labor, Forest Service U. S. Dep. of Agriculture u. Sweden, Kungl. Tekniska Högskolan, Organ.-Kem. Inst. and Madison.) FAASS. 3950

K. Krazl, Über die Konstitution der *Ligninsulfonsäure*. (Vorläufige Mitt.) Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 729 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 157. 173–74. 1948.) Wien., Univ. I. Chem. Labor., Organ. Abt. u. Abt. f. Chem. des Holzes. HERR. 3950

D₂. Makromolekulare Chemie.

J. J. Hermans und J. Th. G. Overbeek, Theorie des elektroviscosen Effekts polymerer Lösungen. Die statist. Form von Kettenmoll. wird verändert, wenn diese Ladungen tragen, wie z. B. die COO^- -Gruppe. Das Molekülknäuel ist infolge der elektrostat. Kräfte weniger dicht. Sind gleichzeitig niedermol. Elektrolyte zugegen, so wird durch Abschirmung der Ladungen das Knäuel wieder dichter. Für diese Verhältnisse wird eine Theorie entwickelt, die auf der statist. Behandlung des Molekülknäuels u. der freien Energie der elektr. Ladungen des Knäuels beruht. Mit dieser Theorie läßt sich der elektroviscose Effekt geladener Hochpolymerer verständlich machen. Die Grenzen, in denen diese Betrachtungsweise Gültigkeit hat, werden diskutiert. (Bull. Soc. chim. belges 57. 154–62. Mai 1948. Groningen, Univ., Utrecht, Univ.)

W. BROSER. 4000

J. Th. G. Overbeek, *Die Dissoziations- und Titrationskonstanten polybasischer Säuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Mittels der in vorst. Arbeit entwickelten Theorie wird die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten geknäuelter polybas. hochmol. Säuren von der Konz. u. dem p_H -Wert erklärt. Ein Vgl. der nach der Theorie erwarteten Änderung der Dissoziationskonstanten mit Messungen an Gummi arabicum zeigt jedoch Abweichungen, die mit Verzweigung des Mol. des Gummi arabicum erklärt werden. (Bull. Soc. chim. belges 57. 252—61. Mai 1948. Utrecht [Holland], Reichsuniv., van t'Hoff-Labor.)

W. BROSER. 4000

George Goldfinger und Thomas Kane, *Ableitung der Mischpolymerisationsgleichung ohne Annahmen über den stationären Zustand.* Die früher von ALFREY JR. u. GOLDFINGER (vgl. C. 1946. I. 1550) abgeleitete Beziehung für die Mischpolymerisation von zwei Monomeren A u. B wird nun auch statist. abgeleitet; die Annahme einer stationären Radikalkonz. ist nun nicht mehr notwendig. In Übereinstimmung mit l. c. ergibt sich die Zus. des Mischpolymerisates aus beiden Komponenten zu $a/b = A(r_1A+B)/B(A+r_2B)$, wo A u. B die Konz. der Monomeren u. r_1 u. r_2 die relativen Geschwindigkeitskonstanten bedeuten. (J. Polymer Sci. 3. 462—63. Juni 1948. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

FÜCHS. 4000

R. Kronig, *Die statistische Analyse makromolekularer Mischungen mittels magnetischer Messungen.* Die in einer Mischung gesätt. KW-stoffe enthaltenen Mengenverhältnisse an prim. u. tert. sowie Ring-C-Atomen lassen sich aus dem Durchschnitts-Mol.-Gew., dem C-Gehalt u. aus je drei der folgenden Größen: Mol.-Refraktion, Parachor, molarer magnet. Suszeptibilität, magnet. Rotation berechnen. (Bull. Soc. chim. belges 57. 182—86. Mai 1948. Delft [Holland], TH, Inst. f. techn. Physik.)

W. BROSER. 4010

G. Natta und M. Baccaredda, *Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen in Makromolekülen.* Nach der früher (vgl. C. 1951. II. 3597 u. vorher) beschriebenen Meth. wurde bei den in () genannten Temp. die Ultraschallgeschwindigkeit u (in m/Sek. für 4 MHz) gemessen für: *n-Pentan* 1052(18°), *n-Hexan* 1113(23), *n-Heptan* 1154(20), *n-Octan* 1192(20), *Hexadecan* 1356(20), 1320(30), *Paraffin* vom F. 60° 1293(60), 1261(70), FISCHER-paraffin vom F. 90° 1224(98), *Polyäthylen* 1672(20), *Trimethylbutan* 1101(20), *2,2-Dimethylpentan* 1080(20), *3,3-Dimethylpentan* 1129(20), *Triisobutylen* 1237(20), *Polyisobutylen* 1350(65), 1315(75), *3-Äthylpentan* 1169(20), *Poly- α -buten* 1320(45), 1291(55), *Bzl.* 1324(20), *Toluol* 1305(25), *Äthylbenzol* 1312(23,9), *Styrol* 1354(20) u. *Ae.* 1006(20). Vff. zeigen, daß der Quotient u/d ($d = D.$) in Beziehung zur Mol.-Gestalt steht. Z. B. nimmt u/d bei unverzweigten Paraffinen mit dem Mol.-Gew. M zu; dagegen ist u/d von Paraffinen mit seitlichen CH_2 - u. C_2H_5 -Gruppen bis zu $M = 15000$ prakt. konstant. Bei Anwesenheit von großen Gruppen in der Seitenkette (z. B. von Phenylgruppen) ist u/d von Hochpolymeren viel kleiner als von niedermol. Substanzen. Schließlich wird gezeigt, daß die Kompressibilität von Hochpolymeren um so größer ist, je stärker sie verzweigt sind. (J. Polymer Sci. 3. 829—33. Dez. 1948. Milano, Consiglio Nazionale delle Ricerche presso il Politecnico, Centro di Chimica Industriale.)

FÜCHS. 4010

Ch. Ss. Bagdassarjan, *Mechanismus und Kinetik der Vinylpolymerisation.* Überblick über die Entw. u. den derzeitigen Stand der Unters. über Mechanismus u. Kinetik der Vinylpolymerisation. — Ausführliche Literaturzusammenstellung. (СЪВЕЩАНИЕ ХИМИИ [Fortschr. Chem.] 17. 316—36. Mai/Juni 1948. Moskau.)

КУТЕПОВ. 4010

W. W. Korschak und K. K. Ssamplawskaja, *Die Rolle sterischer Faktoren bei Polymerisationsvorgängen.* Bei F-, Cl-, Br-, CH_3 - u. C_6H_5 -Substitutionsprodd. von $CH_2:CH_2$ wird gezeigt, daß nicht allein Symmetrie des Mol. oder Polarität der Substituenten die Fähigkeit der Verb. zur Polymerisation bestimmen. Wird für die Betrachtung die räumliche Dimension der Substituenten zugrunde gelegt, so zeigt sich, daß mit ihrer wachsenden Raumbeanspruchung ein Anwachsen der Polymerisationsschwierigkeiten Hand in Hand geht. So sind im Falle von H u. F mit geringem Atomradius die Prodd. beliebigen Substitutionsgrades polymerisationsfähig. Bei Cl u. Br mit größerem Atomradius polymerisieren sich nur Mono- u. asymm. Disubstitutionsprodukte. Den gleichen Einfl. wie Cl übt die CH_3 -Gruppe aus, deren Raumerfüllung der von Cl ähnlich ist. Beim alle anderen an Größe übertreffenden C_6H_5 -Radikal ist nur das Monosubstitutionsprod. polymerisierbar. Manche Substituenten lassen noch die Dimerisierung, nicht aber weitergehende Polymerisierung zu. Besprochen werden $CH_2:CH_2$, Fluor-, Chlor-, Brom-, 1,1- u. 1,2-Difluor-, Dichlor-, Dibrom-, Trifluor-, Trichlor-, Tribrom-, Tetrafluor-, -chlor-, -brom-, Methyl-, 1,1- u. 1,2-Dimethyl-, Trimethyl- u. Tetramethyl-, Phenyl-, 1,1- u. 1,2-Diphenyl-, Triphenyl- u. Tetraphenyläthylen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 497—500. 21/1. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Moskau, Mendelejew-Inst. für chem. Technologie.)

R. KNOBLOCH. 4010

Paul Doty, *Depolarisation des Streulichtes von verdünnten makromolekularen Lösungen.* I. Mitt. Theoretische Diskussionen. Zunächst gibt Vf. einen Überblick über die Depolarisation

der Lichtstreuung an gelösten koll. Teilchen. Die Zusammenhänge zwischen den Depolarisationskoeff. $\rho_u = H_u/V_u$, $\rho_v = H_v/V_v$ u. $\rho_h = V_h/H_h$ (H bzw. V = Intensitäten der horizontal bzw. vertikal schwingenden Streulichtkomponente, Index u = unpolarisiertes Einfallslight, v bzw. h = linear polarisiertes Einfallslight, dessen elektr. Vektor vertikal bzw. horizontal schwingt) u. den Einzelkomponenten H u. V einerseits u. der Konz. c, der Wechselwrg. zwischen Lösungsm. u. Gelöstem, der Mol.-Größe, der Steifheit bzw. Beweglichkeit der Makromoll. u. der Beobachtungswellenlänge andererseits werden eingehend qualitativ diskutiert. Speziell kann die umgekehrt proportionale Abhängigkeit von ρ_v von der Stärke der Trübung der Lsg. auf Grund von Lichtstreuungs- u. Mol.-Gew.-Bestimmungen verstanden werden. Bei Berücksichtigung der Trübungsänderungen u. des Einfl. von intramol. Interferenzen stellt ρ_v die opt. Anisotropie der Segmente des Makromol. (M) bzw. des gesamten starren Mol. dar. ρ_h nimmt im allg. monoton mit fallendem M zu bis zum Grenzwert 1; ob bei sehr kleinem M $\rho_h > 1$ werden kann, ist theoret. u. experimentell noch ungeklärt. (J. Polymer Sci. 3. 750–62. Okt. 1948. Brooklyn, N. Y. Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) FUCHS. 4010

Paul Doty und S. J. Stein, *Depolarisation des Streulichtes von verdünnten makromolekularen Lösungen*. 2. Mitt. *Experimentelle Ergebnisse*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die l. c. genannten Depolarisationskoeff. ρ_u , ρ_v u. ρ_h wurden für $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ von folgenden Systemen gemessen: *Polystyrol* (I), gelöst in Methyläthylketon(II)-Isopropanol(III)-Gemischen; *Polyvinylchlorid* (IV) in Dioxan; *Polyvinylacetat* (V) in Aceton; *Polydichlorstyrol* (VI) in II–III-Gemischen; *Tabakmosaikvirus* (VII) in Wasser. Die Konz. c der Polymeren wurde von 0,1–1 g/100 cm³ variiert. ρ_v u. ρ_h von I in II steigen bei 22° mit c an; sie nehmen aber ab bei Zusatz von III zu II, u. zwar um so stärker, je höher der III-Anteil (II+III lösen schlechter als II allein). ρ_v von IV ist bei 25° unabhängig von c. ρ_h fällt ab (schlechtes Lösungsm.); ρ_v von IV steigt oberhalb 54° bei konstantem c an, während ρ_h bei niedriger Temp. etwas höher ist. V in Aceton verhält sich wie I in II (gutes Lösungsm.). ρ_v von VI in II steigt etwas mit c an, stärker jedoch bei Zusatz von 10% III zu II (ein II–III-Gemisch ist ein besseres Lösungsm. für VI als II allein); ρ_h von VI in II fällt ab u. steigt bei Zusatz von 10% III. ρ_v von VII ist sehr klein, unabhängig von c u. von der Temp. (19–44°). Auch ρ_h von VII ist unabhängig von c; Messungen an verschied. VII-Präp. zeigen eine Zunahme von ρ_h mit abnehmender Mol.-Länge. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den l. c. erhaltenen theoret. Resultaten. — I wurde bei 150° in Anisol ohne Verwendung eines Katalysators hergestellt; $M_{0,5M} = 166000$. — IV stellt eine Fraktion aus einem Handelsprod. dar; $M = 110000$. — V ist ein unfraktioniertes Handelsprod. mit $M = 260000$. — M von VII beträgt 200000. (J. Polymer Sci. 3. 763–71. Okt. 1948.) FUCHS. 4010

Turner Alfrey jr. und Murray Berdick, *Isolierung und Reinigung von Polyvinylacetat*. Durch Fällung von Polyvinylacetat aus Toluollsg. (ca. 4–5%ig.) in Hexan (20facher Überschuß) kann ein gut zu trocknendes, gereinigtes Polymerisat erhalten werden. (J. Polymer Sci. 3. 899–900. Dez. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Inst. Polymer Res.) SCHÄFF. 4010

A. Couper und D. D. Eley, *Oberflächenspannung von Polyoxyäthylenglykol-Lösungen*. Von den wss. Lsgg. der 4 Fraktionen von *Polyoxyäthylenglykol* mit den Mol.-Geww. (bestimmt nach der Endgruppenmeth.) $M = 1000$ (I), 1540(II), 4000(III) u. 6000(IV) wurde bei 25° die Konzentrationsabhängigkeit ($c = 0,001$ –100 g/Liter) der Oberflächenspannung γ bestimmt. Die Meßwerte lassen sich gut darstellen nach der Gibbssehen Gleichung $dy/d(\ln c) = RT\Gamma$. Ein Anzeichen für Micellbildung besteht nicht. Unter der Annahme, daß die Moll. in der Oberfläche 1 Mol dick sind, berechnen sich die Flächen A der Moll. aus $\Gamma = 1/NA$ zu 440 Å²/Mol (I) bzw. 530(II) bzw. 1030(III) bzw. 2390(IV). Von den gleichen Lsgg. wurde bei 25° die Konzentrationsabhängigkeit der spezif. Viscosität gemessen. η_{spez}/c steigt linear mit η_{spez} an; durch Extrapolation auf $c = 0$ ergeben sich die $[\eta]$ -Werte zu 0,321(I), 0,379(II), 0,657(III), 1,508(IV). Schließlich wurde noch die Konzentrationsabhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung gemessen u. aus den durch Extrapolation auf $c = 0$ erhaltenen Werten M bestimmt zu 734(I), 906(II), 1290(III) u. 2040(IV). In Nitrobenzol als Lösungsm. ergaben sich auf die gleiche Weise die M-Werte 1180(I), 1500(II), 2460(III) u. 3120(IV). Für M von Äthylenglykol u. Diäthylenglykol ergaben sich in W. die Werte 57 u. 99. Die Diskussion der Daten für M, A, u. $[\eta]$ ergibt: Gefundene Unterschiede sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß teils das Gewichtsmittel, teils das Zahlenmittel von M bestimmt wurde u. daß die größten Moll. in beiden Größen in verschied. Weise zum Ausdruck kommen. Ferner folgt, daß die gelösten Moll. prakt. platt auf der Wasseroberfläche liegen. γ -Messungen an einem partiell reacctylierten *Polyvinylalkohol* führten wegen der Ggw. von capillaraktiven Verunreinigungen zu keinem brauchbaren Ergebnis. (J. Polymer Sci. 3. 345–49. Juni 1948. Bristol Univ.) FUCHS. 4010

Karl E. Beu, W. Reynolds, C. F. Fryling und H. L. McMurry, *Röntgenanalyse von Tieftemperatur-Polybutadien und Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten*. Vff. führten röntgenograph. Unterss. durch zur Best. des Einfl. der Polymerisationstemp. (55° bis -20°) auf die Kristallisationsseigg. gedehnter u. ungedehnter *Polybutadiene* (I) u. zur Ermittlung der Abhängigkeit der Kristallisation der *Butadien-Styrol*-(II)-Mischpolymerisate (-20° -Polymerisat) vom II-Gehalt. Ferner wurde der Einfl. der Mischung u. Vulkanisation auf krist. I (-20° -Polymerisat) studiert. Mit abnehmender Polymerisationstemp. nimmt die Kristallisationsneigung zu. Ein II-Geh. über 10% verhindert die Kristallisation. Gefüllte Vulkanisate zeigen geringeres Kristallisationsvermögen als die entsprechenden reinen Polymerisate. (J. Polymer Sci. 3. 465—80. Aug. 1948. Bartlesville, Okla., Phillips Petrol. Corp., Res. Dep.) SCHÄFF. 4030

Karl E. Beu, *Röntgendiagramme von gestrecktem Tieftemperatur-Polybutadien unter Verwendung von Molybdän-, Kupfer- und Chromstrahlung*. In Fortführung früherer Verss. (vgl. vorst. Ref.) wurden bei -30° die Röntgendiagramme von gestrecktem kristallinem *Polybutadien* (I), das bei -20° dargestellt u. bei 0° um 300% gedehnt worden war, aufgenommen. Bei Verwendung von Mo als Strahlungsquelle wurden Streueffekte der 0., 1., 2., 3. u. 4. Ordnung erhalten; wegen des relativ starken Untergrundes sind in diesen Diagrammen aber keine Einzelheiten zu erkennen. Dagegen konnten mit der längerwelligen Cu- u. Cr-Strahlung für die Streuung der 0. u. 1. Ordnung detailliertere Diagramme gewonnen werden. Solche Schichtliniendiagramme sind für die Ausführung von Strukturanalysen an kristallinem I bes. geeignet. (J. Polymer Sci. 3. 801—03. Dez. 1948. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Comp., Res. Dep.) FUCHS. 4030

Ingvar Jullander, *Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstante von Nitrocellulose*. Von 7 verschied. Fraktionen von *Nitrocellulose*, gelöst in Aceton, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstante s u. der relativen Viscosität η_r gemessen. Zur Extrapolation der s -Werte auf $c = 0$ ($=s_0$) ist die c -Abhängigkeit von s wegen des steilen Anstieges von s bei kleinen c -Werten wenig geeignet. Wesentlich genauer läßt sich die Extrapolation für die c -Abhängigkeit der Größe $s \cdot \eta_r$ durchführen. Für s_0 (in 10^{-13} cgs-Einheiten) wurde so bei den in () genannten viscosimetr. Mol.-Geww. gefunden: 7,1(22400); 8,3(31600); 12,0(77000); 14,5(149000); 18,1(195000); 25,3(344000) u. 26,2(530000). (J. Polymer Sci. 3. 631—34. Okt. 1948. Uppsala, Univ., Inst. of Physical Chem.) FUCHS. 4050

P. Fischer und C. Heusghem, *Untersuchung einer chemischen Bindung Ovalbumin-Glutathion*. Auf Grund zahlreicher Verss. kommen Vff. zu der Schlußfolgerung, daß es sich bei der Bindung zwischen Glutathion (I) u. Ovalbumin (II) nicht um Adsorption, sondern um eine chem. Rk. handelt, die von dem II-Zustand abhängt. Mit zunehmender Denaturierung steigt die Bindungsfähigkeit von I an II, während II-Alterung zu einer Abnahme führt. Die Art der chem. Bindung kann nicht völlig geklärt werden, sie beruht wahrscheinlich auf einer Rk. zwischen den —SH-Gruppen von I u. II-Cystein, die aber nicht zu einer —S—S-Bindung führt. Vff. vermuten die Bldg. von Sulfon- bzw. Sulfoxydgruppen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 571—83. Sept./Okt. 1948. Liège, Univ., Labor. de Pathol. générale et Chim. méd.) KRUSEN. 4070

D. G. Dervichian und H. J. Van den Berg, *Phasengleichgewichte in Proteinlösungen*. I. Mitt. *Das System Gelatine-Ammoniumsulfat-Wasser*. In dem System Gelatine (I)— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -W. lassen sich 4 verschied. Fälle feststellen, die zum größten Teil von der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. abhängig sind. Die bei p_{II} 4 u. 36,7 $^{\circ}$ unternommenen Verss. ergaben bei einem Geh. bis zu 6% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eine Phase einer I-Lösung. Zwischen 6 u. 8% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ liegt ein Gebiet, in dem zwei fl. Phasen vorliegen, von denen eine nur I, die andere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthält. Bei 8—9% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tritt Bldg. von 3 Phasen ein: Niederschlag, I-Lsg. u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung. Bei einem Geh. von 3% I besteht dieses Gleichgewicht bis zu einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. von 12%, woraus Vff. auf das Vorhandensein zweier Fraktionen in I schließen. Bei höheren $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konz. existieren nur noch 2 Phasen: Nd. u. wss. Lösung. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 559—62. Sept.-Okt. 1948. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de Chem. Phys.) KRUSEN. 4070

R. Signer und T. Brechbühler, *Untersuchung der Elektrophorese einer Mischung von Thymonucleinsäure und Methylcellulose*. Bei der Elektrophorese wandern in verd. Lsgg. die Thymonucleinsäure u. die Methylcellulose nahezu unabhängig voneinander, während bei höheren Konz. sich die Wanderungsgeschwindigkeiten gegenseitig beeinflussen. (Bull. Soc. chim. belges 57. 163—69. Mai 1948. Bern [Schweiz], Univ.) W. BROSER. 4090

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Raymond Daudel, *Über die Möglichkeit der Komplexbildung zwischen cancerogenen Stoffen und dem ihrer Wirkung unterliegenden Gewebe*. Nach O. SCHMIDT enthalten die cancerogenen KW-stoffe (I) Zonen mit erhöhter Dichte an π -Elektronen, entsprechend mehrfachen chem. Bindungen, die durch Addition zwischen I u. dem Substrat Komplexe (II) bilden. Diese II verursachen die Zellteilung u. können die prim. Krebsbildungs-Rkk. katalysieren. In unmittelbarer Nähe der wirksamsten Zonen finden in vivo Oxydationen statt. Vf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Mesomerie nimmt in der Reihe *Bzl.* (III), *Naphthalin*, *Anthracen*, *Phenanthren* die Bindungsenergie zu ($k = 0,667; 0,725; 0,737; 0,775$). Der Bindungsindex aller I liegt also höher als der des III. 2. Im allgemeinen beobachtet man, daß die Energie, die für das Auftreten cancerogener Eigg. erforderlich ist, um so geringer ist, je größer die Energie der freien Valenz der akt. Zone ist. Hieraus ergeben sich in der Benzanthracen-Reihe Ladungswerte von 2 e statt 0,44 nach SCHMIDT bzw. 1,29 e nach PULLMANN (1946). Ähnliche Werte kann man für die Azoverbb. annehmen. Unter Berücksichtigung der Rolle des N ergibt sich für die Benzacridin-Reihe ungefähr 1,980 e, nicht übereinstimmend mit 2,000 der Benzanthracen-Reihe. Im Hinblick auf die cancerogene Wrkg. scheint die auf Methylgruppen beruhende Ladung nicht mit der auf N beruhenden Ladung äquivalent zu sein. Die Ggw. von N führt zu einer Festigung der Bindung zwischen *Methyl* und dem Ringsystem. Hierdurch lassen sich vielleicht die Unterschiede in der cancerogenen Wrkg. zwischen *3-Methyl-10-äthyl-7,8-benzacridin* u. *2-Methyl-10-äthyl-7,8-benzacridin* erklären. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1546—48. 10/5. 1948.) CARLS. 4160

J. Maisin und M. L. Beeckmanns, *Ernährung, Calorienbeschränkung und Krebs. Experimentalstudie über den Hautkrebs der Maus und den Leberkrebs der Ratte*. Calorienverminderung verzögert den Hautkrebs der Maus, der durch *Methylcholanthren* hervorgerufen wurde, begünstigt dagegen den Leberkrebs der Ratte, der durch *Dimethylaminoazobenzol* erzeugt wurde. Die Calorienverminderung scheint also kein eindeutig bestimmender Faktor zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 569—72. April 1948. Louvain, Univ., Inst. du Cancer.) CARLS. 4160

Ida Mann, *Einführung experimenteller Tumoren in die Augenlinse*. Die Behauptung der meisten Pathologen, daß jedes Gewebe oder Organ, das zur Zellteilung fähig ist, zum Sitz eines malignen Neoplasmas werden kann, steht im Gegensatz zu den Erfahrungen der Ophthalmologen, daß Carcinome der Linsen unbekannt sind, obwohl Mitosen im Linsenepithel auftreten. Zur Prüfung dieser Frage wurde experimentell Carcinomgewebe (wobei reine Impfstämme u. *carcinogene Substanzen* verwendet wurden) auf die Linsen von Mäusen verimpft u. gezeigt, daß es möglich ist, malignes Wachstum in Linsengewebe zu erzeugen. Das Wachstum dieser Linsentumoren wurde in Gewebekulturen untersucht. (Traus. ophthalmol. Soc. United Kingdom 67. [Sess. 1947] 141—53. 1948.) HOHENADEL. 4160

K. Saller, *Über das Blutbild und das Säure-Basenverhältnis im Urin Krebskranker*. Bereits früher wurde vom Vf. beim Blutstatus Krebskranker eine beschleunigte Senkung beobachtet, außerdem Tendenz zur Anämie, leichte Leukocytose, mit einer Vermehrung der Segmentkernigen u. eine Lymphopenie bei etwa zwei Drittel der Patienten. Es handelt sich hierbei um abnorme, aber nicht spezif. Erscheinungen. 80% der Krebskranken zeigten bei Magenauseberungen ein Säuredefizit u. rund 75% eine „gestörte Nierenfunktion“. Da nach Angaben von MARX bei Achylie eine Verschiebung der Harnkr. zur n. alkal. Seite nicht erfolgt, werden Rückschlüsse aus dem Verh. des Harns auf die Funktion des Magens gezogen. Als Behandlung der Krebskranken wird eine unspezif. Reiztherapie in Form von Überwärmungsbädern (SCHLEZN) vorgeschlagen, um die allg. Abwehrkräfte anzuregen; auf die Notwendigkeit einer *Salzsäure*-Zufuhr an Krebskranke wird verwiesen. Vf. vermutet, daß die übermäßige *Milchsäure*-Bldg. bei Carcinomkranken im Zusammenhang steht mit diesen Beobachtungen. Damit soll die Aurengung gegeben werden zu weiteren diagnost. Unterss. u. ein Hinweis zur Therapie, um Krebskranke von ihrem Überschuß an *Milchsäure* bzw. anderen Säuren zu befreien. (Hippokrates 19. 367 bis 370. Nov. 1948. Stuttgart, Robert Bosch-Krankenhaus.) HOHENADEL. 4160

A. Chamorro, *Biologische Grundlagen einer gemeinsamen Einwirkung von Hormonen und Röntgenstrahlen auf die krebskranken Zellen gewisser Drüsen unter Hormonprüfung*. Unter Röntgentherapie des Carcinoms widersteht ein Teil der Zellen der Bestrahlung u. vermehrt sich infolge dauernder, stimulierender Einww. des spezif. Hormons. Um

andererseits die malignen Zellen leichter durch Röntgenstrahlen zu zerstören, ist eine stimulierende Hormonbehandlung nötig, die die Zelle anregt u. in einen Zustand von Prämitose versetzt. Die Epitheliome, die nach diesem Verf. behandelt werden können, sind die der Brustdrüse (*Östrogen + Progesteron*), der Prostata (*Testosteronpropionat*), der Schilddrüse (*thyreotropes Hormon* bzw. *Propylthiouracil*), des Ovars (*Gonadotropin*), des Uterus (*Östrogen + Progesteron*), der Hypophyse (*Östrogen*) u. der Submaxillaris (*Androgene*). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142, 3–4. Jan. 1948. Paris, Inst. Pasteur, Labor. Pasteur de l'Inst. du Radium.) WESLY. 4160

L. G. Huis in't Veld und E. Dingemans, *Ausscheidungskurven von 17-Ketosteroiden bei Patienten mit Nebennierenrindentumoren*. Die Ergebnisse der Best. von 8 verschied. 17-Ketosteroiden im Urin von 9 weiblichen u. einem männlichen Patienten mittels der von ZIMMERMANN (Hoppe-Seylers' Z. physiol. Chem. 233, [1935.] 257; 245, [1936.] 47) angegebenen colorimetr. Meth. werden mitgeteilt. Von den weiblichen Patienten wiesen 2 Carcinome u. 3 Adenome der Nebennierenrinde auf. Drei Patientinnen waren Fälle von Intersexualität; bei zweien von diesen wurde die eine Nebenniere extirpiert u. erwies sich als stark vergrößert. Bei der 9. Patientin zeigte sich bei der Sektion eine ausgesprochene Hyperplasie der Zona reticularis. Der männliche Patient war ein Fall von CUSHING'schem Syndrom mit Nebennierenrindencarcinom. — Die Befunde sind in Diagrammen u. tabellar. zusammengestellt. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16, 9–15. 1948. Amsterdam, Univ., Pharmaco-Therap. Labor.) VINCKE. 4160

R. S. de Ropp, *Wirkung von Streptomycin auf Pflanzentumoren*. Zur exakteren Dosierungskontrolle der Wrkg. von *Streptomycin* (I) auf die Tumorzellen der Pflanzengallen wurden folgende in vitro-Verss. angesetzt: Zylinder von Carottengewebe (10 : 6 mm) auf Zucker-Mineral-Agar wurden mit einer Suspension hochvirulenter Gallenorganismen bedeckt. Nach 1, 2, 6 u. 8 Tagen wurden die Carottenstückchen auf einen Agar übertragen, der 50%⁰/₁₀₀ I enthielt u. die Oberfläche mit einer Fl. bedeckt, die 500%⁰/₁₀₀ I enthielt. Nach 3wöchiger Inkubationszeit im Licht bei 25° war folgende Entw. von Tumoren in den verschied. behandelten Gruppen zu beobachten: von den unbehandelten Kontrollen hatten alle Fragmente Tumoren, ebenso die, bei denen das Intervall zwischen Beimpfung u. I-Behandlung 6 u. 8 Tage betrug, während sich nach einem Intervall von 2 Tagen nur 3 von 10, nach 1 Tag 1 von 10 Tumoren entwickelten. (Nature [London] 162, 459. 18/9. 1948.) HOHENADEL. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

George Kalnitsky, *Die Wirkung von BaCl₂, MgCl₂ und Fluoracetat auf die Bildung und Ausnutzung von Citrat*. BaCl₂, MgCl₂ u. Na-Fluoracetat (I) erhöhen die Citrat²⁻(II)-Bldg. aus Oxalacetat durch Nierenrindenbrei von Kaninchen. Hierbei sind Mg⁺⁺-Ionen doppelt so wirksam wie Ba⁺⁺-Ionen, deren erstes Konzentrationsoptimum bei 7–8 · 10⁻³ Mol liegt. Die Ba⁺⁺-Ionen scheinen mehrere Konzentrationsoptima zu haben; in höheren Konz. wirken sie hemmend. Die Beschleunigung der II-Bldg. scheint auf einer Hemmung der Citratausnutzung zu beruhen. Chloracetat (0,005 u. 0,01 Mol) verursacht eine 40%^{ig}. Hemmung, Jod- u. Bromacetat eine 64–68%^{ig}. Hemmung der II-Bldg. MgCl₂ u. I haben annähernd gleiche Wirkung. Mg-Acetat entspricht in der Wrkg. dem BaCl₂. (Arch. Biochemistry 17, 403–11. Juni 1948. Iowa Univ., Dep. of Biochem.) CARLS. 4200

E. R. Stadtman und H. A. Barker, *Zwei neue Reaktionen, welche Acetylphosphat liefern*. Während der Unters. der Umwandlung von A. + Acetat in Capronsäure durch ein Enzympräp., welches aus *Clostridium kluyveri* erhalten wurde (BORNSTEIN u. BARKER, C. 1949. I. 806), wurden zwei neue Rkk. beobachtet, welche Acetylphosphat liefern. Die erste Rk. ist eine Oxydation von Acetaldehyd in Ggw. von anorgan. Phosphat. Diese erfolgt nicht in Abwesenheit von Phosphat (oder Arsenat). Sie verläuft aerob in Ggw. von Methylenblau als Elektronenträger, anaerob ohne Methylenblau. Während der Oxydation von Acetaldehyd verschwindet das anorgan. Phosphat, u. es wird eine äquivalente Menge einer labilen Phosphatverb. gebildet. — Die zweite Rk. kann als „phosphoroklastische“ Zers. von Acetoacetat beschrieben werden: $CH_3COCH_2COO^- + HPO_4^{2-} \rightarrow CH_3COOPO_3^{2-} + CH_3COO^-$. Für jedes Mol von zerlegtem Acetoacetat entstehen zwei Mol Acetat (freies Acetat + Acetylphosphat). Anorgan. Phosphat verschwindet, u. es wird eine äquivalente Menge von Acetylphosphat gebildet. — Die erwähnte labile Phosphatverbindung liefert mit Hydroxylamin eine Hydroxamsäure. Sie wird vollständig hydrolysiert durch das Phosphatreagens von FISKE-SUBBAROW. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,5N HCl ist ident. mit der von synthet. Monoacetylphosphat. (J. biol. Chemistry 174, 1039–40. Juli 1948. Berkeley, Univ. of Calif.) HESSE. 4210

J. Maxwell Little, *Zwei Fraktionen von spezifischer Cholinesterase aus homogenisierten, normalem Mäusehirn*. Aus einem mit dest. W. bereiteten Homogenat von Mäuse-

hirn läßt sich durch Kochsalzzugabe (0,075 Mol) ein Nd. abzentrifugieren, der sich durch Einstellen des p_{H} auf 7,5–8,0 vergrößern läßt u. eine Fraktion von spezif. Cholinesterase enthält. Die Verteilung der Fermentaktivität auf den Nd. u. die überstehende Lsg. ist unabhängig von der Anwesenheit intakter Zellen u. kann daher nicht auf intra- u. extracellulären Fraktionen beruhen. Die Fermentaktivität der 2 Fraktionen hat das gleiche p_{H} -Optimum; es besteht kein Unterschied im Verh. gegenüber *Acetyl- β -methylcholin*, *Propionylcholin*, *Butyrylcholin*, *Benzoylcholin* u. *Äthylbutyrat*. Bei 54° ist die Nd.-Fraktion beträchtlich hitzlabiler als die in Lsg. gebliebene. Die Hitzeinaktivierung scheint eine Rk. 2. Ordnung zu sein. (Amer. J. Physiol. 153. 436–43. 1/6. 1948. Winston-Salem, N. C., Bowman Gray School of Med. of Wake Forest Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) RUPPERT. 4210

Jean Roche und Muhammed A.-M. Abul-Fadl, *Beziehung zwischen den Aminogruppen der Phosphatasen und der Fermentaktivität. Formaldehyd u. Phenylisocyanat* hemmen gereinigte saure u. alkal. Phosphatasen (I), wahrscheinlich durch Blockierung der Aminogruppen. Mit der Formaldehydhemmung ist wenigstens zum Teil eine Denaturierung der I verbunden. Alkal. u. saure I zeigen in ihrer Empfindlichkeit gegen diese Hemmstoffe Verschiedenheiten; innerhalb der alkal. I unterscheidet sich die Darmphosphatase von derjenigen der Niere, innerhalb der sauren I das Leberferment von dem der Pilze. Die Ursache ist in der Beschaffenheit des Apofermentes zu suchen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 427–34. Juli/Aug. 1948. Paris, Coll. de France, Biochimie gén. et comp.) RUPPERT. 4210

Hermann Stetter, *Enzymatische Mikroanalyse des Fluor-Ions*. Es wird eine Meth. zur Best. von Fluor-Ion entwickelt, die auf der Schädigung der Kartoffelphosphatase durch F^- beruht. Dazu wird der Einfl. von Temp., p_{H} , Konz. an Substrat u. Enzym eingehend untersucht. Bei p_{H} 3,8 liegt das Empfindlichkeitsmaximum u. das Minimum des störenden Einfl. der meisten Fremdionen. In der Praxis wurde jedoch meist bei p_{H} 4,1 gearbeitet, da hier der störende Einfl. von Al^{+++} , Be^{++} u. MoO_4^{--} am kleinsten ist. Die günstigste Substratkonz. ist 0,05–0,1 molar. Die Empfindlichkeit der Rk. steigt mit sinkender Temp., im Mittel 0,02 γ /ml. Das Ferment-Fluorid-Gemisch wird 120 Min. lang bei 20° mit Mononatrium-Phenylphosphat-Lsg. behandelt u. das frei werdende Phenol nach HELFERICH u. STETTER (C. 1949. II. 1098.) jodometr. bestimmt. Störungen durch Al^{+++} u. TiO^{++} sollen dadurch vermieden werden können, daß man dem Ferment vor der Best. größere Mengen beider Ionen zusetzt. Auf derselben Grundlage wird eine Mikrometh. entwickelt, welche in Trinkwasser, tier. u. pflanzlichem Material 0,05 bis 1 γ F^- mit $\pm 0,001$ –0,01 γ Genauigkeit erfaßt. (Chem. Ber. 81. 532–40. Dez. 1948. Bonn, Univ., Chem. Inst.) WIECHERT. 4210

F. H. Johnson, W. J. Kauzmann und R. L. Gensler, *Die Urethanhemmung der Invertaseaktivität in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck*. Die durch Urethan (I) verursachte Hemmung der Aktivität von Invertase (II) aus „Difco“-Hefe wird beim p_{H} -Optimum von 4,5 durch Temp. zwischen 16 u. 45° kaum beeinflusst. Dagegen wird sie durch Druck von 680 at erhöht, woraus eine Volumenänderung von minus 10 ml/Mol für die Rk. zwischen I u. II errechnet werden kann. Bei Temp. zwischen 50 u. 65° wächst die durch I hervorgerufene Hemmung der II rasch, kann jedoch durch Druck von 680 at hintangehalten werden. Durch Druckerhöhung kann auch die durch Temperatursteigerung über 60° hervorgerufene Hitzeinaktivierung verringert werden. Die II-Aktivität ist bei p_{H} 7,0 geringer u. wird durch I mehr als bei p_{H} 4,5 gehemmt. Druckerhöhung steigert auch hier die Aktivität bei Ggw. u. Abwesenheit von I. (Arch. Biochemistry 19. 229–36. Nov. 1948. Princeton, N. J., Univ., Dep. of Biol. and Chem.) LOCH. 4210

Y. de Hemptinne, *Über Amylasen und ihre Wirksamkeit*. (Vgl. Bl. Ecole Meun. Belge 3/4. [1948.] 23.) Übersicht. (Fermentatio [Gand] 1948. 66–87. Juli/Sept. Gent, Hoogeschool voor Gistingsbedrijven.) WESLY. 4210

R. Sutra, *Beziehung zwischen Wirkung der Amylasen und Bau des Stärkemoleküls*. Durch die Amylasen wird Stärke verflüssigt u. zu Maltose verzuckert. Ersteres beruht auf einem Demineralisationsvorgang. Über den Aufbau des Kettenmoleküls Stärke aus Glucose- oder Maltosebausteinen kann man sich noch keine experimentell gesicherte, klare Vorstellung machen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 439–49. Juli/Aug. 1948. Paris, Inst. de Biol. physico-chimique.) RUPPERT. 4210

Bhagwan S. Lulla, *Untersuchungen über Bakterienamylasen*. 1. Mitt. *Einfluß verschiedener Formen von Stickstoff auf die Bildung der Amylase in Bakterien*. Auf die Bldg. von α -Amylase in *Bac. subtilis* (Stamm N. C. T. C. 2027 N) hat Ammoniumlactat den stärksten Einfl.; es folgen Ammoniumbutyrat u. -citrat. Sehr gute Wrkg. zeigt ferner Glutaminsäure. (J. Indian chem. Soc. 25. 119–26. März 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE. 4210

W. Z. Hassid und M. Doudoroff, *Enzymatisch synthetisierte Polysaccharide und Disaccharide*. Übersichtsbericht mit 79 Literaturzitaten. Synth. von Stärke erfolgt nicht durch Amylase, sondern durch Phosphorylase über Glucose-1-phosphat. Ähnlich sind die Disaccharidasen nicht zur Synth. von Disacchariden befähigt; es werden besondere Enzyme benötigt (z. B. Saccharophosphorylase), die mit den zur Synth. von Lävan, Dextran usw. befähigten Enzymen zur Klasse der *Transglykosidasen* zusammengefaßt werden. (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 5. 101—27. 1948. Berkeley, Calif.) HESSE. 4210

J. Moniz de Bettencourt und L. Abecasis, *Aneurinase und Acetylcholinwirkung auf das Herz*. Am Herzen der Schildkröte *Clemmys leprosa* wurde *Aneurinase* aus Organen von *Carassius carassius* u. *Penaes Caramote* appliziert, dadurch läßt sich die Empfindlichkeit gegenüber *Acetylcholin* reduzieren bzw. beseitigen. Durchströmung mit B_1 -Lsgg. oder *Hefeextrakt* stellt sie wieder her. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1147—48. Sept. 1948.) JUNG. 4210

J. Moniz de Bettencourt und M. Rodrigues Cardoso, *Aneurin und Hemmung der Cholinesterase durch Eserin*. (Vgl. vorst. Ref.) *Aneurin* vermag die Aktivität von *Eserin* gehemmter *Cholinesterase* nicht wiederherzustellen (Esterase aus Meerschweinchenblut, Meth. nach GLICK). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1149. Sept. 1948. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) JUNG. 4210

H. Blaschko, Pamela Holton und G. H. Sloane Stanley, *Die Decarboxylierung von β -3,4-Dioxyphenylserin (Noradrenalin-carbonsäure)*. Verss. mit Gewebsextrakten aus Meerschweincheniere u. Nebennieren zeigten, daß β -3,4-Dioxyphenylserin (I), wegen seiner nahen strukturellen Verwandtschaft mit *Noradrenalin* „*Noradrenalin-carbonsäure*“ genannt, kein Substrat für *Dopadecarboxylase* (II) darstellt. Extrakte aus Meerschweinchennebeniere enthalten keine II u. decarboxylieren nicht I. I wird durch ein Acetontrockenpräp. aus *Streptococcus faecalis* R decarboxyliert. Das dabei gebildete Amin wurde im pharmakolog. Test als (-)-*Noradrenalin* bestimmt. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 315—19. Dez. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.) SCHORMÜLLER. 4210

A. Cantarow und L. L. Miller, *Nichtausscheidung von alkalischer Phosphatase aus ikterischem Serum durch die Galle normaler Hunde*. Plasma mit hoher Aktivität an alkal. Phosphatase (I) von Hunden mit Obstruktionsikterus wurde intravenös 3 Hunden mit Duodenalfistel (THOMAS-Typ) injiziert. Die Serum-I blieb bei den Empfängerhunden auf einem hohen Spiegel mindestens 48 Std. lang, u. nur sehr wenig der infundierten I wurde durch die Galle ausgeschieden. Dies besagt, daß eine n. funktionierende Leber I dieser Art nicht aktiv aus dem Blut entfernt, was hinwiederum im Gegensatz zur Hypothese steht, daß dieses Ferment aus extrahepat. Geweben stammt. (Amer. J. Physiol. 153. 444—46. 1/6. 1948. Philadelphia, Pa., Jefferson Med. Coll., Dep. of Biochem.) RUPPERT. 4230

G. Dessaux, *Über die Pyrophosphatasen im Hepatopankreas von Helix pomatia L.* Extrakte des Hepatopankreas von *Helix pomatia* L. zeigten roh oder nach Dialyse *Pyrophosphatase* (I)-Wirkg., deren Stärke pH -abhängig war u. Maxima bei pH 6,5; 4; 9,5 aufwies. Die Wirksamkeit von I wurde durch *Mg*-, *Mn*- u. *F*-Ionen bei verschied. pH in wechselnder Weise beeinflusst. Diese Verhältnisse erinnern an das Verh. der I bei den Vertebraten (BAMANN u. SALZER, C. 1938. I. 2895; ROCHE u. BAUDOIN, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. [1943.] 245). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 516—18. April 1948. Lyon, Fac. des Sci., Labor. de physiol. générale et comparée.) ERXLIEBEN. 4230

Jane Harrison Humm, Charles D. Kochakian und Mary N. Bartlett, *Wirkung von Kastration und Steroiden auf die Arginase und Phosphatasen der Organe des Meerschweinchens*. Männlichen Meerschweinchen, die bei einem Gewicht von ca. 250 g kastriert worden waren, implantierte man 35 Tage später subcutan eine wechselnde Zahl von Preßlingen folgender Steroide (I): *17-Methylosteron*, *Testosteron* (II), *II-Propionat*, *17-Methylandrostanol-(17 α)-on-3*, *Androstanol-(17 α)-on-3*, *17-Methylandrostandiol-(3 α ,17 α)* u. *Androstandiol-(3 α ,17 α)*. — Die Kastration bewirkte binnen 30 Tagen eine Abnahme der Arginaseaktivität gegenüber den n. Kontrolltieren; diese Differenz war jedoch nach 90 Tagen verschwunden. Durch keines der I wurde ein bemerkenswerter Anstieg der Aktivität des genannten Enzyms bewirkt. Durch die Kastration kam es weiter zu einer Abnahme der alkal. Phosphatase in der Niere; der Geh. an diesem Enzym wurde durch die Applikation der I wieder der Norm angenähert. Weder Kastration noch I hatten einen Einfl. auf den Geh. der Niere an saurer Phosphatase oder auf die Aktivität der Leberfermente. (Amer. J. Physiol. 155. 251—54. Nov. 1948. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Physiol. and Vital Econ.) VINCKE. 4230

Charles D. Kochakian und Constance E. Stettner, *Wirkung von Testosteronpropionat und Wachstumshormon auf die Arginase und Phosphatasen der Organe der Maus*. Bei den in der früher beschriebenen Weise (vgl. vorst. Ref.) behandelten Tieren erzeugte *Testosteronpropionat* (I) eine ausgeprägte Zunahme der Arginaseaktivität, geringe Zunahme

der Aktivität von saurer Phosphatase u. beträchtliche Abnahme der Aktivität von alkal. Phosphatase der Niere. *Wachstumshormon* (II) war wirkungslos; bei gleichzeitiger Applikation von I + II senkte es die I-Wrkg. auf die Arginase. Beide Hormone waren auf die Leberenzyme ohne Wirkung. (Amer. J. Physiol. 155. 262—64. Nov. 1948.)

VINCKE. 4230

Charles D. Kochakian, E. E. Garber und Mary N. Bartlett, *Wirkung von Östrogen allein und kombiniert mit Testosteron auf das Körper- und Organgewicht und die Arginase und Phosphatasen der Organe der Maus*. Verss. an im Gewicht von 17—19 g kastrierten ♂ Mäusen, die 1 Monat später subcutane Implantate je eines Preßlings von Testosteron (I), α -Östradiol (II), *Bisdehydrodoisynolsäuremethylester* (III), *1-Methylöstradiol* (IV) u. *1-Methylöstron* (V) erhielten. Alle Verss. dauerten 16 Tage u. solche mit I u. II außerdem auch noch 10 u. 30 Tage. — Es zeigte sich, daß III ca. 8 mal u. IV 4 mal stärker resorbiert wurde als II. Durch gleichzeitige I-Applikation wurde die Resorption von II bzw. III nicht beeinflußt. II bzw. III bewirkten eine starke Senkung des Körpergewichtes. Diese beiden Östrogene verursachten ebenso wie I eine Zunahme der Arginaseaktivität der Niere bzw. (III) der Leber, während II hier unwirksam war. Die Östrogene wirkten auf die Phosphatasen der Niere nicht ein. Dagegen wurde durch II u. III ein Anstieg der alkal. Phosphatase der Leber u. durch III auch eine Zunahme der sauren Phosphatase dieses Organs erzeugt, während II hier wirkungslos war. IV u. V waren ohne Einfl. auf die Fermentaktivitäten. (Amer. J. Physiol. 155. 265—71. Nov. 1948.)

VINCKE. 4230

Albert Dorfman, Melvin L. Ott und Richard Whitney, *Der Inhibitor für Hyaluronidase im menschlichen Blut*. DORFMAN, OTT u. REIMERS (Federation Proc. 6. [1947.] 248) haben die Enzymnatur des nach HAAS (J. biol. Chemistry 163. [1946.] 63, 89, 101) als „*Antivasin*“ bezeichneten Inhibitors im Blut bezweifelt. Diese Meinung wird durch neuere Befunde verstärkt. Untersucht wurde die *Hyaluronidase* (I) des Stieres u. ihre Hemmung durch menschliches Blut. — Wahrscheinlich handelt es sich bei I um ein Protein. — Normale Männer im fortpflanzungsfähigen Alter haben einen niedrigeren Geh. an I im Blut als die übrigen untersuchten Gruppen. Es scheint, daß der Geh. an I im Blutsrum hierbei umgekehrt proportional dem Geh. des Samens an I ist. (J. biol. Chemistry 174. 621—29. Juni 1948. Washington, Army Med. Dep., Res. and Graduate School.)

HESE. 4230

M. I. Grossman und C. R. Robertson, *Hemmung der Magensaftsekretion bei Hunden durch Histaminase*. Aus der Rinde von Schweinenieren wurde ein Histaminase(I)-Präp. hergestellt, das ca. 1,2 WHINTROP-Einheiten (E.) pro mg Trockenpulver hatte. Die Magensaftsekretion, die durch subcutane Verabreichung von je 0,0125 mg Histamindihydrochlorid alle 10 Min. bei Hunden erzeugt wurde, konnte durch intravenöse Gabe von 20 E. 1/kg Körpergewicht deutlich gehemmt werden. Keine tox. Nebenerscheinungen. Die Magensaftsekretion bei Nahrungszufuhr u. durch parasymphaticomimet. Stoffe war durch dies I-Präp. in gleicher Weise zu hemmen. Es kann noch nicht gesagt werden, ob die Hemmung der Magensaftsekretion wirklich durch die I des verwendeten Extraktes erfolgt oder vielleicht durch irgendeinen anderen Faktor. (Amer. J. Physiol. 153. 447 bis 453. 1/6. 1948. Chicago, Ill., Univ. of Ill., Coll. of Med., Dep. of Clin. Science.)

RUPPERT. 4230

H. van Goor und J. C. E. Bruens, *Kohlensäureanhydrase in den Speicheldrüsen und im Speichel*. Kohlensäureanhydrase (I) findet sich in sehr hoher Konz. in der Parotisdrüse, in kleineren Mengen in der Submaxillaris- u. in der Sublingualisdrüse. — Die im Speichel sich findenden kleinen Mengen I spielen keine wesentliche Rolle. (Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 65—67. 1947/1948. Utrecht, Univ.)

HESE. 4230

W. Ss. Schapot und A. M. Witirinskaja, *Über die Unterdrückung des Gärvermögens von Torula utilis durch Luftsauerstoff*. Im Vgl. zur Kontrollkultur (in CO₂ kultiviert) ist das Gärvermögen der stark belüfteten Kultur von *Torula utilis* stark oder völlig unterdrückt, während die Intensität der Atmung unverändert bleibt. Durch den Luftsauerstoff werden die Fermentbindungen u. der Stoffwechsel der nachfolgenden Generationen tiefgreifend u. langandauernd so verändert, daß die Hefe nur eine Atmung, jedoch keine Gärung aufweist. Diese Eig. wird nicht vererbt. Wird aerob gezüchtete Hefe in CO₂ gebracht, dann kehrt das Gärvermögen wieder. Die anaerob gezüchtete Hefe verliert bei der Belüftung ihr Gärvermögen fast vollständig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 61. 533—36. 21/7. 1948. Inst. für exper. Med. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

A. Lutz, *Das 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin, ein Wachstumsfaktor für einen Stamm von Mycobacterium rubrum*. (Vgl. C. 1949. I. 510.) 4-Methyl-5-(β -oxyäthyl)-thiazol, 2,4-Dioxyrimidin (Uracil) u. 2-Methyl-4-oxy-6-aminopyrimidin haben keine

Wrkg., 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin dagegen hat eine spezif. wachstumsfördernde Wrkg. (Pyrimidinwrkg.) für *Mycobacterium rubrum*. Die Stellung der Aminogruppe (am C 4) scheint eine wesentliche Bedingung für die spezif. Wrkg. zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 486—88. April 1948. Inst. Pasteur, Labor. de recherches sur la tuberculose.) CARLS. 4310

A. Lutz, *Das 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin, ein Wachstumsfaktor für einen Stamm des Paratuberkulosebaccillus*. Es wurde festgestellt, daß ein von Vf. 1946 gezüchteter Stamm des Paratuberkulosebaccillus (I) *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin* (II) als exogenen Wachstumsfaktor benötigt, während das gesamte *Aneurin*-(III)-Mol. als endogener Faktor wirkt. Die Spezifität der Wrkg. von II ist deutlich u. zeigt die Notwendigkeit der Aminogruppe in 4-Stellung. — I soll die 3. Etappe in der Entw. der Auxoheterotrophie nach SCHOPFER darstellen, die zum Verlust der vollständigen Synth. von III führt. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 24—30. 1948. Lausanne, Inst. de Bacteriol., u. Paris, Inst. Pasteur.) CARLS. 4310

Hans Hompesch, *Über den Stickstoff-Stoffwechsel der Diphtheriebakterien*. 1. Mitt. *Der aerobe Peptonabbau in glucosefreier und glucosehaltiger Peptonlösung durch die drei Typen der Diphtheriebakterien*. Der aerobe Abbau von Pepton (I) durch die drei Diphtheriebakterientypen *gravis* (A), *mitis* (B) u. *intermedius* (C) wurde im Verlauf von 14 Tagen in 1%ig. I-Lsg. mit u. ohne Zusatz von 1% Glucose, wobei die Keimzahlen durch Trübungsmessung, die entstandenen sauren bzw. alkal. Stoffwechselprodd. titrimetr. mit $n/40$ NaOH u. durch p_{H-} -Messung, Gesamt-N, Rest-N, Aminosäure-N u. NH_3 -N bestimmt wurden. In I-Lsg. stiegen nach etwas stärkerer anfänglicher Vermehrung bis zum 14. Tag die Keimzahlen allmählich an, wobei bei A u. B während der ersten 12 Std. saure Stoffwechselprodd., bei C alkal. auftraten, die im weiteren Verlauf kaum noch zunahmen. Alle 3 Typen zeigten zwecks Deckung des Nährstoff- u. Energiebedarfs eine starke Spaltung der Polypeptide unter Zunahme des Rest-N u. der Aminosäuren (II). Die Spaltung war anfänglich bei C stärker u. fiel dann stark ab, während sie bei A u. B gleichmäßig verlief. Der nicht aus NH_3 u. II stammende Rest-N fiel bei A u. B in den ersten 24 Std. stark ab u. zeigte bei C eine beträchtliche Zunahme. Der Gesamt-N schwankte bei allen 3 Typen nur geringfügig. In Glucose-I-Lsg. erfolgte unter Verwertung der aus der Glucosespaltung stammenden Energie bei den 3 Typen bereits während des 1. Tags eine erhebliche Keimvermehrung, wobei diese Keimzahlen von C u. dessen Säureldg. gegenüber den beiden übrigen Typen zurückblieben. Die Polypeptidspaltung war infolge Zurückdrängung durch die Glucosespaltung geringer als in glucosefreier Lösung. Infolge des schwächeren Glucoseabbaues durch C zeigt dieser eine stärkere Polypeptidspaltung als die anderen Typen. Die übrigen N-Fractionen verhielten sich, abgesehen von geringen Differenzen, wie in kohlenhydratfreier Nährlösung. Die Keimzahlen von C blieben in beiden Substraten hinter denen der anderen Typen zurück. — Außer einem intensiveren Polypeptid-N-Abbau zeigt C eine andersartige Deckung des N-Bedarfs, wobei für das Wachstum II verwendet werden, während A u. B den N-Bedarf größtenteils aus dem Rest-N bestreiten. C hat bezüglich Entw. u. Vermehrung andere Ansprüche an das N-haltige Substrat als die beiden übrigen u. räumen ihm eine Sonderstellung ein. Auch die größere Empfindlichkeit von C gegenüber Sulfonamiden beruht vielleicht auf Unterschieden im N-Stoffwechsel. Die Versuchsergebnisse sind möglicherweise auch von Bedeutung für die Deutung der Variabilität der Diphtheriebakterien u. die Frage der Einheitlichkeit der Typtoxine. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 152—80. 1948. Dortmund, Hygien. Inst.) K. MAIER. 4320

Mariam George und K. M. Pandalai, *Bedeutung des Grambakterientestes in Beziehung zur Penicillinbakteriostase. Magnesiumribonucleot (I) spielt bei gramnegativen Keimen die analoge Rolle wie Nucleinsäure bei grampositiven*. Zusatz von I stellt in Ggw. hoher Penicillin(II)-Konz. das Wachstum von Colibacillen wieder her. Durch Mg-Ionen allein wird dagegen die II-Wrkg. auf Coli- oder Dysenteriebacillen verstärkt. (Brit. med. J. 1948. I. 1028—29. 29/5. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) JUNKMANN. 4325

R. J. Evans, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der bakteriellen Empfindlichkeit gegen Sulfonamide unter Verwendung von Filterpapierscheiben*. Die Sulfonamide (I) wurden in überschüssiger KOH gelöst, auf p_{H-} 8 eingestellt u. auf eine Konz. von 200 mg/100 ccm verdünnt. Auf Filterscheiben (\varnothing 14 m/m) wurden jeweils 0,05 ccm der Lsg. aufgetragen u. im Vakuum eingetrocknet. Die Wirksamkeitskontrollen wurden in sterilfiltriertem Urin (frei von I-Antagonisten) in der Verdünnungsreihe vorgenommen. Als Nährboden für die Plattenvers. diente Herz-Pepton-Bouillon mit 6% Pferdeblut. Die Lyse der Blutkörperchen erfolgte durch wiederholtes Einfrieren und durch Saponinzugabe. Nach kurzer Bebrütung wurden die Blutproteine durch $1/2$ std. Erhitzen auf 100° gefällt. Durch Serienverdünnung wurde bei jeder Charge die Abwesenheit von I-Antagonisten mittels *Sulfathiazol* festgestellt. — Die mit diesem durch Agar-verfestigten Nährboden gegossenen Plat-

ten wurden mit ca. 16 Std. alten Kulturen der zu prüfenden Erreger angeimpft. Für Streptokokken wurde eine Verdünnung von 1:500, für coliforme Bacillen 1:6000 gewählt. Durch Auflegen der präparierten Filterscheiben auf die beimpften Platten u. Bebrütung kann die Hemmwirkg. der einzelnen I festgestellt werden. (J. of Hyg. 46. 422—25. Dez. 1948. London, St. Bartholomew's Hosp., Pathol. Dep.) IRRGANG. 4330

Martha F. Feger und Vincent du Vigneaud, *Durch die optischen Isomeren von β -2-Thienylalanin hervorgerufene Mikrobewachstumshemmung*. Durch Spaltung des Brucin-salzes des N-Formylthienyl-dl-alanins wurden die opt. Isomeren des Thienylalanins dargestellt. *Thienyl-d-alanin* (I) ruft keine nachweisbare Hemmung des Wachstums von *Saccharomyces cerevisiae* u. *Escherichia coli* hervor, während *Thienyl-l-alanin* (II) die doppelte Hemmung wie *Thienyl-dl-alanin* (III) hervorruft. Ebenso verhalten sich I, II u. III gegenüber *Lactobacillus Delbrückii* in Ggw. beträchtlicher Mengen *dl-Phenylalanin* (IV). Zur Aufhebung der Hemmung ist bei den drei Organismenarten die gleiche Menge IV erforderlich. (J. biol. Chemistry 174. 241—46. Mai 1948. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) CARLS. 4330

Milton Silverman, *Antagonistische Wirkung von Metallen auf die antibakterielle Wirksamkeit von Atebrin und anderen Arzneimitteln*. *Atebrin* (I) hemmt das Wachstum von *Escherichia coli*. Diese Hemmung wird durch Ca- u. Mg-Ionen aufgehoben (SILVERMAN, C. 1949. II. 222). Der Effekt wird nunmehr weiter untersucht. Außer Ca^{++} u. Mg^{++} zeigen Mn^{++} u. Ba^{++} diesen I-Antagonismus, nicht dagegen Cu^{++} , Zn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} u. Ni^{++} . Die Salze wurden als Chloride verwendet. Setzt man Na-Citrat hinzu, so wird die Wrkg. des Ca^{++} u. der anderen Ionen aufgehoben. Zwischen Ca^{++} u. I bestehen stöchiometrische Beziehungen. Die Hefe *Torula utilis* wird auch durch I gehemmt. Diese Hemmung wird durch Ca^{++} nicht beeinflusst. Ähnlich wie I werden auch *Chinin*, *Paludrin* (als Hydrochloride), *Plasmochin* (als Citrat), *Pentaquine* (als Monophosphat) u. *1.1'-Dimethyl-2.2'-cyaninchlorid* durch Ca^{++} in ihrer Wrkg. beeinträchtigt. Nach MASSART (vgl. Arch. Int. Pharmacodynamie 75. [1947.] 141) konkurrieren Kationen mit Acridinen bei der Adsorption an Ribonucleoproteide der Zelle. (Arch. Biochemistry 19. 193—98. Nov. 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Exp. Biol. and Med. Inst.) OFFE. 4330

R. Wolff, *Der Wirkungsmechanismus von Thiouracil auf das Wachstum von Lactobacillus casei*. (Vgl. C. 1948. II. 1425.) Bei Anwesenheit von Nucleinsäuren, Uridylsäure, Uridin u. deren Hydrolyseprodd. wird das in vitro Wachstum von *Lactobacillus casei* auch bei Anwesenheit von Uracil durch 10 γ Thiouracil gehemmt, während Uracil allein, ohne Nucleinsäuren getestet, die Wrkg. von Thiouracil aufhebt. (J. de Physiol. 40. 315 bis 317. 1948. Nancy, Fac. de Méd., Labor. de Chimie biol.) RUTKOWSKI. 4330

O. Lahelle, *Wirkung von Penicillin auf gewisse intestinale stabförmige Bakterien*. *Penicillinaseproduktion im Proteus morgani*. Unters. über *Penicillin*-(I)-Empfindlichkeit zeigen, daß *Proteus vulgaris* (II) relativ empfindlich, *Proteus morgani* (III) hochresistent gegen I ist, während *Escherichia coli* (IV) u. *coliforme Bakterien* eine Mittelstellung einnehmen. III u. IV bilden im Gegensatz zu II reichlich *Penicillinase* (V). III spaltet Zellen oder Zellgruppen mit ungleicher Fähigkeit zur V-Produktion ab. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 444—52. 1948. Oslo, State Inst. for Publ. Health, Bacteriol. Dep.) RUTKOWSKI. 4340

Per Holm, *Untersuchungen über die Penicillinempfindlichkeit von humanpathogenen Actinomyceten und Bemerkungen zur Penicillinbehandlung von Actinomycosis*. 29 Stämme von humanpathogenen, anaeroben Actinomyceten erwiesen sich als penicillinempfindlich. Suspensionen oder einzelne Keime als Impfmateriel entsprechen der Empfindlichkeit von Staphylokokken. Beimpt man dagegen mit ganzen Kolonien, so wird das Auftreten von 2 Gruppen beobachtet, von denen die Resistenz der einen gegen Penicillin (I) sehr viel höher, die der anderen nur wenig höher als diejenige von Staphylokokken ist. Vorschläge zur Therapie der anaeroben Actinomycose mit I werden gemacht, u. auf das stets gemeinsame Auftreten von Actinomyceten mit anderen, vorwiegend gramnegativen Bakterien wird hingewiesen. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 376—404. 1948. Kopenhagen, State Serum Inst.) RUTKOWSKI. 4340

Paul Hauduroy und Willy Rosset, *Veränderung der Streptomycinresistenz des Tuberkelbacillus durch den angewandten Nährboden*. Von 20 Stämmen waren in Ggw. von 10 γ/cm^3 *Streptomycin* (IV) resistent: in Nährlsg. von DUBOS (I) 35%, in Nährlsg. von SULA (II) 40%, in Nährlsg. von YOUNG (III) 40%. Einzelne Stämme sind also in I empfindlicher gegen die IV-Wrkg. als in II u. III. Die Unterschiede in der bakteriostat. Wrkg. sind immer gleichartig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 484—85. April 1948. Lausanne, Inst. d'hyg.) CARLS. 4340

J. L. Harris und T. S. Work, *Synthetische, dem Gramicidin S verwandte Pentapeptide*. Vorläufige Mitt. über im Hinblick auf die Struktur von Gramicidin S ($[\alpha$ -Valyl-ornithyl-leucyl-phenyl-alanyl-prolyl]_n, mit vermutlich n = 1 oder 2) (vgl. CONSDEN u. a., Bio-

chem. J. 41. [1947.] 596) unternommene Verss. zur Synth. von *cycl.* u. *acycl.* *Pentapeptiden* mittels an sich bekannter Methoden über die Carbobenzoxy-Verbb. der betreffenden Aminosäureazide. — *Carbobenzoxy-l-leucyl-l-phenylalanyl-l-prolinäthylester*, nicht krist.; — *Carbobenzoxy-l-leucyl-d-phenylalanyl-methylester*, F. 110°, Hydrazid, F. 170°; — *l-Leucyl-d-phenylalanyl-l-prolinmethylester*, als Hydrochlorid, F. 240°, $[\alpha]_D^{20} - 38,9^{\circ}$ ($c = 2,0$ in abs. CH_3OH); beide Tripeptide wirksam gegen *Staph. aureus*, *Strept. haemolyticus* u. *E. coli* zu 1–2 mg/ccm³; — *Carbobenzoxy-l-valyl- δ -carbobenzoxy-d-l-ornithin-methylester*, F. 150°; — *Carbobenzoxy-l-valyl- δ -carbobenzoxy-d-l-ornithyl-l-leucyl-l-phenylalanyl-l-prolinäthylester*, zunächst gelartig, nach häufiger Umfällung aus wss. Methanol, F. 128–132°, nach weiteren Umfällungen restliches Material, F. 164°; — *Carbobenzoxy-l-valyl- δ -carbobenzoxy-d-l-ornithyl-l-leucyl-d-phenylalanyl-l-prolinmethylester*, F. 198 bis 200°; — auch die opt. isomeren Pentapeptide unterscheiden sich nicht in ihrer antibakteriellen Wirksamkeit, wonach diese nicht auf dem Geh. an „unnatürlichen“ d-Komponenten, sondern auf der durch diese mitbedingten charakterist. Struktur beruhen dürfte (vgl. Biochem. Soc. Symposia 1. [1948.] 61). Möglicherweise ist auch die Ggw. von d-Verbb. Voraussetzung für die Cyclisation. (Nature [London] 161. 804–05. 22/5. 1948. Hampstead, London, Nat. Inst. for Med. Res.) GIBIAN. 4340

Emile Nihoul, *Die Bildung einer auf gram-negative Keime wirkenden antibiotischen Substanz durch eine Bacillenart*. Vff. beobachtete auf einer Kultur von *Escherichia coli* auf Petrischalen eine von jedem Wachstum freie Zone. Es gelang, den Antagonisten zu isolieren u. das von ihm gebildete Antibioticum (I) zu studieren. Die Wrkg. von I gegen gram-positive Keime direkt ist deutlich, die indirekte Wrkg. ist sehr gering. Durch Zentrifugieren einer Kultur, die nach 48 Std. auf Peptonwasser mit 2% *Glucose* erhalten wurde, Adsorption an Aluminium (BROCKMANN), Elution mit A. (pH 2), Konzentrieren im Vakuum konnte I auf das 100–200fache angereichert werden (mit 50–70% der ursprünglichen Wirksamkeit). I ist thermostabil, zwischen pH 3 u. 9 beständig, bei 2° u. bei 37° mindestens 24 Std., bei 100° etwa 1 Std. beständig, wird nicht von *Trypsin* angegriffen u. in seiner Wrkg. nicht durch Blut oder Serum beeinträchtigt. Es scheint dem amerikanischen *Polymyxin*, das durch Adsorption an Kohle in Elution mit Methanol gereinigt wurde, zu ähneln, aber wirksamer als dieses zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 562–63. April 1948. Liège, Univ., Labor. de bactériol. et parasitol.) CARLS. 4340

Daisy Robert und **Michel Macheboeuf**, *Untersuchungen über mit Aceton und Methanol aus Salmonella typhimurium extrahierbare Aminosäuren*. Während *Vibrio cholerae*, mit Aceton u. anschließend mit Methanol extrahiert, eine große Menge von Aminosäuren liefert, läßt sich mit Aceton aus *Salmonella typhimurium* nichts, u. mit Methanol nur sehr wenig extrahieren. In diesem Extrakt befanden sich nur 4 Aminosäuren: *Tyrosin*, *Glutaminsäure*, *Alanin* u. *Valin*. *Leucin* wurde nicht gefunden. (Ann. Inst. Pasteur 75. 254–58. Sept. 1948. Inst. Pasteur, Labor. de Chimie biologique.) RUTKOWSKI. 4350

J. W. Beard, *Die chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften von tierischen Viren*. Eine Zusammenfassung der bisher bekannten Eigg. von tier. Viren mit Literaturzusammenstellung bis 1947 (Physiol. Rev. 28. 349–67. Juli 1948. Durham, Duke Univ., School of Med. and Duke Hospital, Dep. of Surgery.) ARMBRUSTER. 4374

P. Lépine, **O. Croissant** und **R. Reinié**, *Elektronenoptische Struktur des Virus von Lymphogranulomatosis inguinale*. Vff. überprüfen früher gewonnene Ergebnisse an dem Virus von *Lymphogranuloma inguinale* (NICOLAS-FAVRESCHÉ Krankheit) (vgl. LÉPINE, GIUNTI, CROISSANT u. REINIÉ, Ann. Inst. Pasteur 73. [1947.] 822) elektronenopt. an goldbeschatteten Präpp. Es werden gleichmäßig kugelige Teilchen gefunden, in denen ein kernähnlicher dichter Teil zu beobachten ist, umgeben von einer protoplasm. Zone. Der Durchmesser beträgt 450–480 m μ . Beobachtete kleinere Teilchen entstehen durch Autolyse aus den Elementarkörperchen. Daneben können kleinere Körper beobachtet werden, die dieselbe morphol. Struktur wie die Elementarkörper besitzen u. die als Jugendformen angesprochen werden. Sie treten teilweise in Kolonien auf. (Ann. Inst. Pasteur 74. 421–23. Mai 1948. Inst. Pasteur, Service des Virus.) ARMBRUSTER. 4374

E. C. Grob, *Spektroskopische Untersuchungen an dem von Eremothecium Ashbyii Guill. gebildeten Flavin-Pigment*. *Eremothecium Ashbyii* Guillermond (I), ein auf Baumwollsamenskapseln vorkommender *Ascomycet*, bildet so beträchtliche Mengen *Lactoflavin* (II), daß Verff. zur industriellen Gewinnung dieses Vitamins ausgearbeitet wurden (französ. u. amerikan. Patente). — Durch Aufnahme von Extinktionskurven im sichtbaren Gebiet mit dem KOENIG-MARTENS-Spektrophotometer u. im UV mit dem Monochromator nach v. MURALT wurde auf Grund der Absorptionsmaxima festgestellt, daß II im Kulturmedium von I in freier Form vorliegt. Da auch andere Substanzen gebildet werden, die die Best. von II durch ähnliche Absorptionsmaxima stören, wurden die Extinktionskurven der gelben Form mit denen der weißen, II fast gar nicht bildenden Form von I

komplettiert. — Durch Ausschütteln mit Phenol nach EMMERIE (1939) konnte das Ergebnis bestätigt werden, bisweilen jedoch wurde eine kleine Menge gebundenes II in der wss. Phase beobachtet. (Z. Vitaminforsch. 20. 178—87. 1948. Bern, „Hallerianum“ u. Botan. Inst.) CARLS. 4380

■ E₁. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Gabriel Bertrand und Didier Bertrand, *Über den Rubidiongehalt in verschiedenen Familien der Phanerogamen*. Der durchschnittliche Geh. an Rb bei 65 Arten (300 Analysen) beträgt 18,9 mg je kg Trockenmasse, u. zwar u. a. bei den Gramineen 11,9, bei den Cruciferen 24,4 u. bei den Leguminosen 18,8 mg. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2104—06. 28/6. 1948. Paris.) RANG. 4410

Paul Hanower, *Über die Veränderung des Kohlenhydratgehaltes in den Topinamburknollen und ihren Keimen am Ende der Lagerungsperiode*. Die Knospenanlagen u. die mit ihnen verbundenen Keime der Knollen verschied. Topinambursorten enthalten eine von der restlichen Knolle sehr verschied., viel weniger links- oder viel mehr rechtsdrehende Kohlenhydratmenge. Je nach dem Entwicklungsgrad der Keime liefert die natürliche Hydrolyse in den Knollen (auf Kosten des Inulins) lösl. oder reduzierende Zucker in steigender Menge u. mit zunehmendem, negativem Drehwert. Die treibenden Keime folgen derselben Entw., ihre Kohlenhydrate bleiben aber weniger linksdrehend. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 360—62. 2/8. 1948.) RANG. 4420

A. Seybold, *Zur Kenntnis des Protochlorophylls*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1939. I. 3908.) An Hand der Absorptionskurven u. Absorptionsspektren von *Protochlorophyll* (I) a u. b (vgl. I. c.), *Chlorophyll* a u. b, *Protophaeophytin* u. b, *Phaeophytin* a u. b, *Protochlorophyllin* a u. b, *Chlorophyllin* a u. b wird diskutiert, ob die b-Komponente des I nicht der Chlorophyll b-Reihe, sondern der Chlorophyll a-Reihe angehört. Da die Konst. des Ib noch nicht aufgeklärt ist, kann nicht gesagt werden, wodurch die Unterschiede zwischen a u. b zustande kommen. Ob die I-Komponenten physiol. Vorstufen der Chlorophylle sind, ist gleichfalls noch nicht geklärt. (Planta 36. 371—88. 1948. Heidelberg, Univ., Botan. Inst.) MOEWUS. 4420

Enrico Romano, *Über das Reduktionsvermögen während der Bildung und der Keimung des Getreidekornes*. (C. 1949. I. 80.) (Ann. Staz. chim.-agrar. sperim. Roma [3]. 1948. Nr. 3. 1—6. Rom, Staz. chim.-agrar. sperim.) GRIMME. 4455

Raymond Quilichini, *Über die Reservestoffe und ihre Umwandlungen während der Keimung bei einigen Leguminosensamen*. Darst. der Veränderungen des Geh. der Samen von drei Leguminosenarten (*Dorycinium suffruticosum* Vill., *Cytisus alpinus* Mill. u. *Cercis siliquastrum* L.) an Proteinen, Totallipiden u. Gluciden (Stärke, hydrolysierbare u. reduzierende Zucker) vom 1. bis 9. Tag der Keimung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 362—63. 2/8. 1948.) RANG. 4455

Roger David, *Stimulierungsversuche der Keimung von Pinus maritima*. Bei ca. 400 Verss. mit Samen von *P. maritima* bei 27° wurde die Keimung durch Indoleessigsäure (I; Konz. von 0,001 mg bis 1 cg/Liter) u. Aneurin stimuliert. Keimungssteigerung durch I 6—44%. Ascorbinsäure, Lactoflavin, Thioharnstoff, Nicotinsäure, Lsgg. von MgSO₄, MnSO₄, ZnSO₄, CuSO₄ u. FeSO₄ (Konz. 1—20 g/Liter) u. ultraviolette Bestrahlung hatten keine Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1545—46. Dez. 1948.) RANG. 4455

Gaston Ducet, *Synthese und Abbau von Cholinverbindungen*. Die Unters. über den Geh. an Cholin (I) in der Sojapflanze ergaben, daß der Anteil an fettlösl. I in Form von *Lecithin* (II) größer ist als der wasserlösl. I-Anteil in Form von *Glycerophosphocholin* (III). Bei jungen, wachsenden Pflanzen nimmt II stark zu, ohne daß sich die Konz. an III wesentlich ändert. Es wird angenommen, daß III eine Zwischenstufe der Synth. von II aus I ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 871—73. 27/10. 1948.) v. PECHMANN. 4460

A. Cottenie, *Die Wuchsstoffe und ihre Bedeutung für die Pflanzenzucht*. Übersicht über die Förderung der Wurzelbldg., die Behandlung von Samen, Blumenzwiebeln u. Knollen, das Abfallen von Äpfeln u. Birnen, die Erzeugung parthenokarper Früchte, die Frostwrkg. u. die sonstige hemmende Wrkg. der Wuchsstoffe u. die Unkrautbekämpfung. (Meded. vlaamse chem. Veren. 10. 132—38. Juni 1948.) WESLY. 4485

Je.A. Makarewskaja, *Veränderung in der Bioszusammensetzung der regenerierenden Steckreisler der Weibrebe*. Steckreisler wurden in Sand bei +8° bzw. im Kälteschrank bei -8° 4 Monate lang gehalten, dann 48 Std. in eine 0,01%ig. Heteroauxin(I)-Lsg. bzw. in W. gesteckt, bei 26° im Treibhaus unter einer Sägespäneschicht untergebracht u. nach 20 Tagen (bei den gekühlten Proben nach 27 Tagen) der Geh. an Gesamt- u. freiem Bios (II) aus der Anzahl der nach Bioshunger gebildeten Hefezellen nach 48 Std. Autolyse bestimmt. Es ergab sich, daß die bei +8° gehaltenen Reiser eine stärkere Neigung zur Bldg. von Trieben

aufwiesen, während die bei -8° gehaltenen eine größere Neigung zur Wurzel- u. Callusbildung zeigten. I begünstigte die Bldg. der Wurzeln u. hemmte die der Triebe. Der Geh. an Gesamt-II nahm unterhalb 0° u. mit I ab. Diese Reiser mit verstärkter Wurzel- u. Callusbldg. enthielten in allen Geweben mehr freies II. Danach ist der Eiweißzerfall hier stärker als bei intensiver Triebbildung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 557—60. 21/7. 1948. Botan. Inst. der Akad. der Wiss. der GrusSSR.)

v. WILPERT. 4485

Edith Raadts, *Über den Einfluß der Ascorbinsäure auf die Auxinaktivierung*. Mit dem Tageslicht-Hafertest werden gelegentlich, aber nicht immer durch Ascorbinsäure (I; gelöst in Leitungs-W.) Krümmungen erhalten (vgl. C. 1948. II. 1205). Im Zylindertest (1 cm lange Koleoptilzylinder, deren Wachstum in feuchten Kammern im Dunkeln gemessen wird) findet man entweder eine fördernde oder eine hemmende Wrkg. von I. Nur während der ersten $2\frac{1}{2}$ Std. wachsen die Zylinder schneller, später wachsen sie langsamer, so daß am Ende der Versuchsdauer keine Wrkg. mehr nachweisbar ist. I kann daher nicht als Wuchsstoff angesehen werden, greift aber vermutlich als Redoxsyst. in den Wachstumsmechanismus ein. (Planta 36. 103—30. 1948. Münster, Univ., Botan. Inst.)

MOEWUS. 4485

Hildegard Funke und Hans Söding, *Über das Wuchsstoff-Hemmstoffsystem der Haferkoleoptile und der Kartoffelknolle*. In der Haferkoleoptile läßt sich ein inakt. Wuchsstoff nachweisen, der durch heiße HCl zerstört wird, von heißem H_2O_2 aber nicht verändert wird. Außerdem ist ein wachstumshemmender Stoff vorhanden, der dieselben Eigg. wie der inakt. Wuchsstoff hat. In der Kartoffelknolle kommen 2 Wuchsstoffe vor, die mit Auxin a u. dem inakt. Wuchsstoff aus Haferkoleoptilen ident. sind. Der inakt. Wuchsstoff ist im Gegensatz zu Auxin a gegen heißes NH_4OH beständig. Der inakt. Wuchsstoff ist ein Gegenspieler des Auxins, kann in Auxin umgewandelt werden u. umgekehrt. Es wird dafür die Bezeichnung *Antiauxin* vorgeschlagen (vgl. C. 1948. I. 1029). (Planta 36. 341—70. 1948. Hamburg, Staatsinst. f. allg. Bot.)

MOEWUS. 4485

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

G. A. Overbeek, *Progesteronwirkung von Äthinylandrosterdiol*. Von MASSON u. SELYE (C. 1949. E. 1278) war berichtet worden, daß *Äthinylandrosterdiol* (I) etwa ebenso wirksam wie *Äthinyltestosteron* (II) bzgl. *Progesteron* (III)-ähnlicher Wrkg. sei. Demgegenüber fand Vf., daß im CLAUBERG-Test I nur $\frac{1}{8}$ der II-Wrkg. u. $\frac{1}{16}$ der III-Wrkg. besitzt. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 68—69. 1947—1948. Oss, N. V. Organon.)

VINCKE. 4559

M. Marois, *Lokale Wirkung des Progesterons auf das Uterushorn und die Erweiterung der Symphyse beim Meerschweinchen*. ♀ kastrierte Meerschweinchen wurden mit 10γ Östradiol (I)/Tag subcutan behandelt. Am 11. Tage wurden in ein unterbundenen Stück Uterushorn, dessen Gefäßverbb. unbeschädigt waren, 0,025—0,1 ccm einer öligen *Progesteron*-(II)-Lsg. injiziert u. bei Fortsetzung der I-Behandlung der Zeitpunkt der Symphysenöffnung bestimmt. Es zeigte sich, daß II, lokal appliziert, bei mit I vorbehandelten Tieren noch in Dosen (von 0,05 mg) Symphysenöffnung herbeiführte, die, subcutan injiziert, völlig unwirksam waren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1407—08. Nov. 1948. Paris, Coll. de France.)

VINCKE. 4559

Marius Nordmann, *Wirkung des Progesterons auf die Entbindung*. Beobachtungen an 8 Patientinnen während der Entbindung, denen 10—20 mg *Progesteron* (I) intravenös als Kristallsuspension oder sogar (1 Fall) in öliker Lsg. appliziert wurden. Registrierung der Uteruskontraktionen u. -dehnung. Vf. glaubt bei diesen Applikationsarten an ein Manifestwerden einer Wrkg. des I. Er fand jedoch, daß die Resultate sehr schwanken: In 5 Fällen kurz andauernde, in 2 Fällen keine, in 1 Falle längere Wirkung. Eine „oxytocische“ Wrkg. des I konnte nicht festgestellt werden. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2925 bis 2926. 2/12. 1948. Fribourg, Schweiz.)

VINCKE. 4559

F. Morel, *Die antagonistische Wirkung des Östrogens auf Progesteron, geprüft am Test des traumatischen Deciduoms bei der Maus*. Bei erwachsenen ♀ kastrierten Mäusen, die subcutan in öliker Lsg. 2 Tage lang $0,02 \gamma$ Östradiol (I) u. an den 3 folgenden Tagen $0,5 \text{ mg}$ *Progesteron* (II)/Tag erhielten, wurde ein Uterustraua durch longitudinale Einführung eines Drahtes in das rechte Uterushorn gesetzt. In den folgenden 4 Tagen erhielten die Tiere dieselbe II-Dosis weiter u. verschied. Gruppen zusätzlich $0,25$ — 20γ I/Tag. Bei 5γ I (I:II = 1:100) trat bei 23 von 26 Tieren kein Deciduum mehr auf wie bei kleineren I-Mengen oder bei I allein. Es wird daraus auf einen I-II-Antagonismus an der Uterusschleimhaut der Maus geschlossen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1409 bis 1411. Nov. 1948. Paris, Coll. de France.)

VINCKE. 4559

J. Secker, *Der Einfluß von Ovarialhormonen auf die Überleitung der Aktivität der sympathischen Nerven bei der Katze.* Verss. an ♂ u. ♀ Katzen in Dialmarkose nach dem früher (J. Physiol. 94. [1938.] 259) beschriebenen Verf. des Vf. An ♂ Katzen bewirkt Adrenalektomie im allg. eine schnelle Verminderung der Ansprechbarkeit der Nückhaut auf Sympathicusreizung, so daß die Kontraktion der Nückhaut nicht länger erhalten bleibt. ♀ in gleicher Weise narkotisierte Katzen zeigten nach Adrenalektomie diese verminderte Rk. auf Sympathicusreizung nur im Diöstrus- oder Proöstrusstadium. Um ein derartiges Phänomen während des Östrus, der Trächtigkeit oder der Lactation zu erreichen, mußten die Tiere ovariektomiert werden. — Dieses verminderte Reaktionsvermögen kann bei ♂ u. ♀ nebennierenlosen, gegebenenfalls kastrierten Tieren nach dem Vf. durch Applikation von Nebennierenrindenhormonpräpp., *Progesteron* u. (in geringerem Maße) von *Östrogenen* wieder normalisiert werden. (J. Physiologie 107. 265—71. Juni 1948. Newcastle-upon-Tyne, King's Coll., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) VINCKE. 4559

C. Champy, M. Demay und R. Samson, *Über das Zusammenwirken von Nervensystem und morphogenetischen Hormonen.* In Verss. an kastrierten Meerschweinchen wurde in die Vaginalschleimhaut u. den Uterus *Acetylcholin* (I) bzw. *I-Eserin*-Gemisch gegeben. Schon nach wenigen Tagen waren Wrkgg. im Sinne einer *Follikulin*wrkg. deutlich, nach 30 Tagen mit je 4 täglichen Injektionen war dies eindeutig (Epithelveränderungen, Wachstum von Uterusschleimhaut u. Drüsen). Weiter wurde der Daumen von *Rana esculenta* in einer I-Lsg. wiederholt gebadet, wobei sich die typ. Brunstveränderungen an diesem ausbildeten (Schwarzfärbung u. Verdickung). Die unbehandelte Seite blieb unverändert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 13—14. Jan. 1948.) JUNG. 4559

Benjamin F. Stimmel, Arthur Grollman und Max N. Huffman, *Die Umwandlung von 16-Ketoöstron in Östriol in vivo.* 600 mg *16-Ketoöstron* (I) wurden, in Propylenglykol gelöst, einem Mame in unterteilten Dosen intramuskulär injiziert. Der Sammelurin (18 Liter) wurde durch 20 Min. langes Kochen mit 10 Vol.-%ig. HCl hydrolysiert, das Hydrolysat in Portionen von 1,5 Liter aufgearbeitet, chromatographiert u. nach früher (J. biol. Chem. 162. [1946.] 99) beschriebenen Verf. ausgewertet. Aus den vereinigten „Östriolfraktionen“ wurde ein semikrist. Material erhalten, das nach dem Verf. von KOBER bzw. BACHMANN einen Geh. von 10,72 bzw. 10,95 mg *Östriol* (II) hatte. Das Spektr. der erhaltenen Farbstoffe war für reines II charakteristisch. I gab mit keinem Reagens eine Färbung u. *16-Keto- α -östradiol* nur mit KOBERS Reagens. — Bei der weiteren Aufarbeitung erhielt man 2,4 mg Kristalle, F. 267—269°, die beim Mischen mit reinem II keine Depression zeigten. Eine sorgfältige Auswertung der Kristalle u. des reinen II nach CURTIS u. DOISY (J. biol. Chem. 91. [1931.] 647) an 120 infantilen ♀ Ratten ergab ident. Werte. Offenbar vermag also der menschliche Organismus I in II umzuwandeln. (J. biol. Chemistry 176. 461—62. Okt. 1948. San Diego, Calif., Rees-Stealy Med. Res. Found. u. Dallas, Southwestern Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) VINCKE. 4559

O. Mühlbock, *Reaktion von Brustdrüsen männlicher Mäuse auf Östron.* Versuche mit Stämmen verschiedener genetischer Konstitution. Als Versuchstiere wurden n. u. kastrierte männliche Mäuse im Alter von 6 Monaten verwendet, die von vier verschied. Stämmen, darunter solchen mit hoher wie mit niedriger Tumorrare stammten. Das Östron (I) wurde in verschied. Dosen in Öl gelöst (0,05 cem/Tag) 6 Tage lang subcutan appliziert. Die kleinste I-Menge, durch welche eine Entw. der Brustdrüse erzielt wurde, betrug bei n. Tieren von drei Stämmen 10—50 γ u. für kastrierte Tiere 1—2 γ . Testosteronpropionat regte das Wachstum der Brustdrüsen nicht an u. wirkte hier antagonist. zu I. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 1—6. 1948. Amsterdam, Netherlands Cancer Inst.) VINCKE. 4559

O. Mühlbock, *Die Östron-Empfindlichkeit der Brustdrüse bei weiblichen Mäusen verschiedener Stämme.* Es wurde die geringste, noch Brustdrüsenwachstum bewirkende Östron-(I)-Dosis bei kastrierten weiblichen Mäusen bestimmt. Es handelte sich um Tiere von denselben vier reinrassigen Stämmen, wie sie früher (vgl. vorst. Ref.) verwandt worden waren. Es zeigte sich, daß die Stämme bzgl. der Empfindlichkeit Differenzen aufwiesen. Die Wrk. von I auf die Brustdrüse wurde mit der auf die Vaginalschleimhaut verglichen. Es ergab sich, daß die Vaginalschleimhaut der Tiere des Stammes mit hoher Tumorrare viel weniger empfindlich gegen I war als diejenige der Tiere von Stämmen mit niedriger Tumorrare, während bzgl. der Brustdrüse die Empfindlichkeit ebenso hoch war wie bei den empfindlichsten anderen Stämmen. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 22—27. 1948.) VINCKE. 4559

Ina E. Uyldert, *Brustdrüsenentwicklung und Lactation bei Ratten.* In 2 Versuchsreihen wurden kastrierte bzw. n. ♀ Ratten mit Östradiolbenzoat bzw. Östron u./oder Progesteron behandelt. In einer weiteren Versuchsreihe erhielten junge n. ♀ Ratten nach 5 Tage lang fortgesetzter Vorbehandlung mit Schweißhypophysen-Aceton-trockenpulver 10 Tage lang *Equilenin* injiziert. Uterus- u. Ovargewichte wurden bestimmt u. die Ver-

änderungen der Brustdrüsen geprüft. — Diskussion der verschied. Faktoren, die für die Entw. der Brustdrüsen u. für die Lactation von Bedeutung sind. (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 89—96. 1947—1948. Amsterdam, Univ., Pharmacol.-Therapeut. Labor.)
VINCKE. 4559

H. J. de Graaf und J. H. Gaarenstroom, *Über die Entwicklung der Milchdrüsen bei der Ratte*. In Vers. an ♀ kastrierten, hypophysektomierten Ratten, deren Brustdrüsen ohne Behandlung völlig atroph. blieben, wurde gefunden, daß diese Drüsen sich zu entwickeln begannen, wenn man die Tiere mit Östradiol (I) bzw. mit I + Progesteron behandelte oder wenn man ihnen mehrfach Hypophysen (H.) anderer Ratten in die Bauchhöhle implantierte. Dabei schien es unwesentlich zu sein, ob die H. von Tieren stammten, die mit I behandelt worden waren oder nicht. (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 84—88. 1947—1948.)
VINCKE. 4559

M. Brand, F. J. A. Paesi und F. Wentzel, *Kryptorchismus und Östronproduktion*. Bei Meerschweinchen wurden die Testikel an der Innenseite der Bauchwand fixiert u. die Leistenkanäle unterbunden. Bei diesen Tieren blieb die Länge der Brustwarzen, die nach der Applikation geringster Östron-(I)-Mengen deutlich zunimmt, gegenüber den Kontrollen unverändert. Vff. schließen daraus, daß der Testikel bei Kryptorchismus keine vermehrte I-Produktion aufweist. Sie betrachten ihre Resultate als eine Bestätigung der These, daß die hormonale Tätigkeit der Gonaden von den Verhältnissen bzw. der Umgebung abhängt. Weiter sehen sie in ihren Befunden ein Argument für die Hypothese, daß die prim. Funktion sowohl der männlichen als der weiblichen Keimdrüse in der Androgenproduktion besteht. (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 37—40. 1948. Leyden, Univ., Pharmacol. Labor.)
VINCKE. 4559

M. Brand, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Östrogenen auf die Bildung der Reticulocyten*. Bezugnehmend auf die Befunde von KREY (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 13. [1943.]34); QUERIDO u. OVERBEER (Arch. int. Pharmacodynam. Therap. 59. [1938.] 370) wurde Stilböstrol (I), welches auch nach vorhergehendem Abfall zu einem Anstieg der Reticulocyten (R) führt, länger als 2 Wochen Ratten gegeben. Wenn der Erythrocyten (E) zerstörende O.Q.-Faktor durch die Inaktivierung der Hypophyse mit I ausgeschaltet würde, wäre die Veränderung der R-Zahl nicht auf lange Zeit beobachtbar. Es kommt aber zu einem abermaligen Anstieg der R, auch die E-Zahl nimmt allmählich zu. Die vermutliche Schädigung des Knochenmarks durch I führt zu seiner Reizung u. so zu einer erhöhten E-Bildung. Wenn die so erzeugten E aber zugrunde gehen, kommt zu dem zahlenmäßigen Abfall nach längerer Zeit auch die Produktionsschädigung des Markes hinzu. So kommt es zum Anstieg der R auf übernormale Werte. Später kommt es zur Normalisierung der E- u. R-Zahl. Vielleicht Erholung des Knochenmarks oder Vermehrung der Nebennierenrindenaktivität. I kann auch auf Hypophyse (Vorderlappen) wirken. Diese könnte auch die Veränderung der R-Zahl bewirken. Vermutet wird eine Hemmung des O.Q.-Faktors der Hypophyse, ferner eine Schädigung des Knochenmarks. (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 20—23. 1947. Leiden, Univ., Pharmacol. Labor.)
MEYER-DÖRING. 4559

M. Brand und F. Wentzel, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Östrogenen auf die Bildung der Reticulocyten*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) ♀ Ratten von 160—180 g Gewicht wurden hypophysektomiert; unmittelbar danach wurden den Tieren je eine Hypophyse eines erwachsenen bzw. 2 Hypophysen von jungen Tieren in die Bauchhöhle implantiert. Anschließend erhielten die Tiere 250 γ Stilböstrol (I) 2mal täglich injiziert. Es wurde gefunden, daß durch die Implantationen die sonst bei hypophysektomierten Ratten eintretende Abnahme der Reticulocytenzahl verzögert wurde; dieser Effekt wurde durch I-Applikation vermindert. Nach Vff. soll I einmal auf den Hypophysenvorderlappen einwirken, wo es die Bldg. eines die Zerstörung der Erythrocyten beschleunigenden Hormons hemmen soll. Zum anderen soll I eine vorübergehende Schädigung des Knochenmarks hervorrufen. (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 74—77. 1947—1948. Leyden, Univ., Pharmacol. Labor.)
VINCKE. 4559

S. Ferrandu, *Experimentelle Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus und die Wirksamkeit von synthetischen Östrogenen in hohen Dosen zur Behandlung einer Dysurie, die durch eine Vermehrung des Prostatavolumens nicht hormonaler Natur provoziert und aufrecht erhalten wird*. Bei 16 ausgewachsenen ♂ Hunden, von denen 4 als Kontrollen dienten, wurde eine Dysurie durch Vermehrung des Prostatavol. herbeigeführt, indem das Prostataparenchym mit sterilem Paraffinöl infiltriert wurde. Die Dysurie entwickelte sich im allg. nach 60—90 Tagen. Nach ca. 90 Tagen wurden 12 Tieren 20—75 Tage lang synthet. Östrogene (I) — u. a. Hexöstrol — subcutan injiziert (zuerst 8 Tage lang 0,14 mg u. später 0,07 mg/kg). Es zeigte sich, daß durch diese Behandlung Dysurie u. Urinretention behoben wurden. Da die erzeugte Prostatavergrößerung nicht hormonalen Ur-

sprungs u. irreversibel war, wird geschlossen, daß die gefundene I-Wrkg. vor allem auf der Beeinflussung der glatten Muskulatur von Harnblase, Ureter u. Harnröhre beruht. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 3141—44. 26/12. 1948. Modena, Univ., Clin. chir.) VINCKE. 4559

R. Rivoire und **G. Bueil**, *Ein chemischer Schwangerschaftstest: die Bestimmung des Pregnan-diolglucuronids*. Es wird eine einfache nephelometr. Meth. zur Best. des Pregnan-diolglucuronids (I) im Urin beschrieben. Vff. glauben, aus der stark erhöhten I-Ausscheidung mit prakt. derselben Sicherheit auf eine Schwangerschaft schließen zu können wie bei der Rk. von FRIEDMANN am Kaninchen. Zahlen über die klin. Ergebnisse werden nicht gegeben. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1634—36. 2/7. 1948. Nizza, Inst. Méditerranéennes de Méd. Exp.) VINCKE. 4559

P. Leroy, *Embryo-Hormone und androgene Reaktionen beim Hühnchen*. Vf. gewann aus Hühnerembryonen Extrakte von Steroidcharakter, die, am Kapaunenkeim getestet, eine deutliche, wenn auch nur schwache androgene Wrkg. zeigten. (J. de Physiol. 40. 238—40. 1948. Paris, Station physiol. du Coll. de France.) HEINZE. 4559

F. Caridroit und **A. Moszkowska**, *Verminderung der Empfänglichkeit des Kapaunen-kammes für männliches Hormon durch Antikörper*. Einspritzung von Hahnenkammextrakten (I) erzeugt im Kaninchenserum Antikörper, deren Injektion bei Kapaunen oder n. Hähnen die Wrkg. geringer Dosen von männlichem Sexualhormon zu hemmen vermag. Im gleichen Sinne wirken I-Injektionen auch ohne Kaninchenpassage. (J. de Physiol. 40. 134—36. 1948. Station physiol. du Coll. de France.) HEINZE. 4559

P. Rey, *Über den hormonalen Determinismus des Umklammerungsreflexes beim Männchen des Batrachia anura. Testosteron (I) allein vermag ebensowenig den Umklammerungsreflex bei den Männchen von Bufo vulgaris u. Rana esculanta auszulösen wie die Implantation von Hypophysenhormonen (II)*. Bei Ggw. von I u. II tritt der Reflex sofort ein. (J. de Physiol. 40. 292—93. 1948. Paris, Labor. de Physiol. de l'Ecole Normale Supérieure.) HEINZE. 4559

Louis Chédid, *Implantationswirkungen von Testosteronkristallen im Testikel von infantilen Ratten*. Bei infantilen Ratten wurde eine sehr schnell eintretende stimulierende Wrkg. auf den Testikel durch Implantation von Testosteronpropionat (I)-Kristallen von 2—3 mg Gewicht in einen Hoden beobachtet. Es wird deshalb angeregt, bei Fällen von Eunuchoidismus in der Humanmedizin, bes. bei jungen Individuen, I-Preßlinge direkt in den Testikel zu implantieren, statt subcutan große I-Dosen zu injizieren, die unweigerlich auf die Hypophyse rückwirken. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1411—13. Nov. 1948. Paris, Coll. de France.) VINCKE. 4559

Charles D. Kochakian, **Laura Cohn**, **Ellen Quigley** und **Edith Trybalski**, *Wirkung von Testosteronpropionat auf Stickstoff- und Chloridausscheidung und Körpergewicht von kastrierten Ratten während der Erholung nach Hungern*. Hungerverss. an Ratten. Als erstes ließen Vff. 5 erwachsene ♂ Ratten durch völligen Futterentzug bei Trinkwasserdarreichung verhungern; diese Tiere starben nach $15,4 \pm 1,7$ Tagen, wobei sich ihr Körpergewicht auf die Hälfte verringert hatte. In 2 weiteren Versuchsreihen wurden ca. 150 Tage vorher kastrierte Ratten 12 Tage lang in gleicher Weise hungern gelassen, dann injizierte man je der Hälfte der Tiere bei gleichzeitig wieder aufgenommenener Fütterung 2,5 bzw. 1,0 mg Testosteronpropionat (I)/Tag. Bei beiden Gruppen zeigten die mit I behandelten Tiere zuerst eine schnellere Gewichtszunahme u. eine größere N-Retention als die Kontrolltiere. Nach ca. 3 Wochen überstiegen jedoch die Gewichtszunahmen der letzteren die der weiter mit I behandelten Tiere. N-Ausscheidung in den Faeces u. Chloridausscheidung im Urin wurden durch I nicht geändert. — Es wird geschlossen, daß I den Grad der erneuten Proteinbildg. nach Hungerzuständen nicht nur beschleunigt, sondern auch vermehrt. (Amer. J. Physiol. 155. 272—77. Nov. 1948.) VINCKE. 4559

Charles D. Kochakian und **Constance E. Stettner**, *Wirkung von Testosteronpropionat und Wachstumshormon auf Gewicht und Zusammensetzung des Körpers und der Organe der Maus*. Weiße ♂ Mäuse wurden bei 17—19 g Gewicht kastriert; 30—40 Tage später erhielt je eine Gruppe 1,1 E. (1 mg) Wachstumshormon des Hypophysenvorderlappens (I) (PARKE, DAVIS & Co.) täglich injiziert, Testosteronpropionat (II) als Preßling von ca. 14 mg Gewicht subcutan implantiert oder I + II zusammen appliziert. Die Behandlungsdauer betrug 10, 20 oder 34 Tage. Sowohl nach I- als auch nach II-Applikation in den genannten Dosen zeigten die Tiere prakt. dieselbe Zunahme des Körpergewichts, bei gleichzeitiger Verabfolgung von I u. II summierten sich die Wirkungen. Während I nur eine geringe Zunahme des Nierengewichts erzeugte, war diese nach II viel stärker. Durch beide Hormone wurden der Gesamteiweiß- u. Wassergeh. des Körpers u. der Organe erhöht u. der Fettgeh. des Körpers verringert. Dabei führte die II-Applikation zu einer größeren Eiweißzunahme in den Nieren u. bes. in den Vesiculardrüsen u. der Prostata. I verursachte eine etwas größere Zunahme des Wassergeh. und eine viel größere Zunahme des Fettgeh.

des Körpers als II. (Amer. J. Physiol. 155. 255—61. Nov. 1948. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Physiol. and Vital Econ.) VINCKE. 4559

James H. Leatham, *Plasmaproteingehalt und Organgewichte von kastrierten und mit Testosteronpropionat behandelten Ratten*. Zu den Unterr. wurden männliche 150—165 Tage alte Ratten verwendet, die mit einer eiweißreichen Diät ernährt wurden. Bei denjenigen kastrierten Tieren, die Testosteronpropionat (I) (subcutan in 0,1 ccm Öl) erhielten, erfolgte die Hormonzufuhr vom Tage nach der Kastration an. Nach einer Versuchsdauer von 20—25 Tagen wurden die Tiere unter leichter Äthernarkose durch Herzpunktion entblutet. — Bei den kastrierten Tieren zeigte sich eine deutliche Vermehrung der Gesamtproteine des Plasmas gegenüber der Norm, die auf einem Anstieg des Geh. an Plasma-globulinen beruht. Plasmaalbumin-, Rest-N- u. Hämatokritwerte waren nicht deutlich verändert. Eine Substitutionstherapie mit 1,25 mg I/Tag verhinderte zwar den Plasma-globulin- u. damit den Gesamtproteinanstieg, aber die Ratten verloren bei dieser Dosierung durchschnittlich 10 g Gewicht während der Versuchsperiode. Verss. mit verschieden. niedrigeren Dosen zeigten, daß ca. 0,1 mg I die Eiweißkonzentrationsänderungen ebenfalls verhüteten, wobei aber auch das Körpergewicht der Tiere zunahm. Bei n. Ratten ergab im Gegensatz hierzu die Applikation von 0,5—2,5 mg I/Tag keine einheitlichen Resultate bzgl. der Plasmaeiweißkörper. — 3 Wochen nach der Kastration hatte sich das Gewicht von Niere u. Schilddrüse der Tiere etwas verringert, während das der Milz vermehrt war. Kleine Dosen I (0,1 mg/Tag) erhöhten bei diesen Tieren das Gewicht von Milz, Leber u. Niere; die höheren Dosen waren jedoch in dieser Hinsicht weniger wirksam. (Amer. J. Physiol. 154. 459—64. 1/9. 1948. New Brunswick, N. J., Bureau of Biol. Res. Rutgers Univ.) VINCKE. 4559

Blaine H. Levedahl und Leo T. Samuels, *Die Wirkung von Testosteron und Methyltestosteron auf Guanidinessigsäure, Kreatin und Kreatinin in Plasma und Urin*. Da vermutet worden ist, daß methylierte Steroide bei dem Prozeß der Methylierung von Guanidinessigsäure (I) zu Kreatin (II) als Katalysatoren wirken, erhielten 3 n. Männer 43 Tage lang 50 mg Methyltestosteron (III)/Tag per os u. 3 n. Frauen dieselbe Dosis 20 Tage lang. Bei allen Versuchspersonen stiegen I- u. II-Geh. von Plasma u. Urin, sowie der Kreatinin-Geh. des Urins erheblich an. Testosteron (IV)-propionat war bei 4 n. Männern, in entsprechenden Dosen per os oder intramuskulär appliziert bzw. implantiert, wirkungslos mit Ausnahme eines Absinkens des II-Geh. des Urins. — Da sowohl I- als auch II-Geh. nach III-Applikation anstiegen, ist nach Vff. für III die These eines Methylgruppen übertragenden Agens nicht länger haltbar. Der Anstieg von I zeigt vielmehr an, daß III in einer vor der I-Methylierung liegenden Stufe wirksam sein muß. Der Steroidkern als solcher ist offenbar für die vermehrte I-Bldg. nicht notwendig. (J. biol. Chemistry 176. 327—36. Okt. 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah, School of Med., Dep. of Biochem.) VINCKE. 4559

Albert B. Houssay, *Diabetogene Wirkung der fetalen Hypophyse*. Der Hypophysenvorderlappen vom Rind zeigt eine diabetogene Wrkg. gegen Ende des 4. intrauterinen Lebensmonats, nachgewiesen an Bufo arenarum, denen Suspensionen aus getrockneten Rinderhypophysenvorderlappen injiziert wurden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1160—61. Sept. 1948.) DOSSMANN. 4560

H. Vignes, Ch. Levasseur und M. Nordmann, *Über die Art der Verabfolgung von Hypophysenhinterlappenextrakten*. 14 Gebärenden wurden 5, 10, 15 oder 20 E. Hypophysenhinterlappenextrakt (HHE) als Klyisma in physiol. Kochsalzlg. u. 7 Gebärenden 5, 10 oder — in einem Falle — 20 E. intravaginal verabfolgt. Es zeigte sich, daß 5 I.E. wirkungslos waren u. der HHE im übrigen ebenso wirkte, als wenn er in der üblichen Weise subcutan oder intramuskulär injiziert wird. Die benötigte Menge war wesentlich höher als bei diesen letzten Applikationsarten. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2926—28. 2/12. 1948. Fribourg, Schweiz.) VINCKE. 4560

J. A. Schockaert, J. Ferin und M. Pardon, *Der äußerst schnelle biologische Schwangerschaftsnachweis an der männlichen Kröte*. Empfehlung der einheim. ♂ Kröten zum Schwangerschaftsnachw. nach GALLI-MAININI. Wiedergabe der Ergebnisse mit Handelspräpp., die hypophysäres Gonadotropin oder Choriongonadotropin enthielten u. eines Vgl. mit der Schwangerschaftsrk. nach FRIEDMAN. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1463—64. Nov. 1948. Louvain, Univ., Dep. de gynéc. et d'obstétr.) VINCKE. 4560

H. Simonnet, E. Michel und V. Segal, *Wirkung des corticotropen Extraktes auf die Leukocytenformel der normalen Ratte, der Nebennierenlosen Ratte und der kastrierten Ratte*. Abweichend von den Angaben von DOUGHERTY u. WHITE fanden Vff. nach Verabreichung von corticotropen Extrakten an n. Ratten Leukocytose mit Polynucleose, wobei weder nach Entfernung der Nebennieren noch nach Kastration ein abweichendes Ergebnis festzustellen war. (J. de Physiol. 40. 310—12. 1948. Paris, Ecole pratique des Hautes Etudes, Labor. d'Etudes sexologiques, Ecole nationale veterin. D'Alfort.) HEINZE. 4560

A. van Loo, A. Surtshin und L. N. Katz, *Die Natur der zwei pressorischen Reaktionen auf akute Hypoxämie mit einigen Beobachtungen über die Rolle der Nebennieren bei Sauerstoffmangel*. Von den Vff. war früher (C. 1948. E. 614) die Rk. des Blutdruckes u. Herzschlages auf akute schwere Hypoxämie beschrieben worden. Es zeigte sich damals, daß während einer solchen Hypoxämie, an Hunden durch Einatmen von reinem N₂ erzeugt, zuerst ein Blutdruckanstieg (I) auftritt, dem ein Blutdruckabfall (II) folgt. II endet mit dem Tode des Versuchstieres, wenn die N₂-Atmung aufrecht erhalten wird. Ersetzt man jedoch N₂ durch Luft, so findet ein zweiter Blutdruckanstieg (III) statt, der häufig größer als I ist. Die vorliegende Unters. wurde unternommen, um die etwaige Rolle des Adrenalins u. der Nebennieren bei diesen Blutdruckrkk. zu prüfen. Die an 12 nebennierenlosen bzw. einseitig adrenaletomierten Hunden angestellten 83 Verss. zeigten, daß die Nebennieren bei der Entstehung von I eine geringfügige Rolle spielen, dagegen erheblicher bei III mitwirken. (Amer. J. Physiol. 154. 397—404. 1/9. 1948. Chicago, Ill., Michael Reese Hosp., Med. Res. Inst., Cardiovascular Dep.) VINCKE. 4561

A. Lichtwitz, S. Lamotte-Barrillon, M. u. G. Delaville und J. Pantaléon, *Die 11-Oxycorticosteroide: auf Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel einwirkendes Hormon der Nebennierenrinde*. Ausführliche Übersicht. Chemie, Ursprung, intermediärer Stoffwechsel, physiol. Wrkg. der 11-Oxycorticosteroide, Beziehungen zu den anderen Nebennierenrindenhormonen, sowie ihre biol. u. chem. Best. werden geschildert. Ihre therapeut. Bedeutung u. Verwendung werden ebenfalls im einzelnen erörtert. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1589—1604. 30/6. 1948. Paris, Centre d'Endocrinologie de l'Hôpital Henri Rouselle.) VINCKE. 4561

D. M. Green, D. H. Coleman und M. McCabe, *Mechanismen der Desoxycorticosteron-Wirkung*. 2. Mitt. *Beziehung von Natriumchloridaufnahme zu Flüssigkeitsaustausch, Blutdruckwirkungen und Überlebenszeit*. Verss. an einer großen Zahl von Ratten, die statt Trinkwasser isoton. oder hyperton. NaCl-Lsgg. erhielten. Die Befunde über Fl.-Aufnahme, Blutdruck u. Wachstum der Tiere sowie Gewicht u. Wassergeh. der Organe sind in Diagrammen u. Tabellen wiedergegeben. Es zeigte sich, daß eine vermehrte NaCl-Aufnahme (bis zu 2% des Körpergewichts/Tag) von einer Erhöhung des Fl.-Austausches begleitet war, Herz- u. Nierengewicht erhöhte, aber keinen Hochdruck erzeugte. Bei Implantationsverss. mit Desoxycorticosteronacetat (I)-Preßlingen ergab sich ein Ansteigen des Fl.-Austausches gegenüber unbehandelten Tieren. Nach I-Implantation entwickelte sich eine Hypertonie, die der Höhe der Salzausscheidung nicht proportional war, obwohl sie durch Salzzufuhr, bes. bei niedrigen I-Dosen, erhöht wurde. Aus der Ähnlichkeit der Salzwrgk. bei der durch I hervorgerufenen Hypertonie bei Tieren u. derjenigen bei essentieller Hypertonie ergibt sich nach Vff. eine zusätzliche Stütze der Hypothese, daß der Mechanismus einer Hypertonie beim Menschen auf einer vermehrten Aktivität der Nebennierenrinde beruhen kann. Eine derartige Hypertonie könnte nach Ansicht der Vff. möglicherweise durch Entfernung der Nebennierenrinde geheilt werden. (Amer. J. Physiol. 154. 465 bis 474. 1/9. 1948. Seattle, Wash., Univ. of Washington, School of Med.) VINCKE. 4561

Julia Goodsell Skahan und D. M. Green, *Mechanismen der Desoxycorticosteron-Wirkung*. 4. Mitt. *Beziehung von Flüssigkeitsaufnahme und Blutdruckreaktion zur Ausscheidung des antidiuretischen Faktors*. (Vgl. vorst. Ref.) Von 40 infantilen Ratten erhielt die eine Hälfte bei ungehinderter Nahrungs- u. Fl.-Aufnahme als Trinkfl. W., die andere 0,86%ig. NaCl-Lösung. 10 Tieren jeder Gruppe wurde je ein Desoxycorticosteronacetat (I)-Preßling von 20 mg Gewicht (Resorptionszeit 4—6 Monate) subcutan implantiert. 5 Wochen nach I-Implantation wurde mit der Sammlung der Urine begonnen u. damit in 2-Wochen-Intervallen 5 Monate lang fortgefahren. Von der mit NaCl-Lsg. versorgten Gruppe wurden 30 Urinproben u. von der W. erhaltenden Gruppe 10 auf ihre antidiuret. Wrkg. geprüft. Die Auswertung der Urinextrakte auf den Geh. an *antidiuretischem Faktor* (II) geschah an erwachsenen 200—300 g schweren Ratten nach der modifizierten Meth. von BURN (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 4. [1931.] 517), wobei als Maß die Änderung der renalen Wasserausscheidung nach peroraler Wasserzufuhr in Höhe von 5% des Körpergewichts genommen wurde. — Bei den mit I behandelten Tieren ergab sich eine Zunahme der Fl.-Aufnahme, des Blutdrucks u. der II-Ausscheidung. Bei den unbehandelten Kontrollen führte die Verwendung der NaCl-Lsg. statt W. als Trinkfl. zu einer erhöhten II-Ausscheidung ohne ausgeprägte Blutdrucksteigerung. Die II-Ausscheidung im Urin war der Zunahme der Fl.-Aufnahme proportional, unabhängig davon, ob diese durch NaCl-Zufuhr bzw. I allein oder durch die Kombination beider Faktoren bewirkt wurde. Es wird geschlossen, daß die durch I bewirkte II-Ausscheidung anscheinend eine Folge der Störung im Fl.-Austausch ist. Eine unmittelbare Beziehung zwischen II u. Hypertonie zeigte sich nicht: mit W. gefütterte Tiere, die ausgesprochene Hypertonie als Folge von I-Implantation aufwiesen, schieden weniger II aus als mit NaCl versorgte

Kontrollen mit n. Blutdruck. (Amer. J. Physiol. 155. 290—94. Nov. 1948. Seattle, Wash., Univ., School of Med., Dep. of Physiol., Anat. and Med.) VINCKE. 4561

John E. Summers, *Desoxyzorticosteronacetat und Blutdruck von Hunden bei Zufuhr großer Natriumchloridmengen*. Verss. an 6 erwachsenen Hunden, von denen 2 als Kontrollen dienten, 2 zu ihrer Kost zusätzlich 10 g NaCl/Tag u. 2 10 g NaCl/Tag sowie intramuskulär *Desoxyzorticosteronacetat* (I) (in Erdnußöl) appliziert erhielten. Jedes der beiden letzten Tiere erhielt insgesamt 2000 mg I binnen ca. 4 Wochen. Blutdruck u. Gewicht wurden bei diesen Tieren nicht beeinflusst. (Amer. J. Physiol. 154. 119—21. 1/7. 1948. Vermillion, S. Dak., Univ., School of Med.) VINCKE. 4561

Jeanne Leschi, *Ergebnisse an Personen schwarzer Rasse über die Darmaufnahme von Kaliumsalzen nach Desoxyzorticosteroninjektion*. Der n. K-Spiegel des Blutes an melano-dermen Personen wird durch Gabe von 10—60 mg *Desoxyzorticosteron* (I) nicht verändert. Nach Gabe von K-Salzen steigt bei n. Melanodermen der K-Spiegel des Blutes innerhalb von 30 Min. um ca. 30% an, nach Gabe von 10—30 mg I ist dieser Anstieg erheblich verringert bzw. nicht mehr feststellbar (30—40 mg I). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1050—52. 15/11. 1948.) JUNG. 4561

K. H. Osterwald, *Zur Kreislaufwirkung des Nebennierenrindenhormons*. *Nebennierenrindenhormon* (als *Desoxyzorticosterondinatriumphosphat*, *Pancortex*, *Cortidyn*, *Cortin* angewandt) führt am kreislaufgeschädigten oder kollabierten Tier zu Förderung des Minuten- volumens u. Blutdrucksteigerung. Gelegentlich wird der Coronardurchfluß vermehrt. Die Wrkg. ist der physiol. *Adrenalin*-Dosierung ähnlich. (Arch. Kreislaufforsch. 14. 205—30. April 1948. Gießen, Univ., Pharmakol. Inst.) JUNG. 4561

Lena A. Lewis und Irvine H. Page, *Veränderungen der Bluteukocytenwerte adrena- lektomierter und normaler Ratten im Gefolge von Typhusvaccine-Applikation*. Adrena- lektomierte Ratten, die mehrere Tage mit *Nebennierenrindensextrakt* (I) oder *Kochsalz* behandelt werden, zeigen prakt. keine Veränderung im weißen Blutbild. Wird derart vorbehandelten Tieren nach 2 Tagen Typhusvaccine verabfolgt, so kommt es innerhalb von 2 Std. zu erheblichem Absinken der Lymphocytenwerte, gleichgültig, ob vorher I oder NaCl gegeben wurde. Die polymorphkernigen Leukocyten zeigen jedoch ein un- terschiedliches Verhalten. Sie steigen bei den mit I vorbehandelten Tieren an, bei denen, die NaCl erhalten haben, sinken sie ab. Normale, nicht adrenaletomierte Ratten sowie gesunde Menschen zeigen nach Injektion von Typhusvaccinen prinzipiell das gleiche Verh. wie die adrenaletomierten mit I behandelten Tiere, d. h. Absinken der Lymphocyten, Anstieg der polymorphkernigen Leukocyten. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Nebennierenrinde keinen Einfl. auf die Entstehung der Leukopenie beim Typhus hat, wohl aber zum Anstieg der polymorphkernigen Leukocyten in Beziehung steht. (Amer. J. Physiol. 153. 148—52. April 1948. Cleveland/Ohio, Cleveland-Clin.) KRONEBERG. 4561

Peter Marquardt, *Zur Frage der Adrenalinabbaukörper und ihrer Untersuchungs- methodik*. Diskussion neuerer Befunde über die Oxydationsprodd. des Adrenalins mit ausführlicher Literaturangabe über dieses Gebiet. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 316—19. Mai 1948.) KRONEBERG. 4561

F. Jourdan, L. Guérin und J. Chatonnet, *Adrenalinegehalt der Nebennierenrinden- kapsel im experimentellen traumatischen Schock*. Traumat. Schock wurde bei Hunden in *Chloralosenarkose* durch Muskelzertrümmerung an der hinteren Extremität erzeugt. Wird unmittelbar vor dem zu erwartenden Tod oder nach dem Exitus die Nebenniere entfernt und ihr *Adrenaline*gehalt bestimmt, so ergibt er sich zu 1,3—18% der Norm. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1129—30. Sept. 1948.) JUNG. 4561

Odette Thibault, *Adrenalin und Sympathin*. *Wirkung des Noradrenalins auf den Sauerstoffverbrauch der weißen Ratte*. Es wird an der weißen Ratte bestätigt, daß *Nor- adrenalin* eine wesentlich schwächere u. flüchtigere Stoffwechselwrkg. besitzt als *Adrenalin*. Bei schilddrüsenlosen Tieren wird der Effekt bei beiden Verbb. in derselben Weise re- duziert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 47—50. Jan. 1948.) JUNG. 4561

B. N. Halpern, G. Vermeil und S. Cruchaud, *Histamin und akutes Adrenalin-Lungen- ödem des Kaninchens*. Kaninchen erhielten 260—300 µg/kg *Histaminidihydrochlorid* (I) u. 10 Min. später 0,5 mg/kg *Adrenalinhydrochlorid* (II) intravenös. Während die II-Dosis allein bei 85% der Tiere innerhalb 15 Min. ein tödliches Lungenödem herbeiführt, wird durch die vorhergehende I-Gabe die Ödemausbildung gehemmt u. die Mortalität auf 2 von 11 herab- gedrückt. — Die Verss. lassen eine Beteiligung des I beim II-Lungenödem unwahrscheinlich erscheinen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1385—87. Nov. 1948.) JUNG. 4561

Hans Joachim Schümann, *Arterenöl im Nebennierenmark*. — C. 1950. I. 1372. (Klin. Wschr. 26. 604. 1/10. 1948. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.) FRÜHWALD. 4561

L. Desclin, *Wirkung von Thyroxin auf die Brustdrüse der ausgewachsenen weiblichen Ratte*. (Vgl. C. 1948. II. 1097.) Zur Feststellung der Beziehungen zwischen Schilddrüse u. Brustdrüse wurden Verss. an 2 Serien zu je 10 Ratten u. je 5 Kontrollen durchgeführt.

Sie erhielten subcutan 0,2 mg *Thyroxin* (I). Beobachtung der Serien 10 Tage bzw. 1 Monat. Bei der 1. Serie war der Einfl. auf das Epithelgewebe signifikant, die anderen Organe zeigten die üblichen Abweichungen, wie sie bei I-behandelten Tieren vorkommen. Bei der 2. Serie waren die Unterschiede von Tier zu Tier groß, alle zeigten Proliferationen der Brustdrüse u. eine Beeinflussung aller mit ihr in Verbindung stehenden Kanäle. In 3 Fällen wurde Gelbkörperhormon in den Ovarien gefunden. Der Zustand der Tiere machte den Eindruck einer Pseudoträchtigkeit. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1171—72. Sept. 1948. Bruxelles, Fondat. méd. Reine Elisabeth.) DOSSMANN. 4562

L. Deselin, *Wirkung von Thyroxin auf die Brustdrüse der ausgewachsenen, mit Prolactin stimulierten Ratte*. Es wurden verschied. Versuchsreihen mit Ratten durchgeführt, die täglich 10 Tage lang 2 bzw. 3 mg *Prolactin* (I) erhielten. Dabei handelte es sich 1. um n. Tiere, 2. weibliche kastrierte Tiere, 3. Tiere ohne Hypophyse, 4. Gruppe 2 + 3. Etwa die Hälfte der Tiere jeder Gruppe erhielt zusätzlich 0,2 mg *Thyroxin* (II). Die Ergebnisse der einzelnen Serien werden diskutiert. Gesamtergebnis: I allein ruft einen Zustand hervor, wie er dem Beginn des 2. Drittels der Schwangerschaft entspricht; das Vorhandensein der Hypophyse ist notwendig, damit die durch II bedingten ovariellen Umwandlungen entstehen können. Das Auftreten eines sekretor. Prozesses ist ein Beweis für die Wrkg. von II auf die Brustdrüsen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1172—74. Sept. 1948.) DOSSMANN. 4562

F. J. Zacharias, *Die Behandlung der Thyreotoxikose mit Thiouracil*. Um rechtzeitig tox. Erscheinungen bei der Thiouracilmedikation zu erfassen, hält Vf. die Leukozytenkontrolle für aufschlußreich, bes. zur Erkennung der Agranulocytose. Um bei dieser Diagnose sicher zu gehen, beschreibt Vf. eine Probe, ähnlich wie bei der Malaria-diagnose, die darin besteht, einen Film aus peripherem Blut herzustellen, der in geeigneter Weise beimpft wird. (Brit. med. J. 1948. II. 400—01. 21/8. 1948. Liverpool.) DOSSMANN. 4562

Rudolf Marx und Hans Bayerle, *Zur Frage der Bedeutung der Kohlensäure für die Blutgerinnung*. In mehreren Verss. konnte ein Beweis für die entscheidende Bedeutung des CO₂-Druckes für die Flüssigerhaltung des Blutes innerhalb des Gefäßsystem. nicht erbracht werden, jedoch ist eine gewisse Bedeutung der CO₂ für die Blutgerinnungsvorgänge wahrscheinlich. Die Thrombinbildung aus Prothrombin unter der Wrkg. von Thrombokinase u. Ca ist abhängig vom p_H. Das Wirkungsoptimum von Thrombokinase u. Ca liegt bei p_H 7,0. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 250. 714—23. 1948. München, Univ., Pathol. Inst.) BALZER. 4574

D. Quivy, *Die Auswertung von überschüssigem Thrombin in vitro*. Zur Thrombin (I)-Best. wurde das von FISCHER (Biochem. Z. 273. [1935.] 320) angegebene Verf. benutzt, indem die Gerinnungszeit von Huncitratplasma (10fach verd. recalcifiziertes Plasma) in Ggw. von geometr. abnehmenden I-Mengen bei 37° bestimmt u. die erhaltenen Werte auf Millimeterpapier mit logarithm. Teilung aufgetragen wurden. Bei Verwendung von 40—1,25 γ I (Abszisse) erhielt man Gerinnungszeiten (Ordinate), die auf einer Geraden liegen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1360—62. Nov. 1948. Paris, Ecole prat. des Hautes-Études.) VINCKE. 4574

D. Quivy, *Die Blutgerinnung beim Hund nach intravenöser Injektion von Protamin*. Hunde in Chloralose-Narkose erhielten intravenös 2 mg *Protamin* (*Salmin*, I)/kg Körpergewicht; diese nicht tox. Dosis hat selten eine Wrkg. auf Herz- u. Gefäßsystem. Dann wurde die Gerinnungszeit des verd. Citratplasmas bei Ggw. verschied. Thrombokinasmengen nach dem Verf. von FISCHER (vgl. vorst. Ref. l. c.) bestimmt. Änderungen der Gerinnungszeit wurden nicht festgestellt. In einer 2. Versuchsreihe wurde die Wrkg. von I auf *Xylanschwefelsäureester* (II) geprüft, der in Dosen von 1 mg/kg injiziert wurde. Wurde I 10—15 Min. nach II appliziert, so wurde die blutgerinnungshemmende II-Wrkg. völlig unterdrückt. 3¹/₂ Std. später bei demselben Tier erneut injiziert, war II wieder vollkommen wirksam. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1402—04. Nov. 1948.) VINCKE. 4574

R. H. K. Foster, *Auswertung von Heparin*. 2. Mitt. *Der Einfluß verschiedener Faktoren auf Stärke und gerinnungshemmende Wirkung von Heparin*. Die in der 1. Mitt. (vgl. C. 1948. II. 501) u. hier geschilderten Unterss. verfolgten den Zweck, die Einführung einer offiziellen Auswertungsmeth. für *Heparin* (I) für die USA-Pharmacopoe zu erleichtern. In der vorliegenden Mitt. wurden die äußeren Bedingungen, die möglicherweise für die Eichung von Bedeutung sind, geprüft. Die Unterss. wurden an Rinder- u. Schafplasma (entweder im frischen Zustand oder gefroren bei ca. —25° aufbewahrt) ausgeführt. Die Auswertung von I-Handelspräpp. ergab keinen Unterschied bei Verwendung von entweder frischem oder gefrorenem Plasma u. auch keinen Anhalt für jahreszeitlich bedingte Einflüsse. Die benötigte I-Menge wurde jedoch durch den Zustand des Plasmas u. sein Alter, die gewählte Auswertungstemp. u. den gewählten Gerinnungsendpunkt beeinflusst. Bei der Verwendung von gefrorenem Plasma wurde mehr I benötigt als bei

frischem Plasma. Die Vorteile der Verwendung von gefrorenem Plasma werden ausführlich diskutiert. (J. Amer. pharm. Assoc., sci. Edit. 37. 215—22. Juni 1948. St. Louis, Mo., Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) VINCKE. 4574

Jörg Jürgens, *Die hämostyptische Wirkung des Histamins und ihre Beziehung zur Magenfunktion.* Histamin (I) (1 mg subcutan) hat bei Magengesunden eine gerinnungsverkürzende Wirkung. Die n. Plasmagerinnungszeit wird um etwa 30—40% herabgesetzt. Der Fibrinogen- und Prothrombingeh. des Blutes blieben dabei unverändert. Bei Patienten mit histaminrefraktärer Anacidität bleibt der Verkürzungseffekt aus. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 272—81. Mai 1948. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.) KRONEBERG. 4574

Walter Hohlweg, *Kolpokeratose als Vitamin-A-Mangelerkrankung beim Menschen.* Bei einer durch Vitamin A (I)-Mangel gekennzeichneten Ernährung kommt es zu Keratinisierungsercheinungen. Dazu gehört die krankhafte Verhornung der Vaginalschleimhaut (Kolpokeratose). Sie kann durch Zufuhr von I zum Schwinden gebracht u. als Test für I verwendet werden. Bei Knaben können auch Rektalabstriche für die Diagnose des I-Mangels verwendet werden. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 339—41. 1/6. 1948. Berlin, Univ., Frauenklinik der Charité.) BALZER. 4587

Domonkos Boda und Aristid Gy. B. Kovách, *In welcher Weise beeinflusst zweimal überstandene B₁-Avitaminose den Widerstand des Organismus gegenüber folgender B₁-avitaminotischer Diät?* Als Beitrag zur Kenntnis der Faktoren, die die Entw. von B₁-Avitaminose beeinflussen, wurde die Wrkg. von früherer B₁-Mangelkrankheit bei 34 Hühnern in verschied. Gruppen untersucht (Versuchsnahrung n. oder 5 Std. bei 100° gedämpfter Weizen mit Vitamin D-Zulagen). Es wurde festgestellt, daß Tiere nach zweimaliger Mangelkrankheit u. Heilung durch Vitamin B₁ (I) nach drittem Entzug von I in etwas kürzerer Zeit erkranken als Tiere bei erstmaligem I-Entzug. Eine Anpassung des Organismus an geringeres I-Angebot durch geringeren Bedarf tritt demnach nicht ein. Die durch Fettzufuhr bewirkte I-Einsparung ist wahrscheinlich auch nach Beendigung der Fettzufuhr noch vorhanden. Das Fehlen anderer Ernährungsfaktoren hat auf diese Verhältnisse keinen Einfluß. Die Ursachen für das Fehlen von I-Avitaminose bei Menschen mit angeblich I-armer Ernährung werden erörtert. Die Heilung der dritten I-Avitaminose betrifft die neurit. Symptome u. den Appetit, aber wenig oder gar nicht das Körpergewicht. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 165—76. 1948. Budapest, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD. 4587

Anna Láncoz, *Bemerkungen zur Arbeit von D. Boda u. A. Kovách: In welcher Weise beeinflusst überstandene B₁-Avitaminose den Widerstand des Organismus gegenüber folgender B₁-avitaminotischer Diät?* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird festgestellt, daß die l. c. angeführten Unterss. die Möglichkeit einer Anpassung im Sinne eines verminderten Vitamin B₁ (I)-Bedarfs nicht ausschließen, da die Anpassung bedingenden Mechanismen möglicherweise nicht zur Geltung kommen konnten (z. B. durch Erhöhung der Intensität des I-Abbaues infolge hoher I-Gaben von 100 µg täglich nach I-Avitaminose.) (Arch. biol. hungarica [2] 18. 177—78. 1948. Pécs, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHWAIBOLD. 4587

Domonkos Boda und Aristid Gy. B. Kovách, *Entgegnung auf die Bemerkungen usw. von A. Láncoz.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen fest, daß die von ihnen zugeführten Vitamin B₁ (I)-Mengen nicht hoch waren, da sie nur das 2—3fache der Vorbeugungsgabe betragen. Die n. Kontrollgruppen verhielten sich dem I-Entzug gegenüber in gleicher Weise wie die Tiere mit I-Injektionen von 100 µg. Es wird darauf hingewiesen, daß die erwähnten Ergebnisse verschied. Autoren nicht beweisen, daß bei plötzlichem I-Entzug nach erfolgter I-Überdosierung I-Avitaminose rascher auftritt, da die aufgetretenen Symptome keine I-Avitaminosesymptome waren. Vff. stellen fest, daß in den Verss. von LÁNCOZ das Auftreten einer Anpassung nicht bewiesen wurde, da gleichzeitig 2 Faktoren verändert wurden: die Wiederholung des I-Entzuges u. die Steigerung des Fettgeb. der Nahrung. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 179—80. 1948.) SCHWAIBOLD. 4587

G. Mouriquand, V. Edel und R. Chighizola, *Nicotinsäure, Nicotinsäureamid und der chronologisch vestibuläre Index.* MOURIQUAND konnte zeigen (Presse médicale 54. [1946.] 179), daß Thyroxin, Aspirin u. Coffein den chronolog. vestibulären Index erniedrigen, während ihn die Vitamine B₁, B₂, B₆, H₃PO₄ u. Ca-Phosphate erhöhen. Trotz der Ähnlichkeit von Nicotinsäure (I) u. Nicotinsäureamid (II) in konstitutioneller Beziehung war I ohne Einfl. auf den Index, während er durch II erniedrigt wurde. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1134—35. Sept. 1948. Lyon.) LOCH. 4587

F. M. Strong, Leo Lutwak und M. A. Farooqee, *Wasserunlösliche Nicotinsäureester.* Es wird die Darst. einer Reihe Nicotinsäureester des Glycerins u. einfacher Zucker beschrieben. Die Ester sind in W. unlösl., lösl. dagegen in organ. Lösungsm., wie Bzl., Chlf., A. u. Aceton, sowie in verd. wss. Mineralsäuren; aus ihren Lsgg. können sie mit W. bzw. durch Neutralisation wieder gefällt werden. — Glycerintrinicotinat, C₂₁H₁₇O₆N₃, aus Glycerin u. Nicotinsäurechloridhydrochlorid, erhalten aus Nicotinsäure u. SOCl₂, in

sd. Pyridin, als in Bzl. lösl. Anteil des Verdampfungsrückstandes, aus Bzl. Nadeln, F. 86 bis 87°; 86% (Ausbeute); *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{20}O_6N_3Cl_3$, aus der äther. Lsg. mit HCl, aus A. + Aceton, F. 192—193°. — *d-Glucosepantanicotinat*, $C_{33}H_{27}O_{11}N_5$, analog bei 120°, als orange gefärbter Sirup; *Pikrat*, $C_{66}H_{42}O_{46}N_{20}$, aus 50%ig. A., F. 116,5—118,5°. — *α-Methyl-d-glucopyranosidtetranicotinat*, $C_{31}H_{28}O_{10}N_4$, analog bei 140°, aus Bzl. mit PAc., F. 136°; 63%. — *d-Glucosepantanicotinat*, $C_{30}H_{24}O_{10}N_4$, aus vorst. Verb. mit sd. verd. HCl, aus Bzl. mit PAc., F. 141—142°; 76%. — *d-Galaktosepantanicotinat*, aus d-Galaktose mit Nicotinsäurechloridhydrochlorid in sd. Pyridin als Öl; *Pikrat*, $C_{60}H_{39}O_3N_{17}$, gelbe Kristalle, F. 123°. — Die Prüfung der biol. Wirksamkeit im Mikrottest mit *Lactobacillus arabinosus* u. bei Verss. an Hunden ergab, daß die beschriebenen Ester die volle Nicinwirksamkeit besitzen u. geeignet sind, als wasserunlös. Quelle für Nicotinsäure zu dienen. Vorläufige Verss. ließen erkennen, daß sie Lebensmitteln, z. B. Reis, einverleibt werden können, ohne durch Kochen mit W. in beträchtlichen Mengen wieder herausgelöst zu werden. (Arch. Biochemistry 18. 297—303. Aug. 1948. Madison, Univ. of Wis., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) GOLD. 4587

Lucie Randoïn und Jean Causeret, *Die Aufhebung der Hemmwirkung großer Dosen von Nicotinamid auf Lactobacillus arabinosus durch Pantothenensäure. Nicotinamid (I) unterdrückte in Dosen von 10 u. 50 mg/cem das Wachstum von Lactobacillus arabinosus nahezu vollständig (Säurebildg.). Durch 0,05 u. 0,2 γ Pantothenensäure (II)/cem wurde diese I-Hemmung aufgehoben; 0,005 u. 0,008 γ II/cem hatten nur bei I-Mengen von 0,1 u. 1 mg/cem enthemmende Wrkg., bei 10 mg I/cem war die Wrkg. nur schwach, bei 50 mg I/cem prakt. null.* (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 486—88. 23/8. 1948.) IRRGANG. 4587

D. W. Woolley und A. Pringle, *Einige Antagonisten der Pteroylglutaminsäure mit analoger Struktur.* Einige der Pteroylglutaminsäure (I) strukturanaloge Verbb. wurden unter Verwendung eines folsäurefreien Nährbodens nach LANDY u. DICKEN, dem 0,0001 γ I/cem zugesetzt wurden, auf ihre gegenüber I kompetitive, wachstumshemmende Wrkg. an verschied. Mikroorganismen geprüft. Hierzu wurde 2-Amino-4,7-dioxypteridin-6-carboxy-p-aminobenzoylglutaminsäure (II; F. > 300°) aus Isoxanthopterincarbonensäure (III) nach PURRMANN dargestellt. II erwies sich als der wirksamste Antagonist. Sie unterscheidet sich von I dadurch, daß die Methylenbrücke durch eine Carbonylgruppe und das H-Atom in 7-Stellung durch eine OH-Gruppe ersetzt worden ist. Also ist II ein Deriv. der III. 2-Amino-4,6-dioxypteridin-7-carboxy-p-aminobenzoylglutaminsäure (F. 145°; IV), 2-Amino-4,7-dioxypteridin-6-carboxy-p-aminobenzoensäure (V), ein nicht näher identifiziertes Prod. (VI, gewonnen durch Kondensation von o-Phenylendiamin, Dibrompropionaldehyd u. p-Aminobenzoylglutaminsäure nach dem zur Synth. von I üblichen Verf.), Chinoxalin-2-carboxy-p-aminobenzoylglutaminsäure (VII) u. Chinoxalin-2-carbonensäure (VIII) hemmen ebenfalls das Wachstum von *Lactobac. casei*. Durch II, IV, V, VI, VII u. VIII wird nur das Wachstum solcher Mikroorganismen gehemmt, die I als Wachstumsfaktor benötigen (z. B. *Lactobac. casei* u. *Streptomyces faecalis* R). (J. biol. Chemistry 174. 327—33. Mai 1948. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) CARLS. 4587

P. Pichat, J. Viallier und B. Minjat, *Untersuchung der Wirkung von Vitamin D₂ in Öl-, Alkohol-, Propylenglykol- oder Acetamid-Suspensionen oder -Lösungen auf Tuberkelbacillen in homogenen Kulturen.* In den genannten Zubereitungen u. Konz. von 0,06 pro 100000 bis 0,06% übt Vitamin D₂ weder baktericide noch bakteriostat. Wrkg. auf Tuberkelbacillen in vitro aus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1135—36. Sept. 1948. Lyon, Fac., Labor. de Méd. exp.) LOCH. 4587

P. Pichat, J. Viallier und B. Minjat, *Untersuchung über die gegen Tuberkelbacillen gerichtete baktericide Wirkung von menschlichem Serum oder Harn nach per os oder injiziert verabfolgtem Vitamin D₂.* Weder Blutserum, Pleurafli., Ascitesfl. noch Harn tuberkulöser Versuchspersonen, die bis zu einem Monat Vitamin D₂ per os oder injiziert erhielten, besaßen in vitro bakteriostat. oder baktericide Wrkgg. gegen Tuberkelbacillen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1136. Sept. 1948.) LOCH. 4587

W. Alwens und K. L. Radenbach, *Bemerkungen zu der Arbeit „Untersuchungen über den Prothrombingehalt des Blutes bei Lungentuberkulosen, seinen Einfluß auf die tuberkulöse Hämoptoe und ihre Beeinflussung durch Vitamin K“ von A. Jülich.* (Vgl. C. 1948. I. 356.) Vff. halten eine Behandlung mit Vitamin K-Präpp. nur bei entzündlich-allerg. Frühblutungen bei Lungentuberkulose für sinnvoll u. oft erfolgreich. Sie normalisiert nicht nur den herabgesetzten Prothrombingeh., sondern kann auch die Thrombocytenzahl erhöhen. (Beitr. Klin. Tuberkul. 101. 484—86. 1948. Frankfurt/M., Städt. Krankenh.) JUNKMANN. 4587

Charles C. Hassett, *Die Verwertung von Zuckern und anderen Substanzen durch Drosophila.* Von Lsgg. entsprechenden Geh. wurden die üblichen Zucker in der Reihenfolge Fructose > Maltose > Saccharose > Glucose > Galaktose > Xylose > Lactose verwer-

tet. Die Lebensdauer wird durch Fütterung von Monosacchariden an Stelle der aus ihnen gebildeten Disaccharide nicht merklich beeinflusst. Larven gedeihen bei steriler Hungerdiät besser auf Fructose als auf Glucose. Es wird vermutet, daß Drosophila sowohl α -Glucosidase, α -Galaktosidase, β -Fructofuranosidase wie auch Amylase besitzt. (Biol. Bull. 95. 114—23. Aug. 1948. Maryland, Army Chem. Center, Army Chem. Corps, Med. Div.) LIPPOLD. 4589

Ferdinand Luce, *Über die Schwefelbilanz bei eiweißarmer Kost*. Vf. untersucht an Hand der seinerzeit (1944) erreichbar gewesenen Literatur die Frage, wie weit der *Eiweiß*-(EW)-Schwefel in Bilanz- u. Wachstumsverss. eine Rolle spiele u. ob durch zusätzliche Zufuhr S-haltiger Aminosäuren eine bessere Ausnutzung des EW-N erreicht werden könne. — Die N-Ausscheidung im Harn besteht aus 2 Komponenten, von denen die eine variabel ist, langsam gegen null geht u. dem Übergangs-EW entspricht u. die andere konstant bleibende dem endogenen minimalen EW-Umsatz. Bei EW-Karenz trat dieses N-Minimum mit 24 mg N/kg nach ca. 24—30 Tagen ein, während das Minimum der S-Ausscheidung im Harn bereits am 8. bis 9. Tage mit 2,9—4,7 mg S/kg eintritt. (N/S-Verhältnis 6,5, bei n. Kost ca. 10—22.) Die Schnelligkeit, mit der das S-Minimum in der Harnausscheidung erreicht wird, deutet darauf hin, daß bei calor. Insuffizienz der nicht S-haltige Proteinanteil zur Deckung des Defizits vorwiegend oder allein herangezogen wird. Das N/S-Verhältnis im Organismus nach u. bei EW-ärmer bzw. -freier Kost verschiebt sich zugunsten von S. Die Deckung des minimalen S-Bedarfes geht bei insuffizienter Nahrung mit N-Verschwendung einher. Tierverss. mit verschied. Proteinen zeigten, daß z. B. bei genügender Mineral- u. Vitaminzufuhr bis zu 50% der EW-Zufuhr in der Nahrung bei Zulage von Cystin eingespart werden können. Wachsende u. hungernde tier. Organismen brauchen zur Weiterentwicklung u. Regeneration vorwiegend S-haltige Aminosäuren, die vor allen anderen Proteinbestandteilen den EW-Ansatz bestimmen. Die S-Bilanz gibt präziseren Einblick in die Höhe des minimalen EW-Ansatzes als die N-Bilanz. Es wird auf Fehlerquellen hingewiesen, die sich durch den wechselnden S-Geh. sowohl tier. als aber vor allem vegetabil. Proteine wie auch die Inkonzanz des N/S-Verhältnisses im Kot ergeben. Vf. gibt eine Formel zur Berechnung der biol. Wertigkeit eines Proteins an. — Ausgedehntes Literaturverzeichnis. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 188—210. 1948. Berlin, Univ., Hyg. Inst. u. Krkh. Bln.-Neukölln.) POLA. 4589

Vincent Du Vigneaud, A. W. Moyer und Joseph P. Chandler, *Dimethylthetin als ein biologischer Methylendonator*. Dimethylthetin (I) u. Homocystin (II) zusammen können Methionin (III) in einer III-freien Diät bei weißen Ratten ersetzen. Das Wachstum der Ratten bei dieser Kost ist ähnlich wie bei der Ernährung mit Cholin (IV) u. II oder Betain (V) u. II. I kann demnach als Quelle labiler Methylgruppen ebenso wie IV u. V dienen. Zus. der Diät I: Aminosäuregemisch nach DU VIGNEAUD u. Mitarb. (C. 1947. 610) 21,3%, Cystin 0,4%, Salzmischung nach OSBORN u. MENDEL (J. biol. Chemistry 37. [1919.] 572) 4,0%, Rohrzucker 55,3%, hydrierte vegetabil. Öle 19,0%, Maisöl 1,0%, d,l-Methionin 1,0%, Vitamine (in mg oder Einheiten pro kg Diät): A 7200 E, D 1200 E, Menadion 1,0 mg, α -Tocopherolacetat 40,0 mg, Thiaminchlorid 10,0 mg, Riboflavin 10,0 mg, Pyridoxinchlorhydrat, 10,0 mg, Nicotinsäure 10,0 mg, p-Aminobenzoessäure 10,0 mg, Ca-Pantothenat 50,0 mg, Inosit 100,0 mg, Pteroylglutaminsäure 1,0 mg u. Biotin 0,1 mg. In Diät II war d,l-Methionin durch d,l-Homocystin + Dimethylthetin bzw. + Cholin bzw. + Betain ersetzt. Die Gewichtsveränderungen der mit den verschied. Diäten gefütterten Ratten sind in Tabellen aufgeführt. (J. biol. Chemistry 174. 477—80. Juni 1948. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) K. FABER. 4589

Walter Ciusa und Giorgio Nebbia, *Eine neue Methode zur Erkennung biologischer Methylendonatoren*. Vff. gingen von der bekannten Tatsache aus, daß Thiamin (I) einen fördernden Einfl. auf die Methylierung ausübt. Sie stellten weiter fest, daß tägliche Verabfolgung von I beim Menschen ein vorübergehendes Ansteigen der Ausscheidung methylierter Verb. mit dem Harn hervorruft, worauf nach 2—3 Tagen wieder die Ausgangswerte erreicht werden. Als n. methyliertes Ausscheidungsprod. wurde Trigonellin (II) zur Grundlage der Messungen gewählt. Steigt nun die II-Konz. im Verlauf der I-Behandlung erneut an, wenn die zu prüfenden Verb. verabreicht werden, so fungieren sie als biol. Methylendonatoren. Als solche konnten erkannt werden: Carnitin, Stachydrin, Tetramethylammoniumformiat, Methyltriäthanolammoniumjodid, Na-Kakodylat, Coffein, Pyramidon u. Lecithin. Nicht als Methylendonatoren wirkten II, II-Amid, 1-Methylpyridiniumchlorid, N-Methylnicotinamid, Adrenalin, Dolantin u. Sarkosin. Alle akt. Verb. enthalten N oder As, an das die CH₃-Gruppe gebunden ist, im elektropositiv angeregten Zustand [sp³], wobei CH₃ der leichteste aller daran geknüpften Substituenten ist. (Bull. Inst. polytechn. Jassy 3. 704—13. Juli/Dez. 1948.) LOCH. 4589

Simone Blaizot und Germaine de Sacy, *Untersuchungen über die Assimilation des Calciums und Phosphors*. 3. Mitt. *Metabolische Ausnutzung der parenteral verabreichten*

Calciumsalze. Weiße Ratten erhielten mit dem Futter täglich peritoneal bestimmte Ca-Mengen injiziert. Die Ca-Bilanz wurde gezogen aus der Differenz der Menge des eingeführten u. des ausgeschiedenen (Urin u. Faeces) Ca. Injiziert wurden: Ca-Lävulat, -Acetylglukokollat, -Gluconat u. -Methylacetylthiosulfat. Die ersten beiden Salze erwiesen sich als giftig. Die beiden letzteren wurden gut vertragen. Zwischen diesen beiden Salzen besteht kein Unterschied. Die von JACQUET u. BERTRAND beobachteten Differenzen in der Wirksamkeit von per os zugeführten Ca-Salzen hängen nach Ansicht der Vff. einzig von der intestinalen Resorption u. nicht von der sogenannten metabol. Ausnutzung ab. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 315—18. Mai/Juni 1948. Bellevue, Labor. de Biochim. de la Nutrit. du C. N. R. S.) PATZSCH. 4596

G. Ten Cate, Der Citronensäurestoffwechsel. Literaturübersicht mit 191 Zitaten. (Meded. vlaamse chem. Veren. 10. 145—72. Juli 1948. Amsterdam, Univ., Anatom. Embryolog. Labor.) WESLY. 4596

Emil Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie. In 37 Vorlesungen. 26. vollst. neu bearb. u. stark erw. Aufl. Basel: B. Schwabe, 1948. (XVI + 523 S. m. 83 Abb.) gr. 8°. Sfr. 32.—

E. Daurresse, E. Ch. Dodds, H. Scribe, Cl. Bécélère et G. J. Peeters, Le stilboestrol. Bruxelles: Editions Erasme-1948. (184 S. m. Abb.) fr. 600.—

G. Pittaluga, Vitaminas y Sangre. Vol. XXV. Habana Cultural, Soc. An. Biblioteca del Médico Práctico. 1948. (746 S.)

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Bertold Zenner, Über ein als Lichtschutzmittel anwendbares Sulfonamidderivat. Es wird ein p-Aminobenzolsulfonderiv. besprochen, das als *Solan 2000, Solan A u. B* in der Lage ist, alle Anforderungen zu erfüllen, die an ein Lichtschutzmittel zu stellen sind. Trotz ihrer lichtschützenden Eig. haben die Präpp. keine chemotherapeut. Wrkg. auf Krankheitserreger. (Therap. d. Gegenwart 1948. 127—30. Tübingen, Univ., Hautkl.) DOSSMANN. 4601

F. K. Fischer und K. Müllly, Beitrag zur Technik der Bronchographie mit wasserlöslichem Kontrastmittel Joduron-B. Allg. Bemerkungen zur Thoraxchirurgie u. ihrer Förderung durch die Einführung spezieller Narkotica sowie die vorausgehende Diagnose mit Hilfe des Joduron-B. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1033—35. 23/10. 1948. Zürich, Univ., Röntgeninst. u. Chir. Klinik.) REUSSE. 4601

Ian Heilbron, Die Bedeutung der Chemie für die Bekämpfung von Tropenkrankheiten. Zusammenstellung der Konst., des Wirkungsgrades u. der Wirkungsbreite von *Atozyl, Salvarsan, Tryparsamid, Germanin, Pentamidin, Dimidiumbromid, Plasmochin, Atebrin u. Paludrin* zur Bekämpfung der Malaria u. der Trypanosomiasis. Der zweite, größere Teil der Arbeit ist der indirekten Prophylaxe durch Einsatz moderner Insektizide, *DDT, Hexachlorcyclohexan, Chlordane, Thiophos u. Bladon*, gewidmet. (Nature [London] 161. 956—60. 19/6. 1948.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

M. Schoog, Beobachtungen und Gedanken zur Salvarsananagranulocytose. Im Zusammenhang mit dem gehäuftem Auftreten von Salvarsananagranulocytosen wird eine Reihe ursächlicher Faktoren erörtert wie z. B. Mangelernährung, allerg. Vorgänge, wobei die Lues als Sensibilisator mitspielt, sowie Einfl. von seiten des vegetativen Nervensystems. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 296—300. Mai 1948. Köln, Univ., Hautklinik.) KRONBERG. 4610

G. Giraud, P. Mas, F. Boyer und M. Faure, Spastische Paraplegie nach Arsenbehandlung bei einer Schwangeren im 7. Monat. Vff. berichten über einen Fall von spast. Paraplegie bei einer Schwangeren im 7. Monat, die wegen einer bestehenden Syphilis mit 2 *Novarsenobenzol(I)*-Injektionen (0,03 I) behandelt worden war. Es traten Erbrechen, Rückenschmerz, Fieber u. Lähmung der unteren Gliedmaßen auf. Die klin. Unterss. ließen keinen Zweifel, daß I die Ursache für die medullären Veränderungen war. Rückgang der Lähmung nach hohen Dosen von *Vitamin B u. transmedulläre Calciumionisation*. (Montpellier méd. 91. [3] 33/34. 296—98. Sept./Okt. 1948.) BALZER. 4610

B. Michels, Die Behandlung des Fluor vaginalis mit Serolact. *Serolact (I; O. F. WEISSHAAR, Biedenkopf/Lahn)* enthält 2% Milchsäure, 2% Milchzucker, daneben Ca, Mg, Fe, p_H 3,5. Es wurde bei 60 Frauen mit vaginalem Fluor erprobt. Bei 3 tägiger Behandlung in Form von I-Spülungen gelang es, in 90% der Fälle die physiol. Scheidenflora wieder zum Wachstum anzuregen. Nach 5 Tagen war der p_H-Wert von im Mittel 6,9 vor der Behandlung auf 4,2 zurückgegangen. 77% der Frauen hatten nach dieser Behandlung wieder eine n. Scheidenflora. Vff. nimmt an, daß bei den restlichen 23% die Normalisierung bei etwas längerer Behandlung auch völlig erreicht worden wäre. (Zbl. Gynäkol. 70. 691—96. 1948. Offenbach/Main, Städt. Frauenklinik.) DOSSMANN. 4610

Hans Schmorell, M.P.-Puder = Sicherheitsfaktor und Therapeuticum. Bei ca. 1000 Fällen in den Jahren 1945/47 konnte in Ermangelung anderer Mittel durch Anwendung von

M. P.-Puder die zur Operation notwendige Sterilität selbst großer Wunden erzielt werden. Die Bedeutung des Sulfonamidpuders als Sicherheitsfaktor u. Therapeuticum wird besprochen. (Zbl. Chirurg. 73. 342—44. 1948. Wriezen, Städt. Krankenh.) DOSSMANN. 4610

R. Johow, *Zur intrauterinen und vaginalen Sulfonamidprophylaxe der puerperalen Infektion*. Durch Best. des Blutspiegels wurde festgestellt, daß zur Prophylaxe gegenüber Puerperalsepsis die perorale u. intravenöse *Sulfonamid*medikation erfolgreicher ist als die lokale Anwendung der Globuli u. Styli. Das Verhältnis der Blutspiegel ist 15 mg% : 4 mg%, außerdem wird das Maximum schneller erreicht u. bleibt länger erhalten. (Zbl. Gynäkol. 70. 727—32. 1948. Hamburg-Eppendorf, Univ., Frauenkl.) DOSSMANN. 4610

Rud. Hellmann, *Zur Verhütung und Behandlung der Infektion beim Abort durch intrauterine Anwendung von Sulfonamiden*. Besprochen wird der Wert der *Sulfonamide* (I) bei der Infektionsbekämpfung. Durch I wird offenbar der Stoffwechsel der Bakterien geschädigt, wodurch sich die natürlichen Abwehrkräfte des Körpers wieder entfallen können. Betonung der Wirksamkeit der lokalen Therapie. Besprechung von *M. P.-Puder* [1 (Teil) *Marfanil*, 9 *Prontalbin*] u. der *M. P.-Styli* (BAYER) mit 1,25 bzw. 4 g *M. P.-Substanz*. Günstige Erfahrungen an 100 Fällen mit unkompliziertem Abort. Erwähnt wird aussichtsreicher Vers. mit *Supronal-Styli*. (Zbl. Gynäkol. 70. 712—26. 1948. Hamburg.) DOSSMANN. 4610

K. J. Anselmino, *Der heutige Stand der operativen und der Supronal (De-Ma)-Behandlung der fieberhaften Fehlgeburt*. Übersichtsarbeit. Es wird über eigene Behandlungen von 370 fieberhaften Aborten mit *Supronal* (I) berichtet. I wurde in Mengen von 6—12 g/Tag peroral gegeben, u. zwar pausenlos Tag u. Nacht, so daß die Einzeldosis 1 g betrug. Ergänzt wurde diese Behandlung durch intrauterine Zufuhr mittels I-Stäbchen oder -Kugeln. Die Mortalität betrug 0,5%, die Morbidität 2,4%, die Vergleichszahlen aus einer vor Einführung der Sulfonamidtherapie aufgestellten großen Sammelstatistik sind 1,9—4,9% bzw. 6,5—12%. Einige I-resistente Fälle sprachen gut auf *Penicillin* an. (Med. Klin. 43. 441—447. Aug. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Landesfrauenklinik.) A. HEUSNER. 4610

Wilhelm Keusenhoff, *Erfahrungen mit der kombinierten intraperitonealen (i.p.) Anwendung von polyvalentem Peritonitiss Serum (p. P. S.) und Sulfonamiden in der Bauchchirurgie*. Aus einem Krankengut von 30 Personen wird an 11 charakterist. Fällen nach einem Überblick über die Sero- u. Chemotherapie der Peritonitis der Wert der intraperitonealen Gabe von polyvalentem Peritonitiss Serum u. Sulfonamiden hervorgehoben. Die Anwendung dieser unterstützenden Therapie wird bei operativen u. postoperativen Eingriffen empfohlen. (Zbl. Chirurg. 73. 376—88. 1948. Suhl/Thür., Kreiskrankenhaus.) DOSSMANN. 4610

Klaus Kuhlmann und Alois Schleinzner, *Zur Anwendung eines neuen Sulfonamids, Supronal und Marbadal, in der Chirurgie*. 367 chirurg. Fälle wurden mit *Supronal* (I), *MBM-Puder* (II) (25% *Marfanil*, 25% *Marfanil B*, 50% *Badional*) u. *Marbadal* (III) behandelt. I wurde zur peroralen Stoßtherapie u. zur intramuskulären Injektion verwandt, II zur lokalen Wundbehandlung bei Abscessen, Phlegmonen usw. u. III fand örtliche Anwendung in der gesamten Bauchchirurgie. Die Sulfonamidgemische sind hochwirksame Präpp., die bei Mischinfektionen des Peritoneums dem *Penicillin* überlegen erscheinen. An Nebenerscheinungen wurden bei peroraler Darreichung von I bei 20% der Fälle Übelkeit u. Brechreiz beobachtet. Bei II u. I traten bei 18 Kranken charakterist. Exantheme auf, in allen Fällen war II die Ursache mit der Marfanilkomponente als auslösendem Moment. In 2 Fällen wurden Nierenschädigungen festgestellt, sehr wahrscheinlich durch Konkremeate des krist. Acetylsulfonamids. 2 weitere Patienten zeigten Anzeichen eines Leberschadens, die Kranken wurden ikterisch. III war ohne Nebenwirkungen. (Ärztl. Wschr. 3. 466—70. 15/8. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Chirurg. Klinik.) A. HEUSNER. 4610

Th. Schultheis, *Ein Beitrag zur Klinik der Sulfonamidschäden*. Bei der Behandlung einer Gonorrhöe durch 30 g *Aminobenzolsulfonamidomethylpyrimidin* innerhalb 3 Tagen trat Anurie infolge Verstopfung von Nierenbecken u. Harnleiter durch zahlreiche kleine Sulfonamidkonkremente auf. Es wird daher bei Anwendung größerer Mengen methylpyrimidinhaltiger Sulfonamide empfohlen, durch gleichzeitige Gaben von NaHCO_3 u. reichliche Flüssigkeitszufuhr für bessere Lsg. u. beschleunigte Ausschwemmung des Medikamentes zu sorgen. (Klin. Wschr. 26. 350. 1/6. 1948.) A. HEUSNER. 4610

J. C. Favreau, *Akute Osteomyelitis bei Säuglingen und Jugendlichen. Sulfonamide und Penicillin*. 3 Gruppen A, B, C mit je 10 Fällen akuter Osteomyelitis (Säuglinge u. Jugendliche) werden gegenübergestellt, u. die Ergebnisse bzgl. 1. der Mortalität, 2. des mittleren Krankenhausaufenthaltes u. 3. der mittleren Heilungszeit werden verglichen. Die Gruppe A stammt aus der Zeit vor 1937- B: 1939—44 [Sulfonamide (I)], C: 1944—46 (I kombiniert mit *Penicillin*). Das Ergebnis ist: A 1) 20%, 2) 254 Tage, 3) 26 Monate; B 1) 0%

2) 69 Tage, 3) 7,7 Monate; C 1) 0%, 2) 33 Tage, 3) 2,9 Monate. Beide Präpp. wurden niemals oral gegeben. Säuglinge sprachen schneller an als Jugendliche. Die Behandlungstechnik wird beschrieben. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 3069—72. 18/12. 1948. Montréal, Canada, Univ., Faculté de Méd.) DOSSMANN. 4610

Hans Schuermann und Max Schirduan, *Untersuchungen über Fragen der Penicillindosierung*. Aus einer systemat. Unters. über die Höhe der Heilungsziffern bei Gonorrhöe des Mannes in Abhängigkeit von der Penicillin(I)-Dosis ergaben sich enge quantitative Beziehungen. 12500—200000 E. I heilten 10—94% der Kranken; es bestand eine Normalverteilung in Abhängigkeit vom log der Dosis. Jeder I-Dosis ist bzgl. ihrer Wirksamkeit eine bestimmte Kategorie von Kranken „zugeordnet“, für deren Heilung sie gerade das erforderliche Minimum darstellt. Die Heilung durch I ist somit ein Problem der Wahrscheinlichkeitstheorie. (Klin. Wschr. 26. 526—28. 1/9. 1948. Marburg a. d. L., Univ., Hautklinik; Würzburg, Univ., Hautklinik.) A. HEUSNER. 4611

Heinz Küstner, *Kritische Bemerkungen zum Thema: Über die Behandlung mit großer Penicillingaben in der Geburtshilfe und Gynäkologie*. Krit. Bemerkungen zu der Arbeit von MEYER (C. 1948. I. 603). Es wird vorgeschlagen, zur Beseitigung des „Zahlenrausches“ bei der Dosierung des Penicillins (I) 10000 O.E. gleich 1 zu setzen. Bei der I-Therapie muß ein genügend hoher Blutspiegel über hinreichend lange Zeit gewährleistet sein, um die Bakterien in allen Schlupfwinkeln zu vernichten. Die schädigende Noxe ist beim I sehr gering. (Ärztl. Wschr. 3. 590—91. 15/10. 1948.) BALZER. 4611

Paul Meyer, *Schlusswort*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. fordert, daß Penicillin (I) möglichst frühzeitig anzuwenden ist, da damit die Wrkg. sicherer u. schneller ist. Die I-Dosen müssen hoch sein. Kombination von I mit Sulfonamiden ist zweckmäßig. Hinsichtlich der fieberhaften Aborte bekennt sich Vf. zum Standpunkt der exspektativen Behandlung. (Ärztl. Wschr. 3. 591. 15/10. 1948. Berlin, Auguste-Viktoria-Krankenhaus.) BALZER. 4611

E. L. Blumann, *Zur Behandlung chirurgischer Erkrankungen mit Penicillin*. (Hippokrat. 19. 7—13. 1948. Berlin-Wannsee, Städt. Krankenhaus.) E. LEHMANN. 4611

Etienne Chabrol, *Untersuchungen über Erkrankungen der Leber und Gallenwege. Die neuen Erkenntnisse der Lebertherapie*. U. a. wird die Rolle des Penicillins (I) bei der Behandlung des infektiösen Icterus besprochen. I wirkt nicht auf das Virus icterogenes. Es wird darauf hingewiesen, daß durch intravenöse Injektionen bei Syphiliskuren sowie bei Blut- u. Plasmakonserveninfusionen ein Milieu geschaffen werden kann, das für die Vermehrung des Icterusserregers günstig ist. Nach BRADLEY bekamen von 1316 Kranken nach Bluttransfusionen 124 einen Icterus, der in 17 Fällen tödlich verlief. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1219—26. 18/5. 1948.) DOSSMANN. 4611

A. W. Langeheine, *Über die ersten Ergebnisse mit der Streptomycintherapie in Frankreich*. Übersicht über einen Zeitraum von etwas mehr als einem Jahr an einem kleinen Beobachtungsmaterial. Besprochen wird die Streptomycin (I)-Behandlung bei nichttuberkulösen Infektionen, bei Tuberkulose u. tuberkulöser Meningitis. Die völlige Änderung des Krankheitsbildes der Meningitis unter I-Therapie wird bes. hervorgehoben. Über Therapiedauer u. endgültigen Erfolg der I-Behandlung läßt sich noch nichts aussagen. (Pro Medico [Mainz] 17. 128—32. Mai 1948. Göttingen.) DOSSMANN. 4611

Bodo-Heinz Wiebeck, *Die Behandlung der Tuberkulose mit Streptomycin*. (Vgl. C. 1948. I. 838.) Übersicht über das bisherige Schrifttum über die Erfolge u. Mißerfolge der Streptomycinbehandlung bei verschied. Formen der Tuberkulose. (Beitr. Klin. Tuberkul. 101. 487—96. 1948.) JUNKMANN. 4611

Etienne Bernard, B. Kreis und Grumtaci, *Streptomycinkonzentrationen in der Cerebrospinalflüssigkeit während der üblichen Behandlung der tuberkulösen Meningitis*. Intramuskuläre Injektionen von 1—2 g Streptomycin (I) genügen, um in der Rückenmark- u. Bauchhöhlenfl. eine erheblich höhere I-Konz. zu erzielen, als sie in vitro gegen Bac. Koch erforderlich ist. Die Konz. im Liquor ist eine Funktion der injizierten Dosis. Für die erzielte Konz. gibt es bedeutende individuelle Unterschiede. Für das einzelne Individuum sind die Konzentrationschwankungen gering. Während der intramuskulären Behandlung scheinen zusätzliche intravenöse Injektionen die Konz. nicht zu erhöhen bzw. nicht so zu erhöhen, daß man dadurch einen bes. therapeut. Effekt erwarten kann. Die Gesamtdosis von 1—2 g I wurde in 6 Injektionen in Abständen von 4 Std. gegeben. — Die mittlere I-Konz. im Liquor betrug bei 23 Patienten nach 72 Std. 13,5 Einheiten/cm³. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 445—47. April 1948.) CARLS. 4611

Etienne Bernard, B. Kreis und Grumbach, *Streptomycinkonzentrationen in der Cerebrospinalflüssigkeit im Verlauf der Behandlung der tuberkulösen Meningitis durch Injektionen ins Rückenmark*. Injektionen von 0,30 g Streptomycin (I) ins Rückenmark allein genügen, um in der Cerebrospinalfl. 24 Std. eine Konz. von I zu halten, die das Doppelte der durch

tägliche intramuskuläre Injektionen von 1–2 g erzielten Konz. ist. Im Verlauf der nächsten 24 Std. fällt diese Konz. sehr schnell. Die Kombination von intramuskulären u. Rückenmarkinjektionen führt zu höheren I-Konz. als die intramuskulären Injektionen allein. Nach 72 Std. ist der I-Spiegel verschwunden. Die I-Konz. in der Cerebrospinalflüssigkeit ist von der injizierten Menge abhängig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 448–50. April 1948.) CARLS. 4611

Jean Saucier und Paul M. Larivière, *Meningitis, hervorgerufen durch Haemophilus influenzae, und ihre Behandlung mit Streptomycin*. Die durch den Haemophilus (I) hervorgerufene Meningitis ähnelt der gewöhnlichen eitrigen Meningitis. Es werden 4 Fälle beschrieben, 3 erhielten *Streptomycin* (II) parenteral, beim 4. Fall wurde II parenteral u. subarachnoidal gegeben. Vff. halten die letzte Meth. für die bessere. Nach der 2. Lumbalpunktion verschwand I meistens aus dem Liquor cerebrospinalis. In einem Fall wurde eine II-Resistenz von I festgestellt. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 3072–73. 18/12. 1948. Montréal, Univ., Faculté de Méd.) DOSSMANN. 4611

C. Stringfellow, *Ein Fall von Hautreizung nach Streptomycin*. Bericht über einen Fall (Krankenschwester), bei der sich nach 3monatiger Betreuung von Patienten mit *Streptomycin* (I)-Therapie Hauterscheinungen an den Händen zeigten, außerdem Brennen der Augenlider u. Rhinitis. Die Läppchenprobe war in diesem Fall positiv, bei 7 anderen unter ähnlichen Bedingungen arbeitenden Schwestern sowie bei freiwilligen Kontrollen war sie negativ. I wird im vorliegenden Fall nicht für das prim. Reizmittel gehalten, sondern es wird angenommen, daß die Überempfindlichkeit erworben wurde. (Brit. med. J. 1948. II. 387–88. 21/8. 1948. Leeds, Univ., Dep. of Med.) DOSSMANN. 4611

A. Touraine und R. Pichon, *Allergische Dermatiden durch Streptomycin beim Krankenhauspersonal*. Nach 6–12 Monaten treten bei etwa der Hälfte des Krankenhauspersonal, wenn sie laufend mit Streptomycin (I) zu tun haben, Haut- u. Schleimhautreizungen auf, die bei den behandelten Patienten nicht bemerkt wurden. Die Schäden sind gutartig u. vorübergehend, sie kommen aber wieder, wenn die erkrankte Person erneut mit I in Berührung kommt. Wie man durch wiederholte Hautteste seit Auftreten der Erscheinung feststellen konnte, handelt es sich dabei um ein fortschreitendes allerg. Empfindlicherwerden der betroffenen Personen. — Schrifttum. (Presse méd. 1948. 865–66. 11. Dez. Paris.) DOSSMANN. 4611

E. Stettner, *Tuberkulose und vegetatives Nervensystem. Ein Beitrag zur Behandlung der Tuberkulose*. 1. Mitt. Klinischer Teil. 2. Mitt. Das Bluteiweißbild bei Tuberkulose. Nach Vf. ist mit einem Mittel, das unmittelbar am vegetativen Nervensyst. angreift, eine erfolgreiche, wenn auch unspezif. Behandlung der Tuberkulose möglich. Besprochen wird das Cholinderiv. *Assimilon T*, seine Anwendung u. Erfolge in 150 Fällen. — Es wurden große Schwankungen im Plasmaeiweiß bei tuberkulösen Kindern festgestellt, die sich mit zunehmender Heilung nivellieren. Ferner zeigten sich bei 25% der Fälle außergewöhnliche Steigerungen der Globulinfraktion, das Auftreten dieser „Eiweißwellen“ wird mit dem Heilungsvorgang in Zusammenhang gebracht. (Msehr. Kinderheilkunde 96. 241–51. Dez. 1948, ausg. Jan. 1949. Berlin-Charlottenb., Städt. Kinderkrankenb.) DOSSMANN. 4620

D. Cordier und J. Chanel, *Einfluß flüchtiger Anästhetica und von Barbitursäuren auf die Dauer der Magenpassage und die Darmresorption von Glucoselösungen bei Ratten*. Die Dauer der Magenpassage von 5,4%ig. Glucoselsgg. ist in Ae.-Narkose sehr erheblich, unter Chlf. bereits weniger u. noch weniger bei Gabe von 6 mg/100 g Dial bzw. 5 mg/100 g *Pentothal* verlangsamt. Die Darmresorption ist unter den *Barbituraten* mäßig, unter Ae. auf ca. 70% u. unter Chlf. auf 60% reduziert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1120 bis 1122. Sept. 1948.) JUNG. 4621

Ed. Frommel, *Erklärung des Paradoxons der klinischen Wirkung von Novocain*. Kurzer Bericht über elektrokardiograph. Vers., die erkennen ließen, daß die Anti-adrenalinwrkg. des Novocains (I) stärker ist als die Antiacetylcholin- u. Antihistaminwirkung. I neutralisiert das sympath. Syndrom ebenso, wie es auf eine Vagusreizung reagiert. (Presse méd. 56. 541. 7/8. 1948. Genf.) R. KÖNIG. 4621

E. Weber, *Die Scopolamin-Morphin-Narkose von Schneiderlin. Ein Beitrag zur Geschichte der Allgemeinbetäubung auf parapulmonalem Wege*. Unter Würdigung der histor. Entw. der parapulmonalen Narkose wird auf die Bedeutung der *Scopolamin-Morphin*-Vorbereitung vor operativen Eingriffen hingewiesen. Andere Hypnotica werden erwähnt, es wird gezeigt, daß neben der psych. Ruhigstellung des Kranken auch aus physiol. Rücksichten die Vorbereitung notwendig ist (Adrenalinausschüttung vor Operationen!). (Schweiz. med. Wschr. 78. 204–05. 6/3. 1948. Straßburg.) BALZER. 4621

F. Barnett Mallinson, *Die gegenwärtige Stellung des Myanesins in der Anästhesie. Klinische Aussichten*. Vortrag. Vf. gibt auf Grund eigener Unterss. (8 Tabellen) u. der

in der Literatur mitgeteilten Fälle einen Überblick über den augenblicklichen Kenntnisstand bei der Verwendung von Myanesin (I) in der Anästhesie. Als muskelerschlaffendes Mittel ist I ebenso geeignet wie Curare (II); es scheint sogar geringere Nebenwrkkg. aufzuweisen u. in manchen Fällen sogar günstiger zu sein als II. Immerhin genügen die bisher bekannt gewordenen ca. 10000 Beobachtungen noch nicht, um ein endgültiges Bild zu gewinnen. Ausführliche Literaturhinweise. Diskussionsbemerkungen mit weiteren Erfahrungen verschied. Autoren. (Proc. Roy. Soc. Med. 41. 593—606. Sept. 1948.)

R. KÖNIG. 4621

Jürgen Jesse, *Muskeler schlaffende Mittel und ihre Anwendung in der Narkose.* Übersichtsbericht. Nach kurzer Aufzählung muskelerschlaffender Mittel (quartäre NH_4 -Basen, gewisse Alkaloide, ferner Pyridin, Piperidin, Coniün) wird auf die Wirksamkeit von Curare (d-Tubocurarinchlorid, Intocostriin) näher eingegangen. Weiterhin wird das ähnlich wirkende Myanesin [α - β -Dioxy- γ -(2-methylphenoxy)-propan] erwähnt. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 394—95. 15/11. 1948. Eutin, Fa. Dr. Braun u. Herberg.)

R. KÖNIG. 4628

Jeanne Lévy, Pésia Rajzman und Bianca Tehoubar, *Über einige Spasmolytica aus der Reihe der 2-Diäthylaminoäthylester von substituierten Cyclohexenylsäuren.* Verss. am Rattenduoenum unter Verwendung von *Acetylcholin* (I) u. BaCl_2 zur Kontrakturerzeugung. Geprüft wurden Verbb. der generellen Struktur $\text{X}-\text{CHR}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (X = Δ^1 -Cyclohexenyl). In der Reihe $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_{13} nahm die Wrkg. mit steigender Kettenlänge zu. Konz. um 10^{-7} unterdrückten die I- u. BaCl_2 -Wrkg. um ca. 50%. Die Cyclohexenylderiv. sind wirksamer als entsprechende Phenyl-deriv. u. meist auch als entsprechende Cyclohexyl-derivate. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 56—58. Jan. 1948.)

JUNG. 4628

L. Buchei, Jeanne Lévy und R. Perangt, *Über die spasmolytischen und parasympatholytischen Wirkungen der α -substituierten Phenylglykolate des 2-1-äthylaminoäthanol.* (Vgl. vorst. Ref.) Geprüft wurden Verbb. der generellen Struktur $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CROH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ für $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ (I), dessen Acetyl-deriv. (II), $\text{R}=\text{Cyclohexyl}$ (III), dessen Acetyl-deriv. (IV) u. für $\text{R}=\text{Hexyl}$ (V). I, III u. V sind am Rattenduoenum spasmolyt. wirksamer als *Papaverin*, *Trasentin* u. auch *Atropin*. Die parasympatholyt. Wrkg. von I u. III (etwas weniger V) ist auch bei *Acetylcholin*wrkkg. am Froschherzen nachweisbar. Die durch *Adrenalin* am Hund ausgelöste vagale Bradycardie wird durch I > III > V aufgehoben. I besitzt auch mydriat. Wrkkg. am Froschauge. An der Kaninchenornca besitzt I eine dem Cocain gleichkommende, III u. vor allem V eine bis 4fach überlegene lokalanästhet. Wirkung. Die DL_{50} (Maus intravenös) beträgt für II 21, I 24, III 45, IV 40 u. V 25 γ /g. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 58—60. Jan. 1948.)

JUNG. 4628

H. Scheiner, *Untersuchungen über die Muskelkontraktion. Dissoziation der Kontraktion auf Acetylcholin und elektrischen Reiz mit Hilfe des Kaliumions.* Froschrectus verliert nach Behandlung mit hohen K^+ -Konz. die Fähigkeit, auf elektr. Reizung zu reagieren, bleibt jedoch *Acetylcholin* gegenüber empfindlich. Erst nach längerem Auswaschen kehrt die alte Erregbarkeit zurück. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 37—39. Jan. 1948.)

JUNG. 4628

H. Scheiner, *Untersuchungen über die Muskelkontraktion. Sensibilisierung des isolierten Muskels gegenüber Acetylcholin durch elektrischen Strom.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch elektr. Reizserien einer Frequenz 30/Min. läßt sich die Empfindlichkeit eines Froschmuskels gegenüber der Kontrakturerwg. von *Acetylcholin* vermehren. Reizfrequenzen um 80/Min. zeigen diesen Effekt nicht, sie führen nicht regelmäßig zu Tetanus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 40—42. Jan. 1948.)

JUNG. 4628

C. Franck, R. Grandpierre, P. Arnould und P. Didon, *Resistenz des Meerschweinchens gegenüber Anoxämie nach Acetylcholingabe.* Meerschweinchen erhielten 0,5 mg/kg *Acetylcholin* (I) intraperitoneal, $\frac{1}{2}$ Std. später wurde mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit der Luftdruck auf 145 mm Hg (in einzelnen Verss. noch weiter) reduziert. Die Überlebensquote der I-behandelten Tiere war eindeutig größer. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 79—82. Jan. 1948.)

JUNG. 4628

Jean-A. Thevenon, *Spezielle Therapie. Über neue Verwendungsmöglichkeiten des Surparin in der Therapie.* Bericht über die Anwendung von *Surparin* in der Behandlung von 3 epilept. Kindern. Vf. beobachtete bei dem Mittel den stärksten spasmolyt. Effekt. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1033—34. 22/4. 1948.)

BALZER. 4628

Ivan Bertrand, D. Quivy und Th. Gayet-Hallion, *Beleg des Antagonismus zwischen Cardiazol und krampfhemmenden Mitteln im Elektroencephalogramm des Kaninchens.* Kaninchen wurden innerhalb 60—90 Sek. ca. 25 mg *Cardiazol* intravenös gegeben u. das Elektroencephalogramm (EEG) registriert. Es entwickeln sich im EEG zunächst langsame Wellen von hohem Potential, welchen eine charakterist. Arrhythmie folgt. Eine leichte Red. der

Veränderungen wurde nach Gabe von 5.5-Dimethyl-2.4-dithiohydantoin (I) (50 mg/kg 3 Std. vor Versuchsbeginn intraperitoneal) festgestellt, ohne Wrkg. war Diphenylhydantoin (II) (dieselbe Dosis). I vermochte die Krämpfe zu hemmen, II war wirkungslos. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1357—60. Nov. 1948.) JUNG. 4628

David F. Marsh und Edward J. van Liere, *Der Einfluß adrenergisch blockierender Mittel auf die durch akuten Sauerstoffmangel bedingte Vasokonstriktion*. Verss. an Hunden in Barbitol-Narkose, die Anoxie wurde durch Atmung eines 7% O₂ enthaltenden O₂-N₂-Gemisches erzeugt. Geprüft wurden Ergotamin-Tartrat (I), Yohimbinhydrochlorid, Piperidinomethylbenzodioxansulfat (F 933) u. α -Naphthylmethyläthyl- β -chloräthylaminhydrochlorid (SY-14). Im allg. wird die Rk. auf Anoxie erst bei solchen Dosen modifiziert bzw. umgekehrt, welche voll sympathicolyt. (auch bei Ephedrin-Gabe wirksam), nicht erst adrenolyt. wirken. Eine Ausnahme bildet I, welches die anox. Blutdrucksteigerung bereits in Dosen umkehrt, welche noch nicht einmal Adrenalin-Umkehr herbeiführen (1 mg/kg). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 221—24. Nov. 1948. Morgantown, West Virginia School of Med., Dep. of Physiol. and Pharm.) JUNG. 4630

Helmut Wick, *Kreislaufwirkung neuer adrenalinverwandter Substanzen*. Unterss. an Katzen in Chloralose-Urethan- oder Hunden in Morphin-Chloralose-Narkose unter Registrierung von Blutdruck, Atmung, Stromvol. der Bauchorta u. der Pulsintervalle. Untersucht wurden folgende, von C. H. BOEHRINGER SOHN, Ingelheim hergestellte Substanzen: 3.4-Diacetyladrenalinthiosulfonsäure (I), Adrenalinthiosulfonsäure (II), 3.4-Diacetylaladrinthiosulfonsäure (III) u. Aludrinthiosulfonsäure (IV). 10 mg je kg I bewirken nach kurzem, starkem Blutdruckabfall erhebliche Drucksteigerung unter Abnahme der Aortendurchströmung, reflektor. Bradykardie, Einschränkung der Atmung mit vorübergehenden Atemstillständen, anschließend Tachyarrhythmie, dann Regularisierung unter Zunahme der Aortendurchströmung u. schließlich Normalisierung. Wirkungsoptimum bei 4—6 mg je kg intravenös. Wirkungsdauer 20 Minuten. 5 mg je kg II intravenös bewirken starken systol. Druckanstieg, Erhöhung des Schlagvol., geringe Pulsverlangsamung u. unbedeutende Beeinflussung der Atmung. Die Herzwrkg. steht demnach im Vordergrund, während die periphere Gefäßwrkg. zurücktritt. 5 mg je kg III intravenös bewirken erhebliche Drucksenkung, Bradykardie u. Atemstillstände, Erholung nach 15—20 Min. u. anschließende langsame Drucksteigerung, die länger als 1½ Std. vorhält. Beim Hund besteht während der Drucksenkung Tachykardie. 3—6 mg je kg IV intravenös wirkten ähnlich, wenn auch schwächer als III. Anschließend werden die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. Wrkg. in der Reihe der sympathicomimet. Stoffe u. Probleme der Kreislaufregulation diskutiert. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 490—523. 1948. Bad Nauheim, William G. Kerckhoff-Herzforsch.-Inst., Abt. f. exper. Pathol. u. Therapie.) JUNKMANN. 4630

Henri Hermann, J. Vial und J. Chatonnet, *Veränderungen der Adrenalin-Hypotension nach F. 933 durch Muskelarbeit*. Verss. am Hund in Chloralosenarkose. Die nach 5 bis 10 mg/kg F. 933 auftretende blutdrucksenkende Wrkg. des Adrenalins ist unmittelbar nach Muskelarbeit erheblich red., die n. Ansprechbarkeit stellt sich in 3—5 Min. wieder her. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1122—23. Sept. 1948.) JUNG. 4630

Ulrich Metz, *Intravenöse Honigtherapie bei coronaren Durchblutungsstörungen*. Das Präp. M 2 Woelm wurde an 4 Fällen von Coronarinsuffizienz mit dem Erfolg besserer Coronardurchblutung angewandt. (Hippokrates 19. 39—41. 1948. Essen-Kupferdreh, St. Josephs-Krankenhaus.) E. LEHMANN. 4630

N. Markoff, *Die Rutinbehandlung der Oslerschen Krankheit*. Bericht über die Behandlung einer Patientin mit OSLER'Scher Krankheit, die mit Rutin (I) erfolgreich behandelt wurde. I ist chem. ein Quercetin-Rhamnose-Glykosid, C₂₂H₃₀O₁₆ mit ca. 3 H₂O. Es ist Dauerbehandlung notwendig mit einer Tagesdosis von 150 mg, die auf 3 Gaben verteilt wird. Die Wrkg. tritt bereits nach wenigen Tagen ein u. hält bei gleichbleibender Dosierung an. Die Behandlung mit I ist nach dem augenblicklichen Stand die beste Therapie von Morbus OSLER. (Schweiz. med. Wschr. 78. 984—87. 9/10. 1948. Chur, Kantonsspital.) BALZER. 4633

Helmut Thiele, *Über Aminosäuregaben bei Leberkrankheiten*. An einer geringen Zahl von Patienten, die teils an chron. Leberkrankheiten, teils an Hepatitis epidemica erkrankt waren, prüfte Vf. das Verh. einiger therapeut. gegebener Aminosäuren. Bei Applikation von Glutaminsäure (I) allein stellten sich subjektive Beschwerden (Kopf- u. Magenschmerzen, Erbrechen u. Appetitlosigkeit) sowie objektiv tox. Granulation der Leukozyten u. Leukopenie ein. Ein Gemisch von I mit Cystin wurde besser vertragen, jedoch konnte kein Effekt auf den Krankheitsverlauf festgestellt werden. — Die Kombination von dl-Methionin mit Cholinchlorid (tägliche Dosis 0,5 + 0,5 + 30 g Glucose) bei kohlenhydratreicher, mäßig Eiweiß u. Fett enthaltender Kost scheint zu subjektiver u. objek-

tiver Besserung zu führen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 693—96. Dez. 1948. Berlin, Charité, Med. Univ.-Klin.) POJA. 4640

J. Guilhon, *Die Toxizität des Hexachlorcyclohexans für die Krätzmilbe*. An mehreren Hundert Krätzmilben (*Psoroptes cuniculi*) (I) wurde nachgewiesen, daß *Hexachlorcyclohexan* (II) 20mal wirksamer gegen I ist als D.D.T., u. daß von den 4 Isomeren von II nur die γ - u. δ -Isomere beachtliche acaricide Eigg. besitzen, die aber geringer sind als bei dem techn. Präparat. Das techn. II muß also unbekannte Isomere enthalten, die wirksamer sind als das γ -Isomere. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 433—35. April 1948. Alfort, Ecole nationale vétérinaire.) CARLS. 4665

W. H. Melanowski, *Atropin bei der Behandlung von glaukomatöser Iridocyclitis*. 6 Krankengeschichten. Bei dieser Augenkrankheit ist die Anwendung pupillenerweiternder Mittel wie Atropin angezeigt. Wird dadurch der Druck innerhalb des Auges nicht gemindert, dann sind weitere Arzneimittel wie Sulfonamide, Penicillin usw. angezeigt. (Trans. ophthalmol. Soc. United Kingdom 68. 99—104. 1948. Warschau, Univ., Augenklinik.) DOSSMANN. 4670

C. Strat, G. Russu und M. Casetti, *Vergiftungen mit Methylalkohol*. Ausführlicher Bericht über 5 Vergiftungen, die nach dem Genuß eines verfälschten, methylalkoholhaltigen Getränkes auftraten. Die Vergiftungssymptome zeigten sich erst nach 36 bis 48 Std., wobei die verschied. Empfindlichkeit der einzelnen Individuen bes. interessant war. Neben den Augenschädigungen, die zuerst auftraten, war vor allem noch eine Acidose bemerkenswert, die wahrscheinlich durch Umwandlung des CH_3OH in HCOOH zustande kam. (Bull. École polytechn. Jassy 3. 466—73. Jan./Juni 1948. Jassy, Univ., II. Clin. Méd.-Sémiot.) R. KÖNIG. 4675

A. I. Suchett-Kaye, *Behandlung des Barbitursäurekomas mit Pikrotoxin*. Pikrotoxin (I) besitzt, wie an 4 Fällen näher gezeigt wird, eine sehr gute Wrkg. bei der Behandlung von Barbitursäurevergiftungen. Die tox. Dosis von I für den n. Erwachsenen beträgt 20 mg, wobei jedoch bei einer Vergiftung wesentlich höhere Dosen (50—2000 mg u. mehr) vertragen werden können. (Presse méd. 1948. 495—96. 10. Juli. London.) R. KÖNIG. 4675

Friedrich Leicher, *Über die Silicosis der mediastinalen Lymphknoten und ihre Komplikationen*. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 315. 341—74. 18/5. 1948. Solingen, Städt. Krankenanstalten.) BRAUKMANN. 4681

Philip Ross, *Berufliche Hautverletzungen durch Pech und Teer*. Kurzer Überblick über Herst., Chemie u. industrielle Anwendung von Pech u. Teer. Besprechung der bei Teerarbeitern vorkommenden Schädigungen. Die Entstehung von Teer- u. Pechcarcinomen wird diskutiert, u. prophylakt. Maßnahmen werden besprochen. Die Erkrankungen wurden in einer 12jährigen Praxis an 170 Arbeitern festgestellt. (Brit. med. J. 1948. II. 369—74. 21/8. 1948.) DOSSMANN. 4681

Guido Fanconi, Wilhelm Löffler u. a., *Streptomycin und Tuberkulose*. Basel: B. Schwabe. 1948. (357 S. m. 233 Abb.) Sfr. 30,—.

C. W. Wilson, *Radium Therapy*. Washington: Sherwood Press. 1948. (224 S. m. Abb.) \$ 6,—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans Heinrich Lepke, *Über französische Nomenklatur und Rezeptverschreibung*. Hinweis auf grundsätzliche Abweichungen der französ. pharmazeut. Nomenklatur von der deutschen. Sowohl in der Pharmakopoe wie in der Rezeptverschreibung werden weitgehend französ. oder französierte latein. Ausdrücke gebraucht. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 484—85. 31/12. 1948. Klafeld, Kreis Singen.) DANN. 4750

A. D. Powell, *Die britische Pharmakopoe 1948. Chemische Stoffe*. 1. Mitt. (Pharmac. J. 161. [4]. 107. 367—68. Nov. 1948.) HOTZEL. 4750

H. Berry, *Das Britische Arzneibuch 1948, Injektionen und Tabletten*. (Pharmac. J. 161 [4] 107. 349—50. 20/11. 1948.) HOTZEL. 4750

Vibeke Simonsen, *Verwendung der Saftpresse zur Granulatherstellung*. Beschreibung der Presse. Die Vorteile des neuen Verf. liegen darin, daß man rascher (ca. 3 Min. pro kg) u. mit einer (um ca. $\frac{1}{3}$) geringeren Menge Anfeuchtungsfl. ein gleichmäßigeres u. wohl-schmeckenderes Granulat erhält, das rascher trocknet u. beim Sieben fast kein Pulver ergibt. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 456—59. 17/7. 1948. Kopenhagen, Frederiksberg-Krankenhaus, Apotheke.) FRANKF. 4766

Hermann Gittner, *Capita Papaveris*. Betrachtungen über den Alkaloidgehalt. Es wird die Wichtigkeit der genauen u. eindeutigen Deklaration von Spezialitäten (*Pavysal*,

Pavium) erörtert. — Schlußwort zu der Entgegnung von BAUMGARTEN (vgl. nachst. Ref.) (Pharmaz. Ztg. 84. 535—36. 1./12. 1948. Halle/Saale.) HOTZEL. 4782

G. Baumgarten, *Entgegnung*. (Vgl. vorst. Ref.) (Pharmaz. Ztg. 84. 536. 1/12. 1948. Wernigerode, Ysartfabrik.) HOTZEL. 4782

P. E. Cattorini, *Die arzneilich verwendeten Weidenarten Italiens, Vorkommen und Erkennung*. Überblick über die wichtigeren italien. Weidenarten (*Salix*), unter denen einige pharmakognost. näher beschrieben werden. Kurze Übersicht über die arzneiliche Bedeutung der Inhaltsstoffe *Salicin* (*Salipurposid*) bzw. *Saligenin*. (Fitoterapia 19. 5—11. April/Juni 1948.) IPFEN. 4782

P. Terp, *Untersuchungen über den Alkaloidgehalt des Rauchs von Stramonium-Pulvern*. Es wurde untersucht, 1) wieviel Tropaalkaloid (I) beim Abbrennen von Asthmapulvern (II) verschied. Zus. in den Rauch übergeht, u. 2) ob Mäuse imstande sind, etwas von dem im Rauch enthaltenen I durch die Atmungsorgane zu resorbieren. Zu 1) wurde der Rauch von II in 0,2nHCl aufgefangen u. der I-Geh. im Ausgangsmaterial u. im Rauch biol. bestimmt (Pupillenerweiterung nach subcutaner Injektion). 8—11% des I-Geh. der Droge fand sich im Rauch, in der Asche nichts. 1 g Fol. *Stramonii* gab 0,7 mg Atropinsulfat an den Rauch ab. Zu 2) wurden Mäuse unter einer Glaslocke gehalten, in der II abgebrannt wurden. Messung der Wrkg. wie oben. Bei Kontrollverss. wurden lokale Wrkg. u. Wrkg. durch Rauch allein ausgeschlossen. Aus der Ventilationsgröße u. dem I-Geh. der Luft unter der Glaslocke wurde berechnet, daß der größte Teil der I-Menge, der in die Atmungsorgane kommt, auch resorbiert wird. (*Acta pharmacol. toxicol.* [København] 4. 135. 1948; referiert nach *Arch. Pharmac. og Chem.* 55. (105). 619. 23/10. 1948.) FRANKE. 4782

L. D. Kapoor und K. L. Handa, *Indische Wildkirschrinde*. Verschied. Rinden ind. *Prunus*-arten wurden im Vgl. mit der in Nordamerika heim., medicin. verwendeten Rinde von *Prunus serotina* untersucht. Im HCN-Geh. stehen diese alle der Serotinarinde nach. (*Current Sci.* 17. 54—55. Febr. 1948. Jammu Tawi, Drug Res. Lab.) SCHMERSAHL. 4782

N. A. Qazilbash, *Einige Bemerkungen über indische Ephedra*. Vf. berichtet eingehend über das Vork. von Ephedra in Indien, die verschied. Spezies, ihren für industrielle Zwecke guten Geh. an *Ephedrin* u. seine Bestimmung. (*Quart. J. Pharmac. Pharmacol.* 21. 475 bis 487. Okt./Dez. 1948. Peshawar, Islamia Coll.) HOTZEL. 4782

John Rae, *Verhalten einiger natürlicher Farbstoffe für Pharmazeutika in verschiedenen Lösungsmitteln*. Vf. prüft das Verh. von 6 natürlichen Farbstoffen (*Alkanna*-Wurzel aus *Alkanna tinctoria*, Cochenille aus *Dactylopius coccus*, Lackmus aus *Rocella tinctoria*, „Gamboge“ aus *Garcinia Hanburyi*, Blauhölzchen aus *Haematoxylon campechianum* u. Rot-sandholz aus *Pterocarpus santalinus*) in 19 verschied. Lösungsmitteln. Farbtonänderungen u. Farbtiefenwerte werden angegeben. — Tabellen. (Manufact. Chemist. 19. 550 bis 551. Dez. 1948.) PEUKERT. 4786

—, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten*. *Alprimol* (ALPINE CHEMISCHE A.-G., Kufstein-Schaftenau): Frischsaft aus *Primula* mit einem *Expectorans*. — *Aminoton* (CHEMPHAR GMBH, Düsseldorf): Aminosäuren enthaltendes Tonicum. — *Apolovit*: ein Apfelpulver. — *Asthma-Pulver Besch* (K. M. BESCH, PHARMAZEUTICA GMBH., Taubenbach/Thür.): Enthält Antipyrin, Aminophenazon, Coffein, Lobelin, Strophanthin, Digitalis. — *Aurovin* (VITIS K.G., Hösel): Cardi tonicum mit Auro-Natrium chloratum, Chloralhydrat, *Crataegus*, *Convallaria*, *Valeriana*, Digitalin, Strophanthin. — *Bakii* (FR. H. BAUER & CO., Künzelsau): Kindernährmittel. — *Capysal* (DR. C. BRUNNENGRÄBER & CO. GMBH., Lübeck): Ampullen zu 10 cm³ mit 10% Aminopyrin, Salicylsäure u. Ca. Anwendung i.v. bei Rheuma, Arthritis. — *Estex-Emulsion* (CHEM. FABRIK STOCKHAUSEN & CIE., Krefeld): Enthält Benzylbenzoat u. arom. KW-stoffe, Läusemittel. Auch als *Estex ad us. vel. im Handel*. — *Estosan* (Hersteller wie vorst.): Enthält einen synthet. Gerbstoff auf Sulfonamidbasis. Handelsformen: Gurgellsg. u. Zahnpaste. — *Farmasthol* (FARMACYN-GESELLSCHAFT, Berlin): Tabletten mit Ephedrin, Theobromin-Na-Salicylat, Belladonna, Ca-Citrat, Coffein. Asthmamittel. — *Farnichthol* (Hersteller wie vorst.): Furunkelsalbe mit Ichthyol. — *Guttacor-Herztropfen*: Enthalten *Convallaria*, *Crataegus*, Lupulin, Campher, Melisse. — *Himacolin* (HACOPHARMA HAHN & CO., Berlin): Antineuralgicum mit Ephedrin, Chinin, Antipyrin u. Phenacetin. — *Hypnosol* (HERBERT EISENKOLB, Chemnitz): Sedativum mit Extrakten aus Hopfen u. Baldrian, sowie NaBr. Diäthylenbitarbitarsäure. — *Insulin-Stützmittel „P“* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): Enthält Tinkturen aus *Galega*, *Phaseolus*, *Agopyrum* u. *Alchemilla*. — *Lindofluid* (DR. v. D. LINDEN & RAVE GMBH., Hilden): Eine Einreibung mit Campher, Sapo, äther. Ölen. — *Mastofix* (CHEPHAG GMBH., Münster): Verbandfixativ. — *Menostabil* (OTTO & CO., Frankfurt/M.): Enthält Wirkstoffe aus *Lamium*. — *Sarnex Leuna* (CHEMIEWERK LEUNA, Leuna): Lsg. von Bisalkylthioformyltetrasulfid. Antiscabiosum. — *Satinol* (HAMBURGER

KATGUTFABRIK GMBH., Hamburg): Kathetergleitmittel. — *Secafarm* (FARMARYN-GESELLSCHAFT, Berlin): Phenylallylbarbitursäures Na, Cholinester. Tabletten, gegen Hyperästhesie im vegetativen System. — *Silbergastren* (LABORATORIUM GEIB, Frankfurt/Main): Silberhaltiges Drogengranulat. Gegen Verdauungsbeschwerden. — *Sunolin* (SUNOLFABRIK, Klotzsche): Enthält $Al_2(SO_4)_3$, HCHO, Extrakte aus Thymian u. Kamille, Cumarin, Pfefferminz- u. Anisöl. Gurgellösung. — *Synfurid* (KYTTA-WERK, Alpirsbach): Enthält Extractum Symphyti, Na-Salicylat, Lavendel- u. Terpentinöl, Paraformaldehyd. Zur lokalen Behandlung von eitrigen Hautprozessen, Furunkeln. — *Ulcusept* (NOVA-CHEMIE GMBH., Hamburg): Enthält koll. SiO_2 , ZnO, B_2O_3 , Vitamin A, Metalloxyde u. eine bestrahlte Lipoidbasis. — *Vermifug* (Dr. A. WOLFF K.-G., Bielefeld): Enthalten Tanacetum u. Al-Salze. — *Viscumellen* (ASGO GMBH., Großbeichholzheim): Dragees aus frischer Mistel. — *Fulno-Trisan* (TRIZONA, Bad Homburg): Wundsalbe mit 1,1 (%) Naphtholgelb, 0,5 Sudan I, 1,2 Methylenblau, 1,2 DDT, 5,8 Campher, 2,9 Eucalyptusöl, 3,5 Essentia Achillae millefolium. (Pharmaz. Ztg. 84. 21–22. 1/1. 1948.) HOTZEL. 4800

—, *Rutin* — ein Glucosid des Buchweizens. Kurze Angaben über Geschichte, Pharmakologie, physikal. u. chem. Eigg., klin. Prüfung des in 38 verschied. Pflanzen festgestellten, industriell aus dem Buchweizen gewonnenen Glucosids Rutin. Die Fabrikpräpp. *Rutin-u. Vitamin-C-Tabletten* (UPJOHN Co., Mich.), *Ruphyllin-Tabletten* (G. D. SEARLE & Co., Chicago), *Fagopyrol* (BONOMEDIC, München), *Birulan-Tabletten* (E. MERCK, Darmstadt) enthalten Rutin als Wirkstoff. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 486. 31/12. 1948.) DANN. 4806

Poul Mørch, *Spektrophotometrische Bestimmung der Basenstärke-Konstanten für Sulfathiazol. Sulfathiazol (I)* zeigt in wss. Lsg. 2 Absorptionsmaxima bei 283 u. 258 μ ; in zunehmend saurer Lsg. (0,001n—0,96nHClO₄) verschiebt sich das eine Maximum nach 280 μ , u. das andere verschwindet. Die extremen Absorptionskurven entsprechen dem (prakt.) undissoziierten I u. dem I-Kation. Durch Messung der Extinktion bei 258 μ in Lsgg. verschied. Acidität läßt sich also die jeweilige Konz. an undissoziiertem I feststellen (c_D). Für die Säuredissoziationskonstante $K_{[BH^+]} = \frac{c_{H^+} \cdot c_B}{c_{BH^+}}$ wird so $10^{-2,10}$

gefunden, für die Basenstärke-Konstante $K_B = 10^{-12,1}$ (Zimmertemp.). (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 550—55. 25/9. 1948. Kopenhagen, Kontroll-Labor. d. dän. Apotheker-vereinigung.)
FRANKE. 4880

J. Roy Doty, *Photometrische Bestimmung von Epinephrin in pharmazeutischen Produkten*. Die rotblaue, von Epinephrin (*Adrenalin*) mit $FeSO_4$ in Lsgg. bei pH 8—8,5 (in Ggw. von $NaHSO_3$, Citrat u. Bicarbonat—Glycin— NH_2 -Puffer) erzeugte Färbung wurde mit 2 verschied. Spektrophotometern u. einem Filtercolorimeter beim Absorptionsmaximum (530 μ) gemessen u. nach Eichkurven für Gehh. bis zu 0,5 mg Epinephrin/10 ml ausgewertet. Zu Lsgg. H_3BO_3 enthaltender Präpp. wird Mannit u. zu trüben Lsgg. Isopropanol zugesetzt. Ascorbinsäure erhöht die Ergebnisse etwas. — Die einfache Meth. hat eine Genauigkeit von ca. 1%. (Analytic. Chem. 20. 1166—68. Dez. 1948. Chicago, Ill., Amer. Dent. Assoc., Bur. of Chem.)
BLUMRICH. 4880

Alba Raimondi, *Über Bestimmungsmethoden der Belladonnaalkaloide*. Die nach verschied. Extraktions- u. chromatograph. Reinigungsmethoden isolierten Belladonnaalkaloide können nach Behandlung mit rauchender HNO_3 , Einengen, Aufnehmen in Aceton u. Zugabe von 3%ig. methanol. KOH colorimetr. bestimmt werden. Da es sich bei dieser Rk. von VITALI-MORIN aber offenbar nicht um eine eindeutige stöchiometr. Rk. handelt, können große Fehler auftreten, die die Verwendung älterer Bestimmungsmethoden ratsam erscheinen lassen. (Fitoterapia 19. 1—3. April/Juni 1948. Ditta Dott. Inverni e Della Beffa S. A.)
KIMPEL. 4880

F. Reimers, *Alkaloidbestimmung bei Solanaceendrogen und ihren Zubereitungen*. Die Meth. besteht darin, die Alkaloide zu isolieren, mit Alkali zu verseifen u. die abgespaltene Tropasäure zu titrieren. Man erhält gut übereinstimmende Werte. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21 470—75. Okt./Dez. 1948. Kopenhagen, Dän. Arzneibuchkommission.)
HOTZEL. 4880

Gabor B. Levy, Denman Shaw, Eldon S. Parkinson und David Fergus, *Bestimmung von Penicillin G. Eine spektrophotometrische Methode*. Die Extinktionsdifferenz zwischen dem Minimum u. dem Maximum (2630 u. 2645 A) an einer für die Benzylgruppe charakterist. Bande wurde für 0,001—0,01 mol. Lsgg. von Penicillin G mit einem empfindlichen BECKMANN-Spektralphotometer (Modell DU) gemessen. A. als Lösungsm. erhöht die Werte. Bei konstanter Temp., Eichen u. öfterem Vgl. mit Standardpräpp., Korrektur für den durch Verunreinigungen verschobenen Nullpunkt usw. lassen sich damit bis zu 50 Bestimmungen des Benzylpenicillingeh. je Arbeitstag etwa mit der Genauigkeit der zeitraubenden gravimetr. Meth. (1—2%) ausführen. — Benzylgruppen in Verunreinigungen stören. (Analytic. Chem. 20. 1159—61. Dez. 1948. Lawrenceburg, Ind., Schenley Labor., Inc.)
BLUMRICH. 4880

Jacques Aumaréchal, Frankreich (Seine), *Behandlung von Lanolinen*. Aus Wollfett gewonnenes Lanolin wird gereinigt, indem man in ihm enthaltene freie Fettsäuren mit überschüssigem Alkali absättigt, mit bekannten schweißbeseitigenden Mitteln bis zur neutralen Rk. behandelt u. durch Einw. nascierenden — aus fein verteilten Metalllegierungen entwickelten — Wasserstoffs vorhandene S-Verbb. in Form von H_2S eliminiert. Das Lanolin wird aus der Emulsion durch selektiv lösende Mittel, z. B. CS_2 , aufgenommen, vom Rückstand abfiltriert u. durch Verdampfen bzw. Ausfällen mit A. isoliert. Nach Entfärbung mittels akt. Erden u. anschließender Vakuumdest. weist es den zur Verwendung in Pharmazie u. Parfümerie notwendigen Reinheitsgrad auf. Bei Weiterverarbeitung des Lanolins speziell auf dermatolog. Präpp. werden die im Verlauf der Reinigung (Behandlung mit Legierungen!) gebildeten unlösl. Zn-, Mg- u. dgl. Salze zweckmäßig in ihm belassen. Das Verf. gemäß Erfindung ist auch auf die Reinigung anderer Fette u. Fettkörper, z. B. Lebertran, anwendbar. (F. P. 932 301 vom 16/8. 1946, ausg. 18/3. 1948.)

SCHMAUSER. 4793

Cunha Reis Ltd., Lissabon, Portugal, *Bromcalciumlactat* erhält man durch Rk. von HBr mit Milchsäure u. CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oder CaS; F. 124—125°. — *Bromcalciumacetat*. Verwendung als *Arzneimittel*. (Schwz. PP. 253 653 u. 253 654, beide vom 12/11. 1945, ausg. 1/12. 1948. Port. Prior. 16/12. 1944. **Zusätze zu Schwz. P. 247 242.**)

KRAUSS. 4807

Cilag Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, *Carbaminsäure- β -(phenoxy)-äthylester*, Kp.₁₄ 165°, bzw. *Carbaminsäure-4-(β -äthyl)-morpholinester*, Kp.₁₂ 173°, erhält man durch Rk. einer den Rest der Carbaminsäure abgebenden Verb. (z. B. Harnstoff, ein Salz der Carbaminsäure, Carbaminsäurehalogenid, Urethan) mit β -Phenoxyäthanol bzw. mit 4-(β -Oxyäthyl)-morpholin in der Wärme bei ca. 160–170°; ölige Fll., die in organ. Lösungsmitteln gut, in W. nur wenig lösl. sind. Verwendung als *Schlafmittel* u. *Sedativa*. (Schwz. PP. 253 656 u. 253 657, beide vom 15/10. 1945, ausg. 1/12. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 248 343.**)

KRAUSS. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *p-Acetaminophenyl-(1-phenyl-2-acetyläthyl)sulfon*, F. 162—163° (Zers.), schwer lösl. in W., leichter in A., erhält man durch Rk. von p-Acetaminobenzolsulfonsäure mit Benzalacetone. Durch Verseifung mit 5%ig. wss., alkohol. Na_2CO_3 erhält man die p-Aminoverbindung. — *p-Aminophenyl-(1-phenyl-2-benzoyläthyl)sulfon*, F. 210—212° (Zers.). Verwendung als *Darmantiseptica* u. als *Zwischenprod.* zur Herst. von *Heilmitteln*. (Schwz. PP. 253 637 u. 253 655, beide vom 8/12. 1945, ausg. 16/11. bzw. 1/12. 1948. Beide A. Prior. 16/8. 1944. **Zusätze zu Schwz. P. 247 870.**)

KRAUSS. 4807

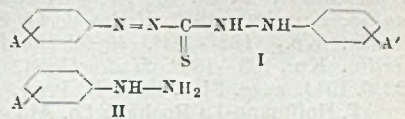
Dr. A. Wander Akt.-Ges., Bern, Schweiz, *Herstellung eines (p-Aminophenylsulfonyl)-bernsteinsäurediamids*, dad. gek., daß man (p-Nitrophenylsulfonyl)-bernsteinsäureimid der nebenstehenden Formel mit Diäthylamin in Ggw. eines Lösungsm. umsetzt u. die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert (nach BECHAMP). Weiße Nadeln vom F. 178°. — *Therapeuticum*. (Schwz. P. 249 746 vom 2/2. 1946, ausg. 16/4. 1948.)

v. SCHILLER. 4807.

Akt.-Ges. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *Arzneimittel*. 10,8 g p-Phenylendiamin (I) werden mit 36 g Galaktose (II) u. 0,2 g NH_4Cl in 500 ccm Methanol 2—3 Std. gekocht. Dann wird die Lsg. filtriert u. durch Zusatz von 1 Liter Ae. + 1 Liter A. das Kondensationsprod. aus 1 (Mol) I + 2 II ausgefällt. Leicht in W. lösl. Pulver, das bei Zusatz eines Zuckers, z. B. von Glucose, sehr haltbare, therapeut. verwendbare Lsgg. gibt. (Schwz. P. 252 756 vom 23/3. 1943, ausg. 16/10. 1948.)


KALIX. 4807


Research Corp., New York, N. Y., übert. von: **Alphon H. Corwin**, Baltimore, Md., **George R. Jackson**, Hollywood, Fla., und **James L. A. Webb**, Baltimore, Md., V. St. A., *Antidotum bei Schwermetallvergiftungen*. Man verwendet Verb. von der Zus. I, worin A u. A' SO_2H - bzw. $COOH$ -Gruppen oder deren Salze bedeuten. Man erhält diese Verb. durch Kondensieren von Arylhydrazinen von der Zus. II, worin A die angegebene Bedeutung hat, mit CS_2 in einem wasserfreien bas. Mittel. So erhält man



z. B. durch Versetzen von 5 g in 30 ccm Pyridin suspendierter m-Hydrazinbenzoesäure bei 20° mit 1,05 ccm CS_2 unter Rühren, anschließendem Erhitzen des Reaktionsgemischs auf 95° auf dem Dampfbad bis zur Beendigung der H_2S -Entw., Eindampfen des Gemischs unter Vakuum bis zur Sirupkonsistenz, Zusatz von 15 ccm W. oder 15 ccm 50%ig. A. u. einer Lsg. von 3 g NaOH in 10 ccm W., 15minütigem Erhitzen des Gemischs auf dem Dampfbad unter Rühren, Verdünnen nach dem Abkühlen auf 15° mit der 4fachen Menge

W. u. Zusatz von 2n H₂SO₄, Abzentrifugieren des Nd., 2maliges Waschen des Nd. mit W., Lösen des gewaschenen Nd. in wenig 5n NH₄OH, Filtrieren, erneute Fällung nach Verdünnen des Filtrats auf ca. 15) com mit 2n H₂SO₄, erneutes 2maliges Waschen mit W., bis der feste Rückstand koll. wird, Abnutschen des Rückstandes u. Trocknen der Paste über H₂SO₄ 2—2,5 g *Di-[m-carboxyphenyl]-thiocarbazon* (III), das nach Lösen in überschüssigem NaOH u. Einstellung des p_H auf den Blut-p_H-Wert mittels HCl für Injektionszwecke geeignet ist. Analog erhält man *Di-[p-sulfophenyl]-thiocarbazon* aus p-Hydrazinobenzolsulfonsäure u. CS₂. Die antidot. Wrkg. derartiger Verb. beruht in einer Anlagerung des Metalls an den Thiokeorest unter Bldg. einer —N=N—C(—S—M)=N—NH-Gruppe, wobei M das einwertige Metall oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen Metalles darstellt. Injiziert man z. B. Mäusen, denen intraperitoneal eine zu 100% tödlich wirkende Schwermetalldosis verabreicht wurde, innerhalb 5 Std. in 5 Dosen je 2.10⁻⁵ Mol III in Form von 0,4 cem wss. Lsg. vom p_H 7,4, so erreicht man eine Wiederherstellung in 95—100% der Fälle. (A. P. 2 441 396 vom 18/1. 1945, ausg. 11/5. 1948.) STARGARD. 4807


F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder H. H. Fox und W. Wenner), *Herstellung von N-[p-Arsenosobenzyl]-glycinamid und seinen Derivaten*. Verb. der Formel A X—CH₂NH₂, (X = AsO₃H₂ oder AsO) werden in alkal. Medium

mit Halogenacetamid umgesetzt zu Verb. der Formel B: OAs—CH₂—NH—

—CH₂—CONH₂. Z. B. setzt man p-Arsenosobenzylamin mit Chloracetamid in warmer NaOH zu *Benzylglycinamidarsinsäure*, F. 236° um, die in HCl-Lsg. mit KJ u. SO₂ zu *N-[p-Arsenosobenzyl]-glycinamid-Hydrochlorid* weiter reagiert, *mikrokristallines Pulver*, F. über 300°. Analog kann das Sulfat gewonnen werden. Die Prodd. zeichnen sich durch gute Löslichkeit in W. aus u. sind *wenig toxisch*. (Schwed. P. 122 517 vom 15/9. 1947, ausg. 31/8. 1948. A. Prior. 27/11. 1946.) JÜRGEN SCHMIDT. 4807

Mozes Juda Lewenstein, Long Island, N. Y., V. St. A., *Aurothioglykolsäureanilid*, Au—S—CH₂—CO—NH—C₆H₅, erhält man durch Umsetzen von Thioglykolsäureanilid mit AuBr, AuCl, AuJ in alkoh. Lsg.; es ist in W., Lipoiden u. muskulären Fll. schwer lösl. u. kann deshalb zur Behandlung von *Tuberkulose, Arthritis* u. anderen Krankheiten verwendet werden. (Schwz. P. 251 534 vom 22/12. 1945, ausg. 2/8. 1948.) KRAUSS. 4807

M. J. Lewenstein, New Gardens, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Auromercapto-carbonsäureaniliden*. Man setzt Mercapto-carbonsäureanilide, die eine HS- u. eine CONH-Gruppe enthalten, mit einwertigen Au-Salzen, bes. mit alkoh. AuBr-Lsgg., um. Herst. von → *Aurothioglykolsäureanilid*: Man setzt Monochloracetanilid mit NH₄SCN um, verseift mit W., stellt mit W. u. NH₃ Thioglykolsäureanilid her u. behandelt mit alkoh. AuBr-Lsg. in A. bei 20°. — Die neuen Prodd. sind in W. u. in Körperfl. gut lösl.; *Heilmittel gegen Tuberkulose, Arthritis* usw. (Schwed. P. 123 614 vom 4/1. 1946, ausg. 21/12. 1948.) JÜRGEN SCHMIDT. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich (Erfinder P. Galliot, G. Rouze und P. Gaston), *Herstellung von substituierten Diaminen*. Man kondensiert sek. Amine der Formel A NH—R, worin R einen heterocyclus. Rest bedeutet, der entweder direkt oder über eine Alkylengruppe an N gebunden ist, mit einem tert.

halogenierten Amin der Formel B X—(CR'R'')_n—N^{R''''}, worin R' u. R'' H oder

Alkylreste, n eine ganze Zahl ≥ 2 u. R' u. R'''' Alkylreste bedeuten. Die Verb. sind *Antihistaminica*. — Z. B. kondensiert man Furfurylanilin mit Dimethylaminchloräthan bei ca. 140° zu *N-Dimethylaminoäthyl-N-furfuryl-anilin, Hydrochlorid*, F. 134°. Analog werden hergestellt: *N-Dimethylaminoäthyl-N-tetrahydrofurfurylanilin*, Kp.₄ 160°, *Hydrochlorid*, F. ca. 150°; *N-[4'-Methylthiazolyl-(5'')]-β-äthyl-N-dimethylaminoäthyl-anilin*, Kp.₅ 180—185°, *Hydrochlorid*, F. 142°, *N-Dimethylaminoäthyl-N-α-thienylmethyl-anilin*, Kp._{1,8} 182—184°, *Hydrochlorid*, *N-Dimethylaminoäthyl-N-[thiazolyl-(4)]-methyl-anilin*, Kp.₁ 183—185°, *Hydrochlorid*, leichtlösl. in Wasser. (Schwed. P. 122 521 vom 22/6. 1944, ausg. 31/8. 1948. F. Prior. 22/6. 1943.) JÜRGEN SCHMIDT. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung eines Piperidin-abkömmlings*. Man kondensiert 2.6-Dimethylpyridin mit der doppelmtol. Menge von p-Methoxybenzaldehyd, führt das Kondensationsprod. durch katalyt. Hydrierung in 2.6-Di-(p-methoxyphenäthyl)-pyridin über, dieses dann in ein Methylpyridinumsalz, das dann abschließend zum 1-Methyl-2.6-di-(p-methoxyphenäthyl)-piperidin hydriert wird. Das Hydrochlorid schmilzt bei 176—178°, das Äthansulfonat bei 118°. Die neue Verb. soll als *Arzneimittel* verwendet werden. (Schwz. P. 253 175 vom 12/4. 1946, ausg. 1/11. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 242 946.) BRÖSANLE. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, 2-p-Aminobenzolsulfonylamido-4-methylpyrimidin (I) erhält man verfahrensgemäß in guter Ausbeute durch Kondensation eines p-Acetylaminobenzolsulfonylguanidins mit einem Halogen-1-buten-1-on-(3) (II), gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsm. u. von Kondensationsmitteln, wie Alkalialkoholaten, Mineralsäuren, Säureanhydriden, N-haltigen Basen, u. anschließende Entacetylierung. Erhitzt man z. B. eine mit 25,6 (Teilen) p-Acetylaminobenzolsulfonylguanidin u. 10,4 1-Chlorbuten-(1)-on-(3) versetzte Lsg. von 7 Na in 200 A. 5 Std., dest. danach den A. ab, nimmt den Rückstand in 200 W. auf, filtriert die Lsg., neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure, krist. den Nd. aus 50%ig. A. um, so erhält man 2-p-Acetylaminobenzolsulfonylamido-4-methylpyrimidin vom F. 245° u. hieraus durch Entacetylierung I vom F. 235°. In analoger Weise kann man I auch unmittelbar durch Kondensieren von p-Aminobenzolsulfonylguanidin mit II herstellen. — *Therapeutica.* (Schwz. PP. 249 744 u. 249 748 vom 19/2. 1945, ausg. 1/5. 1948. Beide F. Prior. 22/5. 1944.)

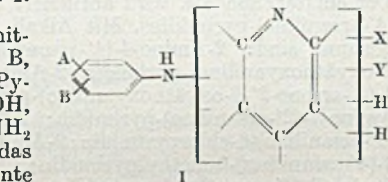
STARGARD. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Bromid von 2-[N⁴-(α -N-Pyridiniumpropionyl)-sulfanilamido]-pyrimidin (I), F. 167—173°, leicht lösl. in W., schwerer in Methanol, erhält man durch Rk. von 2-Sulfanilamidopyrimidin mit α -Brompropionylbromid zu 2-[N⁴-(α -Brompropionyl)-sulfanilamido]-pyrimidin, F. 212—213° (Zers.) aus wss. A., das mit Pyridin unter Erwärmen I liefert. Verwendung als *Heilmittel*, bes. als *Darmantisepticum*. (Schwz. P. 248 638 vom 8/12. 1945, ausg. 16/2. 1948. A. Prior. 16/8. 1941.)

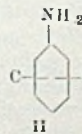
KRAUSS. 4807

Parke, Davis & Co., übert. von: Cliff Struthers Hamilton, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von Aminoarsenverbindungen*. Diese Pyridylaminobenzolarsenverb. enthalten die As-Gruppe direkt am Benzolkern gebunden u. eignen sich bes. als *Chemotherapeutica* u. *trypanocide* Mittel. Sie haben die allg. Formel I.

Die —N— Gruppe ist in 2- oder 4-Stellung unmittelbar am Pyridinkern gebunden, während A u. B, X u. Y an beliebige C-Atome des Benzol- bzw. Pyridinkerns gebunden sind. B bedeutet H, OH, Oxyalkyl, Cl u. Br. X u. Y sind H, NO₂, NH₂ u. Säureadditionssalze, wie NH₂HA', wo A' das Anion einer Säure mit einer Dissoziationskonstante von ca. 10^{-3,5} oder mehr bedeutet, wie HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄, Weinsäure u. dgl. A bedeutet eine Arsengruppe, wie —AsO₃H₂, —AsO₃HM, —AsO₃M₂, —AsO, —As(OH)₂, —As(Hal)₂, —AsS u. —As(SR)₂; hier ist M eine salzbildende Gruppe, z. B. Alkalimetall, NH₄ oder substituiertes NH₄, Hal = Cl, Br oder J, R = ein Alkylradikal, das über eine Methylenbindung direkt an S gebunden ist u. gegebenenfalls die Gruppe —CONH— enthalten kann u. durch —COOH u. —COOM substituiert sein kann; ebenso wie durch —NH₂ u. —NH₂HA'. H u. A' bedeuten die gleichen Symbole wie zuvor. — Zur Herst. dieser Verb. sind zwei Methoden möglich, 1. aus Chlor- oder Brompyridinium u. Aminobenzolarsensäure-Verb. unter sauren Bedingungen; 2. aus Chlor- oder Brompyridinium mit substituierten Anilinen der allg. Formel II. B bedeutet die vorgenannten Gruppen, C = NH₂, NO₂, Acylamino-Gruppe oder eine Gruppe, die durch Hydrolyse oder Red. in eine Aminogruppe umgewandelt wird. Die Gruppe C befindet sich in m- oder p-Stellung zur Aminogruppe der Formel II. Diese umgewandelte Aminogruppe kann dann durch Diazotieren u. Umsetzen mit Na-Arsenit in die Arsenverb. übergeführt werden. — 2-Chlor-5-nitropyridin (5 g) u. p-Arsanilsäure (5,6 g) werden unter Rückfluß in 40 ccm 0,875n HCl u. 240 ccm W. 40 Std. erhitzt, der weiße Rückstand mit Dampf abdest., aus dem Kühler abgeschabt u. in das Reaktionsgefäß zurückgegeben u. der Rückfluß 10 Std. fortgesetzt. Die Lsg. wird abgekühlt u. die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit 100 ccm heißem W. extrahiert u. aus Essigsäure umkristallisiert. Das Prod. ist eine gelbe krist. Substanz, die bei 250° noch nicht schmilzt, u. stellt 2-(4'-Arsanilino)-5-nitropyridin dar. — Weitere Beispiele. — Genannt sind folgende Verb. 2-(3'-Arsanilino)-5-nitropyridin; 2-(2'-Arsanilino)-5-nitropyridin; 2-(4'-Arsanilino)-pyridin; 2-(3'-Arsanilino)-pyridin; 2-(2'-Arsanilino)-pyridin; 2-(5'-Arsono-2'-oxyanilino)-5-nitropyridin; 2-(4'-Arsono-3'-oxyanilino)-5-nitropyridin; 2-(5'-Arsono-2'- β -oxyäthoxyanilino)-5-nitropyridin; 2-(5'-Arsono-2'-oxyanilino)-pyridin; — 2-(3'-Arsanilino)-5-nitropyridin; 2-(4'-Arsanilino)-5-nitropyridin; 4-(4'-Arsanilino)-5-nitropyridin; 2-(4'-Arsanilino)-5-aminopyridin; 2-(4'-Arsanilino)-5-aminopyridinmonohydrat; 5-Amino-2'-4'-di-(carboxy-



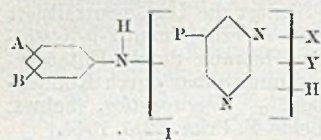
I



II

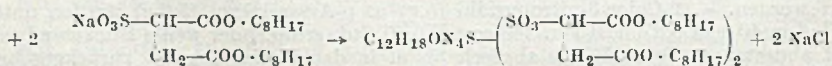
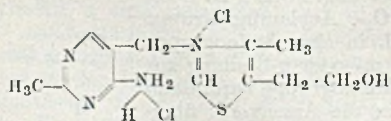
methylenthio)-arsanilino]-pyrimidin; 5-Amino-2-(4'-di-(natriumcarboxymethylenthio)-arsanilino)pyrimidin. (A. P. 2 435 392 vom 19/6. 1943, ausg. 3/2. 1948.) WITTHOLZ. 4807

Parke, Davis & Co., übert. von: Cliff St. Hamilton und Clarence K. Banks, Detroit, Mich., V. St. A., *Arsenverbindungen*. Anilinopyrimidine, die im Benzolkern durch die Arsengruppe substituiert sind, besitzen ungewöhnliche *pharmakolog.* u. *chemotherapeut.* Eiggg., bes. als trypanocide Mittel. Außerdem können sie auch zur Herst. anderer pharmazeutischer Heilmittel dienen. Diese Verb. haben die



allg. Formel I. Hierin bedeutet A = $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ oder ein Salz dieser Gruppe $-\text{AsO}_3\text{HM}$ oder $-\text{AsO}_3\text{M}$, (M = Alkali oder Ammonium bzw. Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkylammonium) od. $-\text{AsO}$, $-\text{As}(\text{OH})_2$, $-\text{AsHal}_2$ (Hal = Cl, Br oder J) oder $-\text{As} = \text{S}$ u. verschied. Dithioarsenitgruppen, $-\text{As}(\text{SR})_2$ (R = Alkyl direkt durch Methylenbindung an S gebunden); wobei als Substituenten die Gruppen CONH_2 , COOH , COOM (M = salzbildende Gruppen), NH_2 , $\text{NH}_2\text{HA}'$ (A' = Anion einer Säure mit Dissoziationskonstanten $10^{-3,5}$ oder mehr, wie Cl' , Br' , SO_4'' , PO_4''' , $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_8''$). B bedeutet = H, NO_2 , OH, NH_2 , Oxyalkoxy, Cl, Br, J. X u. Y = OH, H, NH_2 , Cl oder Br, niedriges Alkyl, wie Methyl, Äthyl, Butyl usw., oder Methoxy, Äthoxy usw., P = H, Cl, Br, NO_2 oder NH_2 . — Beispiel: p-Arsanilsäure 40 g, 2-Amino-4-chlorpyrimidin 20 g, HCl 5 ccm u. eine Spur Äthylhexylalkohol werden in 2 Liter W. unter Rückfluß bis zur vollständigen Lsg. gekocht, die Lsg. wird mit Holzkohle heiß behandelt, filtriert, 200 ccm konz. HCl zugegeben u. dann gekühlt. Es scheidet sich eine weiße Kristallmasse ab, die abfiltriert u. aus verd. HCl umkrist. wird. Die Substanz, im Vakuumexsiccator getrocknet, schmilzt bei 250° u. ist 2-Amino-4-(4'-arsanilino)-pyrimidinhydrochlorid. Bei der Kondensation können auch andere Mineralsäuren u. starke organ. Säuren verwendet werden. Das erhaltene Hydrochlorid kann in warmer, wss. Lsg. mit Alkalien, wie NH_4OH oder NaOH , versetzt werden, bis die Lsg. gegen Kongopapier neutral reagiert. Der entstehende Nd. wird abfiltriert u. getrocknet u. ist das Dihydrat des 2-Amino-4-(4'-arsanilino)-pyrimidins. Mit Alkali kann das Na-Salz gewonnen werden. — Weiter genannt sind: 2-Amino-4-(4'-arsono-3'-oxyanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(4'-arsono-3'- β -oxyäthoxyanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(5'-arsono-2'-oxyanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(5'-arsono-2'- β -oxyäthoxyanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(3'-arsanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(2'-arsanilino)-pyrimidin; 2,4-Diamino-6-(4'-arsanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(4'-arsanilino)-6-chlorpyrimidin; 2-Amino-4-(4'-arsanilino)-6-methoxypyrimidin; 2-Amino-4-(4'-arsanilino)-6-methylpyrimidin; 2-Amino-4-(4'-arsono-2'-oxyanilino)-pyrimidin; 4-Amino-2-(4'-arsanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(4'-arsono-3'-oxyanilino)-pyrimidin; 2-(4'-arsanilino)-5-nitropyrimidin. — In den Beispielen sind genannt: 2-(4'-Arsono-2'-nitranilino)-pyrimidin, F. 160–163°; 2-Amino-4-(4'-dichlorarsensoanilino)-pyrimidinhydrochlorid, F. $> 250^\circ$; 2-Amino-4-(4'-arsensoanilino)-pyrimidinmonohydrat, 2-Amino-4-[4'-di-(carboxymethylenthio)-arsensoanilino]-pyrimidin; 2-Amino-4-[4'-di-(Natriumcarboxymethylenthio)-arsensoanilino]-pyrimidin; 2-Amino-4-(4'-diglutathionylarsensoanilino)-pyrimidin; 2-Amino-4-(4'-diglutathionylarsensoanilino)-pyrimidin. (A. P. 2 435 393 vom 19/6. 1943, ausg. 3/2. 1948.) WITTHOLZ. 4807

Merek & Co., Inc., Rahway, übert. von: John B. Conn, Scotch Plains, N. J., V. St. A., *Vitamin B₁-Derivate*. Zwecks Löslichmachung von Vitamin B₁ (I) in Ölen u. a. nicht polaren Lösungsm. setzt man ein wasserlös. Salz von I mit einem Alkalisalz des Sulfobernsteinsäuredi-octylesters um. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung



Sie geht in wss. Lsg. bei höherer Temp. glatt vor sich u. liefert das Reaktionsprod. in Form weißer, wachswicher Nadeln vom F. 65–68°. Es ist lösl. in Ölen, wie Olivenöl, Baumwollsaamenöl, ferner in A., Ac., Aceton, Chlf., Bzl., P.Ac., Ölsäureäthylester. (A. P. 2 437 504 vom 8/3. 1946, ausg. 9/3. 1948.) STARGARD. 4809

Merek & Co., Inc., Rahway, N. J., V. St. A., *Darstellung von Vitamin B₆*. Man erhitzt die Lsg. von 2-Methyl-3-amino-4-äthoxymethyl-5-aminomethylpyrimidindihydrochlorid in 2,5nHCl 4 Std. bei 175–180°; filtriert, dampft bis fast zur Trockne ein u. krist. aus wenig A. um: 2-Methyl-3-amino-4-oxymethyl-5-aminomethylpyrimidindihydrochlorid, F. 235 bis 237°; dann wird in salzsaurer Lsg. diazotiert, die Lsg. eingedampft, der Rückstand

mit Aceton extrahiert, mit heißem, absol. A. ausgezogen, der Auszug filtriert u. eingengt. Nach Zusatz von Aceton fällt *Vitamin B₆-Hydrochlorid* aus, F. 208° (Schwz. P. 251 774 vom 26/7. 1940, ausg. 1/9. 1948. A. Prior. vom 1/9. 1939.) LANG. 4809

Merek & Co., Inc., Rahway, N. J., V. St. A., Darstellung des Vitamins B₆. Man acetyliert das 2-Methyl-3-amino-4-äthoxymethyl-5-cyan-6-chlorpyridin mittels Essigsäureanhydrid, hydriert das Acetylderiv. mit katalyt. angeregtem H₂, reinigt das Hydrierungsprod. über das Pikrat u. hydrolysiert es dann zum 2-Methyl-3-amino-4-oxymethyl-5-aminomethylpyridin u. führt dieses durch Diazotieren u. Verkochen in das *Vitamin B₆*, F. 208° (Hydrochlorid), über. (Schwz. P. 253 592 vom 26/7. 1940, ausg. 16/11. 1948. A. Prior. 28/10. 1939.) BRÖSAMLE. 4809

Niederländische Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek, La Heye, Holland, Herstellung von Kelogulonsäure (I). dad. gek., daß man Sorbose (II) unter 25°, vorzugsweise zwischen -5 u. +20°, mit überschüssiger (ca. 3 Mol/1 Mol II) 30-65%ig. HNO₃ oxydiert, wobei die Säure zunächst in der zur Inanganzsetzung der Rk. notwendigen Menge, der Rest, immer konzentrierter werdend, kontinuierlich oder diskontinuierlich, zugefügt wird. Die Oxydation verläuft regelmäßig u. leicht kontrollierbar, selbst im techn. Maßstab, wenn man zu der in der Reaktionslsg. ohnehin vorhandenen HNO₂-Menge größere Mengen (2-50% der II) NaNO₂ hinzufügt. Zu einer Lsg. von 100 g II in 150 ccm HNO₃ (D. = 1,4) u. 150 W. fügt man 13 g NaNO₂ u. läßt das Gemisch bei 5° stehen. Dann neutralisiert man mit CaCO₃ u. verd. nach dem Filtrieren mit so viel CH₃OH, daß das Ca-Salz der I ausfällt. Ausbeute an I beträgt 31%, berechnet auf II. Während der Oxydation frei werdende nitrose Gase werden zweckmäßig in HNO₃ aufgefangan u. das entstehende Gemisch zur Oxydation frischer II-Mengen verwendet. Durch Erhitzen der I mit HCl kam I in bekannter Weise in *Ascorbinsäure* übergeführt werden. (Schwz. P. 249 118 vom 31/10. 1945, ausg. 1/4. 1948. Holl. Prior. 9/11. 1943.)

SCHMAUSER. 4809

Viktor Lohner, Mensch und Heilpflanze. Beil.: Die gebräuchlichsten Heilkräuter Österreichs. 2. Aufl. Linz: R. Pirngruber. 1948. (Auslieferung für Deutschland: Süddeutscher Buchimport, Straubing.) (175 S. m. 8 Farbendrucktaf.) S. 20, -.

G. Analyse. Laboratorium.

Fritz H. W. Loewe, Ein vollautomatisches Dosiergerät für chemische und medizinische Laboratorien. (Seifen-Ole-Fette-Wachse 74. 188. Aug. 1948. - C. 1948. II. 237.)

GERHARD GÜNTHER. 5014

E. E. Fleck und J. E. Nickels, Gedrungene Schwingrührereinrichtung. Von kleinem Elektromotor mit Untersetzung u. Kurbel, die in einen waagerechten Schlitz eingreift, wird ein Rührer mit verstellbarem Hub auf u. ab bewegt. Dient im Labor. bei der Best. von Gefrier-, Trübungspunkten, Löslichkeiten usw. (Analytic. Chem. 20. 1252. Dez. 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst., Koppers Co., Inc.)

BLUMRICH. 5036

Nathan L. Smith, Sublimierapparat. An das Sublimiergefäß wird eine Vorlage mit einem zwischen ihren 2 coaxialen Teilen eingeschobenen, einseitig geschlossenen Rohr u. an diese eine Kappe mit Vakuumanschluß mit Schliften angeschlossen. Keine Verstopfung, leichte Entleerung. Auch als Trockenpistole verwendbar. (Analytic. Chem. 20. 1252. Dez. 1948. Washington, D. C., Naval Res. Labor.)

BLUMRICH. 5038

Ju. M. Tschishikow, Neue Methode der Plastizitätsbestimmung. Die neue Meth. besteht in der Unters. der Plastizität unter den Bedingungen des räumlich gespannten Zustands, der der Auswalzung mit ungehinderter Ausbreitung bei Wechsellpressung entspricht. Die Proben hierzu können aus gegossenen wie auch aus bis zum beliebigen Grade deformierten Metallen hergestellt werden. Der Gradmesser der Plastizität ist der Grad der Deformation $u = H - h/H$ (H u. h sind die Höhen der Proben vor u. nach dem Auswalzen); als Kriterium dient der Anfang der Störung des Zusammenhalts. Die chem. Zus. u. Struktur werden als konstant angesehen, während die Temp., Grad u. Geschwindigkeit der Deformation berücksichtigt werden müssen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. Nr. 5. 608-13. Mai 1948. Inst. für Eisenhüttenwesen.)

R. RICHTER. 5060

- Automatischer Spektrograph für Schnellanalysen. Die DOW CHEMICAL Co. baut für die Best. von Al, Mn, Zn, Be, Fe, Ca, Si u. Cu in Legierungen einen Spektrographen mit Ausblendung von Linien, deren Strahlung auf je eine Photozelle fällt. Durch diese werden Kondensatoren aufgeladen, deren auf Registrierstreifen sichtbar gemachte Entladungswerte den Linienintensitäten entsprechen. (Elektron Wiss. Techn. 2. 174. Aug. 1948.)

BLUMRICH. 5063

J. H. Oldfield, *Die spektrographische Prüfung lokalisierter Inhomogenitäten in Metallen*. Die Tatsache, daß das vom Entladungsfunken betroffene Feld einer Probe sehr klein ist, kann einerseits Anlaß zu Analysenfehlern werden, andererseits aber auch zur Unters. u. quantitativen Best. von Inhomogenitäten, wie Seigerungen, im Material der Probe dienen. Beispiele letzterer Art werden angeführt u. die dabei benutzte Mikrofunkentechnik beschrieben. In Stahlproben z. B. kann man an Hand des Ätzbildes heterogene Gebiete abgrenzen, die mit dem Funken bestrichen werden. Die Zus. an Bruch- u. Schweißstellen läßt sich so ebenfalls ermitteln. Sind die Einschlüsse kleiner als das vom Funken berührte Feld, ist nur eine qualitative Beurteilung möglich. Ein Elektrodenhalter wird beschrieben, der sehr genaue Einstellung des Mikrofunkens ermöglicht. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 354—66. Sept. 1948.) FREE. 5063

Edm. Leclerc, *Methoden der elektrochemischen Analyse und Probleme der Industrie*. Vf. diskutiert das Interesse, welches die Industrie den verschiedenen, zunächst rein wissenschaftlich entwickelten Methoden der modernen Elektrochemie, entgegenbringt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 545—51. Dez. 1948. Liège, Univ., Inst. f. Analyt. Ch.) E. SEIDEL. 5066

James J. Lingane, *Kontrollierte Potential-Elektroanalyse*. Zunächst werden die Grundlagen dieser Meth. besprochen. Ein Potentiostat, der während einer Elektrolyse das Potential einer beteiligten Elektrode automat. konstant hält, wird beschrieben. Zellen für verschied. Anwendungen der kontrollierten Potentialelektrolyse werden angeführt. Einige typ. Anwendungen werden betrachtet, u. a. elektrogravimetr. Metallbestimmungen, elektrolyt. Trennung von Metallen mit Hg- u. Pt-Kathoden vor der polarograph. Analyse, Coulometr. Analyse, Identifizierung der Oxydationszustände, die den polarograph. Wellen entsprechen u. elektrolyt. Bereitung organ. u. anorgan. Verbindungen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 584—601. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Inst.) E. SEIDEL. 5066

A. Claassen, *Ein direkt anzeigendes Röhrenvoltmeter für elektrometrische Titrationsen*. Es wird ein einfaches, direkt anzeigendes, aus dem Netz gespeistes Röhrenvoltmeter für elektrometr. Titration beschrieben, in dem 2 Röhren EBC₃ in einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung verwendet werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 602—05. Dez. 1948. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) E. SEIDEL. 5066

D. A. Wjachirew, *Über die Apparatur zur polarographischen Analyse*. Vf. bespricht die in der UdSSR gebräuchlichen visuellen u. automat. (photoregistrierend u. selbstschreibend) Polarographen u. empfiehlt, die Konstruktion von selbstschreibenden Polarographen einheim. Herkunft zu fördern, sowie die Unters. über die Anwendung des Oscillographen in der polarograph. Analyse fortzusetzen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 527—38. Mai 1948.) V. FÜNER. 5066

A. M. Dymow, *Über die Notwendigkeit, die Verwendung von Fixanal auszuweiten*. Vf. schlägt vor, neben den üblichen Fixanalpatronen für 0,1- u. 0,01nLsg. auch solche für empir., in der Technik gebräuchliche Konz. einzuführen; bei der Fe-Best. in Erzen mit Bichromat soll 1 cem Bichromat-Lsg. 0,0025 g oder 0,005 g Fe entsprechen; oder bei der S-Best. in Legierungen mit J-Lsgg. soll 1 cem J-Lsg. 0,00005 g S anzeigen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1146. Sept. 1948.) V. FÜNER. 5070

L. J. Brady, *Bestimmung geringer Sauerstoffmengen in Gasen*. Das Verf. zur Best. von geringem O₂-Geh. im Bereich zwischen 0,001 u. 0,1% in N₂, Ar, C₂H₂ u. dgl. beruht darauf, daß eine verd. frische Lsg. von Na-Anthrachinon-3-sulfonat farblos u. im red. Zustand rot ist u. in diesem Zustand mit O₂ quantitativ reagiert. Als Reduktionsmittel wird amalgamiertes Zn benutzt. Oxydation u. Red. dieses Reagens sind prakt. völlig reversibel, u. die Ggw. von KW-stoffen, PH₃, CO, CO₂ oder S-Verbb. in geringer Menge wirkt sich bei der colorimetr. Best. nicht störend aus. Eine für die Analyse geeignete Glasapp. u. eine mit Hilfe von elektrolyt. erzeugtem O₂ erhaltene Eichkurve wird angegeben; letztere verläuft bis zu 50% Durchlässigkeit bei der Anthrachinonlsg. linear. (Analytic. Chem. 20. 1033—37. Nov. 1948. New York.) HENTSCHEL. 5086

Arnold O. Beckman, **James D. McCullough** und **Robert A. Crane**, *Mikrobestimmung von Kohlenstoffmonoxyd in Luft. Ein tragbares Gerät hierzu*. Die Arbeitsweise des Geräts (Abb.) beruht auf zwei, bei 180° quantitativ verlaufenden, an sich bekannten Rkk.: $\text{CO} + \text{HgO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Hg}_{(\text{Dampf})}$ u. $3 \text{Hg}_{(\text{Dampf})} + \text{SeS}_2 \rightarrow 2 \text{HgS} + \text{HgSe}$. Der entsprechend auf 175—180° erhitzte Luftstrom passiert zunächst HgO u. streicht dann an einem mit SeS₂ imprägnierten Filterpapierstreifen entlang. Die Länge der Schwarzfärbung auf dem Streifen ist ein mittelbares Maß für den CO-Geh. der Luftprobe. Die Best. kann in wenigen Min. mit einem durchschnittlichen Fehler von < 10% durchgeführt werden. Das Gerät arbeitet zuverlässig bei CO-Konz. von einigen Teilen in 10⁶ Teilen Luft bis zu einem Geh. von 3%. (Analytic. Chem. 20. 674—77. Juli 1948. Los Angeles, Calif., Univ.; Pasadena, Calif., Fa. Arnold O. Beckman.) FRYTAG. 5088

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

B. Rogina und M. Urch-Horvat, *Bestimmung kleiner Mengen Jod in (jodiertem) Kochsals*. Die Best. erfolgt nach einer Modifikation der Verf. von FELLENBERG, GRONOWER u. WOHNLICH (Z. Unters. Lebensmittel 61. [1931.] 306): 50–100 g jodiertes NaCl werden in 200–250 cm³ W. gelöst, filtriert; davon werden 100 cm³ mit 2–3 Tropfen H₂SO₄ u. 3–4 Tropfen einer 2%ig. NaNO₂-Lsg. versetzt. Nach 1–1½ Min. wird frisches Br-Wasser bis zur tiefen Gelbfärbung der Lsg. zugefügt, nach weiteren 5 Min. wird durch 7–10 Min. Sieden das Br ausgehoben. Nach dem Abkühlen werden 1 cm³ Eisessig, 3 cm³ Hydroxylamin(I)-Lsg., ein KJ-Kristall, nach weiteren 10 Min. 1 cm³ 0,6%ig. α -Naphthylamin (II)-Lsg. zugesetzt. Nach weiteren 15 Min. wird die inzwischen entwickelte Färbung im PULFRICH-Spektrophotometer (grünes Filter S₃₅) bestimmt. — Reagenzien: 1. I-Lsg.: 105 cm³ dest. W. werden mit 0,9 g Sulfanilsäure unter leichtem Erwärmen versetzt, dann werden 15 cm³ n. I (16,4 g [NH₂OH]₂ · H₂SO₄ auf 100 cm³ W.) u. 30 cm³ Eisessig zugefügt. 2. II-Lsg.: 500 cm³ sd. W. werden mit 3 g II versetzt u. einige Min. gekocht, filtriert u. mit 25 cm³ Eisessig versetzt. Haltbarkeit beschränkt. (Archiv Kemijski [Arch. Chim.] 20. 130–34. 1948. Zagreb, Higijenski Zavod.) v. WILPERT. G 249

A. K. Kartaschow, *Herstellung titrierter Seifenlösung aus Schweinespeck zur Bestimmung von Calciumsalzen*. 100 g harter Schweinespeck (ohne Fleisch) werden mit 40 g KOH, 60 cm W. u. 100 cm 95%ig. A. durch 1–1,5 Std. Erhitzen auf dem Wasserbad verseift, in 2 Liter kochendem W. gelöst u. durch Zugabe von 40%ig. H₂SO₄ (Rotfärbung von Methylorange) das Säuregemisch aus Palmitin-, Stearin- u. hauptsächlich Ölsäure abgeschieden; nach dem Erkalten wird die Säureschicht abgenommen u. mit 1 Liter heißem W. gewaschen. Zur Abtrennung der festen Säuren werden 40 g des Gemisches in 0,5 Liter 95%ig. A. heiß gelöst u. langsam mit 0,5 Liter heißer Lsg. von 15 g Pb-Acetat in 95%ig. A. versetzt, langsam abkühlen gelassen u. filtriert. Dem ölsäurehaltigen Filtrat (mit 1–2 cem Phenolphthalein-Lsg.) wird bis zur Rosafärbung 20–30%ig. KOH-Lsg. zugegeben, um Pb abzuscheiden; nach einigen Std. wird filtriert u. durch Zugabe von 65%ig. A. auf den gewünschten Titer eingestellt; man erhält 3,5–4 Liter Seifenlsg. der üblichen Konz., die sich sehr gut hält. (Заводская лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1018. Aug. 1948. Kiew, Zweigstelle des Inst. der Zuckerind.) v. FÜNER. G 283

L. Deibner, *Eine neue Technik der jodometrischen Mikrobestimmung des Eisens*. Nach eingehender Beschreibung von etwa 30 verschied. Makro- u. Mikromethoden zur jodometrischen Best. von Fe (Literatur) entwickelt Vf. aus den Methoden von MOHR u. BRAUN eine Mikromethode. — Ausführung: 20 cem einer schwachsauren Lsg. von FeCl₃ mit 0,04–10,0 mg Fe, die von allen störenden Elementen befreit ist, werden in ein 50 cem-Kölbehen mit weitem Hals pipettiert, mit 2–2,5 cem halbv. HCl u. einigen Tropfen H₂O₂ versetzt u. 1 Min. unter Zugabe von Glasperlen gekocht. Nach Zugabe von etwas NH₄Cl fällt man mit NH₃ u. läßt 30–45 Min. bei 50–60° stehen. Nach weiteren 2–3 Std. wird durch ein Frittenfilter, das durch Abschneiden eines ALLIHN-Rohres erhalten wird, filtriert u. mit heißer NH₄Cl-Lsg. gewaschen, zum Schluß mit dest. Wasser. Mit 10 cem HCl (4 g/Liter), dann mit 3 u. 2 cem wird aus dem Fällungsgefäß u. der Fritte der Nd. gelöst u. Fe-frei gewaschen. Vor der Titration wird 5 Min. lang zur Entfernung von O₂ gereinigtes CO₂ durch die Lsg. geleitet. Während dieser Zeit wird in die Lsg. u. den angesetzten Blindvers. je 1 g KJ in 1 cem W. gegeben. Nach genau 5 Min. wird mit n/75 oder n/150 Na₂S₂O₃ aus einer 2 cem-Mikrobürette titriert (0,8 cem Stärkezusatz). Berechnung unter Berücksichtigung des Blindvers.; Genauigkeit 3–5% relativer mittlerer Fehler. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 615–29. Mai/Juni 1948.) ROTTFER. G 354

Ss. A. Babuschkin und M. L. Pogrebinskaja, *Schnellmethode der direkten Bestimmung des dreiwertigen Eisens durch Titration mit salpetersaurem Quecksilberoxydul*. Die von BREDBARN u. EDWARDS (J. Soc. chem. Ind. 1940. 97) beschriebene Meth. der Best. von Fe₂O₃ durch Überführung mit Rhodanammon (I) in einen Rhodankomplex, der durch Titration mit 0,1n HgNO₃-Lsg. zerlegt wird, wurde zu einem Bestimmungsverf. für Fe₂O₃ in Grenzen von 2–32% in Kohlenaschen u. anderen Stoffen ausgearbeitet, in denen das Fe₂O₃ erst nach Schmelzen mit Soda oder anderen Schmelzmitteln lösl. wird. Zu der mit 250 ml W. versetzten salpetersauren Lsg. der Sodaschmelze von 0,5 g Probe werden 3 ml 40%ig. I-Lsg. gegeben u. schnell unter kräftigem Schütteln mit 0,1n HgNO₃-Lsg. titriert. 1 ml 0,1n-Lsg. = 0,007985 g Fe₂O₃. Bei Ggw. von Mn wird zur Verhütung der Ausfällung von MnO₂ eine 10%ig. Lsg. von KNO₃ oder NaNO₃ hinzugegeben. Verwendung von HCl als Lösungsm. der Sodaschmelze in einer 1% übersteigenden Menge führt zu erhöhten Werten. In einer in CO₂-Atmosphäre hergestellten Lsg. der Schmelze in H₂SO₃ kann durch Titration mit KMnO₄ zunächst das FeO u. anschließend in Ggw. von HNO₃ u. I das Fe₂O₃ mit HgNO₃-Lsg. titriert werden. Bei Löslichkeit des zu untersuchenden

Stoffes in HCl ist die Dichromatmeth. der Fe-Best. vorzuziehen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1182—86. Okt. 1948. Wiss. Forschungsinst. des Ostens für Kohle-chemie.)
FÖRSTER. G 354

W. I. Schirowkow, *Untersuchung einiger Prozesse an den Elektroden bei der Spektralanalyse von Stählen mit geringem Kohlenstoffgehalt*. Vf. gibt eine mit Mikroaufnahmen u. Röntgenogrammen belegte Unters. von Elektroden aus zwei verschied. Stahlsorten vor u. nach dem Abfunken. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 412—15. Juli/Aug. 1948. Gorki, Univ. u. Molotow-Autofabrik.)
AMBERGER. G 354

A. M. Tscharowa und Je. B. Rutenburg, *Schnellmethode der Estimmung von Eisenoxydul in Eisenerzei, Agglomerat und Gichtstaub*. Bei dem vorgeschlagenen Verf. wird eine Atmosphäre von CO₂-Gas geschaffen, das unmittelbar im Erlenmeyerkolben durch Zusatz von natürlichem weißem Marmor bei der Lsg. der Einwaage mittels HCl erzeugt wird. Die Analyse ergab befriedigende Genauigkeit u. dauerte 10—15 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 872. Juli 1948. Metallurg. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
HOCHSTEIN. G 354

I. B. Ssuprunowitsch und A. B. Konowalowa, *Quantitative Kupferbestimmung im Stahl mit Hilfe von Dithizon nach der Methode der colorimetrischen Titration*. Zur Cu-Best. werden die eingewogenen Stahlspäne unter Erwärmen in 100 ccm H₂SO₄ (1:9) gelöst u. heiß mit HNO₃ tropfenweise oxydiert, bis die Lsg. hellgelbe Färbung annimmt; nach dem Abkühlen wird die Lsg. im Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt u. ein aliquoter Teil mit ca. 10—20 γ Cu in einen Scheidetrichter von 150 ccm gebracht. Zu dieser Lsg. wird 10%ig. H₂SO₄ bis zum Vol. von 25 ccm u. 2 Tropfen 0,02%ig. Kresolrotlg. vorsichtig zugegeben u. mit konz. NH₃-Lsg. bis zum Umschlag des Indicators von rot nach gelb neutralisiert. Dann werden 2 ccm der Pufferlsg. zugesetzt (zubereitet durch Auflösen von 38 g Citronensäure u. 21 g Na₂HPO₄ in W., Ausschütteln der Lsg. zur Reinigung mit konz. Lsg. von Dithizon (I) in CCl₄ u. darauf mit reinem CCl₄ u. verd. mit W. auf 250 ccm) u. portionsweise zu je 4—5 ccm I-Lsg. (1,5 mg I in 100 ccm CCl₄) zugegeben, wobei jeweils 2—3 Min. lang umgeschüttelt u. der Extrakt in einen 50 ccm-Colorimeterzylinder abgessen wird. Die Extraktion wird fortgesetzt, bis der Extrakt grün bleibt, worauf noch einige ccm I-Lsg. zugesetzt werden, so daß der Überschuß von I im Extrakt ca. 50% beträgt. Nach Zugabe von 10 ccm KJ-Lsg. (10 g KJ u. 5 ccm 0,1n HCl mit dest. W. auf 500 ccm verd. u. wie oben mit I gereinigt) wird der Zylinder verschlossen u. ca. 2 Min. geschüttelt. In einen 2. Zylinder wird die gleiche Menge I-Lsg., H₂SO₄ u. Kresolrot zugegeben, mit NH₃ neutralisiert, Pufferlsg. zugesetzt u. eine Standard-Cu-Salz-Lsg. so lange zugesetzt, bis die Färbungen in beiden Zylindern gleich werden. Der Verbrauch wird festgestellt, dann weiter Cu-Lsg., bis die Färbung im 2. Zylinder sich ändert, u. ebenfalls der Verbrauch abgelesen. Das arithmet. Mittel aus beiden Haltepunkten entspricht dem Cu-Geh. in der Analysenprobe. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1061—63. Sept. 1948. Dnepropetrowsk, Metallurg. Stalin-Inst.)
v. FÜNER. G 354

S. Ss. Muchina, *Bestimmung des Magnesiums, Molybdäns und Nickels durch polarimetrische Titration*. Das in dem untersuchten Stoff enthaltene Mg wird in Phosphat übergeführt, dieses in HNO₃ gelöst u. das Phosphat mit einer Lsg. von Bleiacetat unter Benutzung einer Na-Acetat-Lsg. vom p_H 6,5—7,2 als Pufferlsg. titriert. Die Best. des Mo erfolgt durch Titration des durch Oxydation erhaltenen Molybdäts mit Bleiacetatlg., wobei das Ende der Titration durch plötzliche Erhöhung der Stromstärke zu erkennen ist. V, W, Cr u. Fe sind vorher zu entfernen. Die Best. des Ni geschieht mit Dimethylglyoxim, bei dessen Zugabe nach Bindung der gesamten Ni-Ionen die Red. beider Stoffe einsetzt, so daß eine Titrationskurve mit absteigendem und aufsteigendem Zweig erhalten wird. Als Zusätze werden Seignettesalz oder Na-Nitrat verwendet. Bei Ni-Geh. bis zu 50% verwendet man eine Dimethylglyoximlg. mit dem Titer 0,001 g/ml Ni. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1194—98. Okt. 1948. Allunions Inst. für Luftfahrtmaterialien.)
FÖRSTER. G 356

William Crowell und Otto König, *Hexamethylentetramin als Reagens für den mikroskopischen Nachweis von Gold und Platinmetallen*. Man fügt ein paar Körnchen festes Hexamethylentetramins (I) (Urotropins) zu einem Tropfen einer Lsg. eines Au- oder eines Platinmetallsalzes vom p_H 3, oder man gibt das salzsaure Salz des I zu der neutralen oder schwach sauren Lsg., oder man fügt I-Anhydromethylencitrat (*Helmitol*) beim p_H-Wert 3 zu der zu untersuchenden Probe. Bei der mkr. Unters. beobachtet man Kristalle, die das betreffende Metall kennzeichnen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 303—09. 21./4. 1948. Los Angeles, Cal., Univ.)
WESLEY. G 362

P. A. Ssacharnikow, *Die Spektraluntersuchung von Legierungen auf Eisen, Titan, Molybdän, Aluminium unter Verwendung eines Wechselstrombogens*. Kurzer Bericht mit Tabellen über spektrograph. Arbeiten der Fabrik „Elektrostahl“. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS Sér. physique] Ser. 12. 432—35. Juli/Aug. 1948.) AMBERGER. 5280

S. Ss. Muchina, *Polarographische Bestimmung von Zink und Nickel in Aluminiumlegierungen*. Zur Best. von Zn in Al-Legierungen mit Gehh. von 0,03 bis 10% Zn wird folgende polarograph. Meth. vorgeschlagen. Als Grundlsg. dient eine Lsg. von 100 g NH_4Cl u. 100 ccm 25%ig. NH_4OH in 1 Liter Wasser. 0,5—1 g der Legierung werden unter schwachem Erwärmen in 10—25 ccm HCl (1:1) gelöst, in einen 100—200 ccm-Meßkolben filtriert u. bis zur Marke aufgefüllt. 5 ccm der Lsg. werden zur Oxydation von Fe mit einigen Tropfen Persulfat oder Salpeter versetzt u. erwärmt; zur abgekühlten oxydierten Lsg. wird 1 ccm 50%ig. Citronensäure-Lsg. u. tropfenweise NH_4OH bis zur alkal. Rk. zugegeben u. darauf 5 ccm der Grundlsg., 3 Tropfen 1%ig. Tischlerleim-Lsg. (oder Dextrin) u. 0,1 g Na-Sulfit zugesetzt u. polarographiert. Als Eichsubstanz wird Al-Legierung mit bekanntem Zn-Geh. nach der gleichen Meth. polarographiert. Bei Ggw. von Ni muß die Grundlsg. 1 g Dextrin/Liter enthalten, damit für Ni u. Zn getrennte Kurven erhalten werden. Auch in stark alkal. Lsgg. kann die polarograph. Best. von Zn durchgeführt werden: 0,5 g der Al-Legierung werden in 15 ccm HCl (1:1) unter Zusatz von 1—2 ccm HNO_3 (D. 1,4) gelöst, bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 20 ccm W. gelöst, in einen 250 ccm-Meßkolben gebracht u. mit 7%ig. KOH -Lsg., die 2 g Dextrin/Liter enthält, bis zur Marke aufgefüllt; nach dem Umschütteln werden 10 ccm im Elektrolyseur 15 Min. mit N_2 geblasen u. darauf polarisiert. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 522—27. Mai 1948. Allunions Inst. für Flugzeugmaterialien.) v. FÜNER. 5282

I. A. Korschunow und N. I. Maljugina, *Polarographische Zinkbestimmung in einer Kolbenlegierung*. Zur Zn-Best. wird die alkal. Lsg. der Legierung der polarograph. Analyse unterworfen, da die Alkalikonz. in Konzentrationsgrenzen von 1,5—2,5n u. der Geh. an Na- oder K-Aluminat die Best. nicht beeinflusst. — 0,2—0,3 g der Legierung werden in einer geringen Menge 6nAlkalilsg. durch tropfenweise Zugabe des Alkali gelöst; dann wird noch so viel 6nAlkalilsg. zugegeben, daß beim Verd. die Lsg. Zn, bezogen auf freies Alkali, wird. 5 ccm der Lsg. werden in den Elektrolyseur gebracht, ein Kriställchen Sulfid zugegeben u. das Polarogramm aufgenommen. Die Eichkurve wird durch polarograph. Analyse von Lsgg. aus Al-Legierungen mit bestimmten Zn-Gehh. in 2nAlkalilsg. aufgestellt. Der relative Fehler beträgt $\pm 7,0\%$; Dauer der Best. 1,5 Stunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 622. Mai 1948. Gorki, Staatl. Univ., Chem. Inst.) v. FÜNER. 5282

D. A. Ptschelinzew, *Potentiometrische Bestimmungsmethode des Zn in Bronzen*. Um die bisherigen Schwierigkeiten zu umgehen, wendet Vf. die unkompenzierte potentiometr. Titration mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an. Fe muß vorher entfernt sein; die Titration wird durch H_2O_2 , HNO_3 u. Cu^+ auch in kleinsten Konz. gestört. Vor Beginn der Titration ist die Zugabe von 2—3 Tropfen $0,1\text{nMnO}_4'$ zu empfehlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1489. Dez. 1948.) KIRSCHSTEIN. 5282

Milton Sherman, *Colorimetrische Schnellbestimmung von Eisen in Messing und Bronze*. 0,1 g Drehspäne werden in einem 125 cm^3 -Erlenmeyerkolben mit 3 cm^3 HCl u. 2 cm^3 H_2O_2 versetzt, bis zum Aufhören des Schäumens gekocht, wobei das Ende der Schaumbildg. den Zerfall von überschüssigem H_2O_2 darstellt. In fließendem W. wird 15 Sek. abgekühlt u. die Lsg. in einen 100 cm^3 -Erlenmeyerkolben umgefüllt. Unter Schütteln nach jedem Zusatz werden zugegeben: 3 cm^3 25%ig. Citronensäure, 10 cm^3 NH_4OH u. 2 cm^3 Thio-glykolsäure. Dann wird mit W. auf 100 cm^3 aufgefüllt. Bei der colorimetr. Unters. wird mit Grünfilter oder einer Wellenlänge von 530 $\text{m}\mu$ gearbeitet. Der Einfl. von Cu, Sn, Pb, Zn, Ni, Sb, Al, Mn, Si, P u. S wird behandelt. (Amer. Foundryman 14. Nr. 6. 55 bis 56. Dez. 1948. Chicago, Silverstein & Pinsof, Inc.) KRÄMER. 5282

A. W. Borssova und N. N. Ssorokina, *Spektralanalyse der Permalloy-Legierung*. Zur Spektralanalyse wird der Spektrograph Q-24 mit dem Aggregat von FEISSNER ohne Unterbrecher bei $L = 0$ u. $C = 3000$ cm benutzt. Die zu analysierende Probe diente als untere Elektrode, als obere Elektrode ein Al-Draht. Zur Analyse wurden folgende Linienpaare herangezogen: Ni 3105,469 u. 2992,595 gegen Fe 3067,244 u. 3000,951; Mo 2775,4 gegen Fe 2779,299; Cu 3273,962 gegen Fe 3227,747; Mn 2889,58 u. 2933,063 gegen Fe 2883,702 u. 2936,905; Si 2516,123 gegen Fe 2518,101. Der relative Fehler betrug für Ni 1,1%, Mn 1,8%, Cu 2,8%, Mo 0,9% u. Si 5,3%. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1098—1100. Sept. 1948. Zentrales Wiss. Forschungsinst. der Eisenmetallurgie.) v. FÜNER. 5282

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

M. Ja. Schapiro, *Neues colorimetrisches Verfahren zur Kupferbestimmung in biologischen Stoffen*. 50 g des feuchten Organs (oder Blut) werden bei 80° getrocknet, bei 800 bis 900° verascht (einige Tropfen HNO_3), mit W. u. 4 cm³ konz. H_2SO_4 gekocht, filtriert, gewaschen; das Filtrat (150 cm³) wird mit 3 g, 1 g, 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gekocht u. der Nd. (S + CuS) nachgewaschen u. verbrannt, der Rückstand in NH_4OH (Geruch) gelöst, vom Fe_2O_3 + SiO_2 abfiltriert, auf 10 cm³ u. dann mit HCl u. HNO_3 zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in W. gelöst, filtriert u. zur Marke 25 cm³ aufgefüllt. Zu 5 cm³ dieser Lsg. werden je 1 cm³ 0,5%ig. NH_4OH u. 1%ig. wss. Guajacollsg. zugesetzt u. nach 25 Min. colorimetriert (nach 50–60 Min. kann bereits Koagulation erfolgen) unter Verwendung von Vergleichslösungen. Empfindlichkeit 2 bis 0,04 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Cu oder Ag. Färbung gelbbraun, befriedigende Ergebnisse (auch bei Cu-Zusatz). Fast alle anderen Elemente wirken nicht störend, NH_4 -Salze sind jedoch zu entfernen. (Биохимия [Biochimia] 13. 323–26. Juli/Aug. 1948. Odessa, Med. Inst., Lehrstuhl für anorgan. u. analyt. Chem.) V. WILPERT. 5725

Max Lévy, S. Mignon und Carpéni, *Vorschlag einer Glaselektrode zur p_{H} -Messung im Blut*. Beschreibung (mit Abb.) einer Glaselektrode, mit der unter Luftausschluß (zur Vermeidung von CO_2 -Verlusten) der p_{H} -Wert im Blut gemessen werden kann. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 710. Sept./Okt. 1948.) PATZSCH. 5727

N. F. MacLagan, *Flockungsreaktionen: Ihre chemische und klinische Bedeutung*. Vf. beschreibt die chem. Rkk., die den verschiedenen Flockungs-Rkk. entsprechen, u. hebt ihre Bedeutung für die klin. Praxis hervor. Alle Rkk. zeigen einen positiven Effekt bei γ -Globulin u. einen negativen bei Albumin. Die α - und β -Fraktionen zeigen sich gegenüber der Thymol-Rk. ohne Einfluß. Die Formol-Gel- u. ZnSO_4 -Rkk. sind begrenzt bei dem Gesamt-Serum-Globulin anwendbar. Bei Fieberzuständen ist die positive Flockung, bes. bei intakten Leberfunktionen, als Ausdruck einer besonderen Reaktionslage des durch bakterielle oder tox. Einww. beanspruchten reticuloendothelialen Syst. anzusehen. (Brit. med. J. 1948. II. 892–96. 20/11. London, Univ., Westminster Hosp. Med. School.) BÄERTICH. 5728

Fisher Scientific Co., übert. von: **Aiken W. Fisher und William B. Warren**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Photoelektrischer Apparat zur Spektralanalyse*. Die quantitative u. quantitative Spektralanalyse von chem. Körpern, z. B. einer Cu–Al-Legierung, ist bei der üblichen Verwendung photograph. Mittel ungenau u. zeitraubend; denn die Art der photograph. Entw., die jeweils verschied. Temp., Feuchtigkeit u. Herstellungsart des Films geben zu Fehlern Anlaß. Das Abtasten der Intensitäten auf dem Film erfordert bes. Geräte, bes. Kenntnisse u. viel Zeit. Deswegen wird vorgeschlagen, an dem von dem zu untersuchenden Körper ausgehenden, durch Erhitzen, z. B. in einem elektr. Lichtbogen erzeugten, an einem Gitter gebeugten Strahl mit mehreren, z. B. 2–4 lichtelektr. Zellen, die in bestimmtem Abstand gegenüber dem Gitter auf einer Führungsbahn schwenkbar angeordnet sind, unmittelbar aus der Winkellage des gebeugten Strahls die Wellenlänge u. damit die Art des untersuchten Stoffes u. ferner die Intensität u. damit die Stoffmenge zu bestimmen. Der Zellenstrom ist der Intensität verhältnismäßig u. wird über eine Zeitspanne mit einem Zähler gemessen. Der Zähler übernimmt dabei die integrierende Eig. der bisher verwandten photograph. Schicht, damit zeitliche Schwankungen der Strahlungsintensität eliminiert werden. Mit dem vorgeschlagenen Gerät dauert eine Best. etwa 5 Minuten. Geeicht wird das Gerät wie früher mit einem Vergleichskörper, z. B. mit reinem Al. — 11 Zeichnungen. (A. P. 2 436 104 vom 11/5. 1944, ausg. 17/2. 1948.) B. SCHMIDT. 5063

Harry M. Kirschbaum, Detroit, Mich., V. St. A., *Bestimmung des O_2 -Gehalts im Blut*. Zur Feststellung gefährlichen O_2 -Mangels im Blut, bes. bei Flugzeugbesatzungen, dient ein Anzeige- u. Regelgerät, das auf die Änderung der Wellenlänge u. der Durchlässigkeit für durchfallendes Licht bei Änderung des O_2 -Geh. im Blut anspricht. Jedem Flugteilnehmer wird ans Ohr läppchen eine aus Lichtquelle u. Photozelle gebildete Vorr. geklemmt, die vor dem Flug auf die einzelne Person geeicht u. während des Fluges wiederholt an eine Brückenschaltung mit Milliampereometer angeschlossen wird. — Zeichnungen. (A. P. 2 442 462 vom 13/12. 1943, ausg. 1/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5727

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Ionenaustausch. Erweiterter Anwendungsbereich.* Kurzer Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten des Ionenaustauschs. (Forecast 10. 243–57. Juni 1948.) CORTE. 5826

G. W. Daniels, *Die Kühltechnik in der chemischen Industrie.* Vortrag. Vf. bespricht das Verf. der Vakuumtrocknung von temperaturempfindlichen Substanzen, bes. die Entwässerung von organ. Materialien (Blut, Seren, Fermente usw.) bei niedrigen Drucken im gefrorenen Zustand. Die Probleme der Kühltechnik, die hiermit verbunden sind, werden erörtert u. die Entw. dieser Technik seit 1915 geschildert. Umfangreiche Vortragsdiskussion. (Brit. Assoc. Refrigerat. Proc. 44. 147–70. 1947/48.) GERHARD GÜNTHER. 5858

Albert Smola, *Die Trocknung durch Zerstäubung.* Nach Erklärung des Wesens der Zerstäubungstrocknung werden die techn. Einrichtung, die Zerstäubungskammer, die Zerstäubungsdüsen, das trocknende Gas, die Entfernung des Endprod., die Bldg. der Tröpfchen, die Trocknung der Tröpfchen u. die Wirtschaftlichkeit des Verf. im einzelnen besprochen. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 198–205. Okt./Nov. 1948.) WESLY. 5874

Parker Appliance Co., übert. von: Robert C. Fuhrmann, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Fine nicht klebende Bindemasse* für die Vereinigung von Teilstücken von Hochdruckleitungen für O₂, die Drucke von 450 lbs/sq.in. auszuhalten hat u. eine Lsg. des Verbandes einzelner Teilstücke ohne weiteres gewährleistet, erhält man durch Mischen von 136 (Gewichtsteilen) Celluloseäther (Äthyl-, Butyl-, Benzylcelluloseäther), 34 Trikresylphosphat als Weichmacher, 375–425 wasserunlös. Metallseife, z. B. Zn-, Al-, Ca- u. Pb-Stearat, u. 60–75 gepulvertes inertes Material, z. B. Ruß u. Graphit, als Schmiermittel, in einem flüchtigen, den Celluloseäther u. die Seife lösenden organ. Lösungsmittel. Ein solches Gemisch liefert einen Film, der bei hoher Geschwindigkeit der Gasführung beständig ist, nicht angegriffen wird, geruchlos, nicht entflammbar, nicht giftig ist u. mit O₂ keine Rk. eingeht. (A. P. 2 448 090 vom 3/5. 1944, ausg. 31/8. 1948.) PROBST. 5813

Udylite Corp., übert. von: John V. Davis und John S. Hoffmann, Detroit, Mich., V. St. A., *Filter.* Auf poröse, mit Abflußkanälen versehene, um eine senkrechte Abflußleitung herum angeordnete Steinblöcke werden von Zeit zu Zeit erneuerungsbedürftige filtrierende Schichten aus einem Schlamm von *Diatomeenerde* aufgebracht. — 5 Zeichnungen. (A. P. 2 457 449 vom 13/5. 1946, ausg. 28/12. 1948.) B. SCHMIDT. 5831

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien. *Trennen der Bestandteile eines Gasgemisches*, welches durch ein inertes Gas verd. ist, durch selektive Absorption in einem Lösungsm. u. Desorption mittels eines inerten Gases, dad. gek., daß die Desorption in 2 Stufen verläuft, wobei in der 1. die Desorption des weniger lösl. Gases mittels eines Teiles des aus der 2. Stufe herrührenden Gasgemisches vorgenommen wird, während in der 2. Stufe die Desorption des lösl. Gases durch Einführen von inertem Gas erfolgt. Man leitet z. B. ein Gemisch von 11% ClO₂, 11% Cl₂ u. 78% Luft in einen Wascher, der mit einer konz. Lsg. von NaCl berieselt wird. Von unten bläst man Luft ein (ca. 27,5 m³/m³ ClO₂), um aus der den Wascher verlassenden Lsg. das ClO₂ vollständig zu desorbieren. Man erhält so einerseits ein Gas mit 7,6% Cl₂ u. 92,4% Luft u. andererseits ein Gas mit 4,3% ClO₂ u. 95,7% Luft. (Schwz. P. 251 636 vom 23/8. 1945, ausg. 16/8. 1948. Belg. Prior. 21/1. 1944.) HEINSEN. 5849

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Raphael Rosen, Elizabeth, und John C. Zimmer, Union, N. J., V. St. A., *Entwässerung von wässrigen Mischungen.* Bei der Verdampfung des z. B. bei der Fettherst. aus der Verseifung der Fettöle entstehenden W. wird das Schäumen, Stoßen u. Spritzen beim Kochen durch Zusatz von geringen Mengen (z. B. 0,001–10 Gew.-%) des Polymerisates eines *halogenierten Olefins*, bes. eines weitgehend chlorierten u. zugleich fluorierten Olefins mit 2–10 C-Atomen im Mol. [bes. Trichlortrifluorpropen (I), Chlorfluoräthylene, -butene, -hexene], verhütet. Die Polymerisate enthalten 10–50 C-Atome im Mol., sind feste Körper geringer Flüchtigkeit oder zähe, ölige Fl. u. entstehen durch Erhitzen oder katalyt., z. B. in Ggw. von Peroxyden. Auch gesätt. Chlorfluor-KW-stoffe sind als Ausgangsstoffe verwendbar, weil sie bei Polymerisation unter Abspaltung von HCl u. HF ungesätt. Verbb. bilden. Bei 4std. Erhitzen von 50 (g) Trichlortrifluorpropan mit 15 KOH u. 200 Isopropanol am Rückflußkühler entsteht z. B. mit 15% Ausbeute *Trifluordichlorpropen* mit seinen Polymerisaten. Das Fluorieren geschieht mit F oder Sb-Fluorid beim zum Teil chlorierten Olefin oder durch Chlorieren u. Ersetzen des Cl durch F mit Sb-Fluorid. Geeignet sind ferner Verbb., in denen Cl u. F zum Teil durch die Gruppen -OR, -COOR, -NH₂, -CN, -NO₂ oder -SH ersetzt sind. Diese Gruppen können in das Polymerisat eingeführt werden durch Ester-

bildung mit Alkali- oder Erdalkalisalzen organ. Säuren, durch Ätherbdg. mit Alkoholen, durch Sulfid- u. Hydrosulfidbdg. mit Mercaptiden, durch Aminbdg. mit NH₃ usw. — Will man z. B. eine Schmierölslg. von Ca-Petroleumulfonat, erhältlich durch Behandeln einer Petroleumfraktion mit konz. H₂SO₄, von ihrem Wassergeh. von 12% befreien, so läßt sich die Lsg. nach Zusatz von 1 Tropfen polymerisiertem I unter ruhiger Dampfentwicklung bis zur völligen Entwässerung sogar bis auf 280° F erhitzen, während ohne I-Zusatz lebhaftes Stoßen, Spritzen u. Schäumen erfolgt. Das gleiche gute Ergebnis zeigt eine zu entwässernde Ölmischung mit 65% Fett u. 35% W. nach Zugabe von 0,1% I-Polymerisat. (A. P. 2 440 489 vom 3/11. 1945, ausg. 27/4. 1948.) B. SCHMIDT. 5865

Distillation Products, Inc., Rochester, N. Y., übert. von: Albert C. Hobbie, Moorestown, N. J., V. St. A., *Vakuumdestillation*. Das zu destillierende Gut wird von dem Boden eines umlaufenden, nach oben sich erweiternden, von außen geheizten Gefäßes her an dessen Wandung in dünner Schicht nach oben hin ausgebreitet u. über den Gefäßrand abgeschleudert. Der dabei verdampfende Teil des Gutes wird von einem gerätekfesten im Gefäß untergebrachten Syst. von tellerartigen, gekühlten Ringflächen als Kondensat aufgenommen, unten in besonderer Schale gesammelt u. abgepumpt. Der nach außen geschleuderte Teil des Gutes wird in einer Ringrinne aufgefangen u. heizt hier eine verdampfende, im Kreislauf geführte, eine Dampfstrahlpumpe (D) betreibende Fl., die 20 bis 30° unterhalb der Temp. der heizenden Fl. sd. soll. Das ganze Gerät ist in einem Gehäuse untergebracht, das durch die D u. eine Vorvakuumpumpe evakuiert wird. Als Fl. für die D sind genannt: *Phthalsäureester* (z. B. Dimethyl- u. Dibutylphthalate), *Fettsäureester*, *Petroleumdestillate* niederen Dampfdrucks, *Diphenyl* u. chlorierte *Diphenyle*. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 443 070 vom 27/6. 1946, ausg. 8/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5865

III. Elektrotechnik.

Soc. Rhodiaceta, Paris, Frankreich, *Schleifbürste*. Schleifbürsten für elektr. Maschinen werden aus einem Pulver von Kohle, Graphit, Cu usw. mit einem aliph. synthet. Kondensationsprod. als Bindemittel oder Teil desselben hergestellt. Solche Körper sind: Polyester, Polyurethane, Polyharnstoffe, bes. Polyamide, ferner gemischte Polymere, z. B. Polyesteramide oder Polyurethanamide. Es werden z. B. 80 Gew.-% Graphitpulver mit 20% Polyhexamethylenadipinsäureamid fein gemahlen u. dann in 1/2 Std. unter Druck von 80 bzw. 150 kg/cm² bei 270° geformt. Der Widerstand beträgt dann 800000 bzw. 1 300 000 Mikro-Ohm. Die M. kann auch in Formen gegossen werden. Sie kann auch durch Zusatz besonderer Mittel gefärbt u. plast. oder feuersicher gemacht werden. Die Schleifbürsten sind homogen u. fest, bes. gegen Verschleiß u. Wechselbeanspruchungen. (Schwz. P. 249 491 vom 18/6. 1945, ausg. 16/4. 1948. F. Prior. 19/6. 1944.) B. SCHMIDT. 5953

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Hochohmiger elektrischer Widerstand*. Zur Herst. hochbelastbarer, hochohmiger Widerstände mit kleinem Temperaturkoeff. u. Unempfindlichkeit gegen hohe Temp. u. chem. Einfl. wird MgO als Träger von in ihm dispergiertem, leitendem TiO_x (x = 1,65—1,70) verwandt. Es wird z. B. MgO auf 950° erhitzt u. dann mit 2 Gew.-% Titanoxyd in *Rutilform* 5 Std. lang mit A. vermahlen. Aus dieser M. werden mit Methylcellulose als Bindemittel Stäbchen hergestellt, getrocknet u. auf 1300—1400° erhitzt. Darauf werden die vom Bindemittel freien Stäbchen mit Wechselstrom auf 1900° 5 Min. lang in einem 80 Vol.-% N₂, 20 Vol.-% H₂ u. 0,003 Vol.-% O₂ enthaltenden Gasstrom erhitzt u. gesintert. Ein solcher Widerstand von 10 mm Länge u. 2,5 mm Durchmesser hat 3 · 10⁶ Ω. Bei nur 1% Rutil ergibt sich ein Wert von ca. 19° Ω, bei 2% Anatas an Stelle von Rutil 5 · 10⁵ Ω. Der O₂-Geh. im Gasstrom soll wenigstens 0,003 Vol.-% des Geh. an H₂ betragen. Mit dem O₂-Geh., der Korngröße, der Sinterungstemp. u. der Art der Beigabe des Titanoxyds, z. B. als Mischung von TiO₂, ändern sich die erzielten Ω-Werte. (Schwz. P. 248 936 vom 4/6. 1942, ausg. 1/3. 1948. Holl. Prior. 6/6. 1941.) B. SCHMIDT. 5955

Emanuele Tedeschi, Turin, Italien, *Isolierung von elektrischen Leitern*. Man verwendet verfahrensgemäß Stoffe, die wenigstens teilweise aus *Cellulose* (C)-Schichten, -Streifen oder -Röhren oder aus *Celluloid*, gegebenenfalls in Verb. mit anderen Isolierstoffen, wie *Baumwolle*, *Seide* oder *Papier*, bestehen. Zu diesem Zweck umspult man den Leiter zunächst mit einem Faserstoff, wie Baumwolle oder Seide, bringt darüber einen C-Streifen (als Ersatz für das sonst verwendete Guttapercha) in Rollen-, Spiral- oder Röhrenform auf u. verklebt die Ränder der C-Streifen miteinander unter Verwendung eines C-Lösungsm., das die miteinander in Berührung kommenden Partien sofort erweicht u. fest aufeinanderklebt. Man kann den zu isolierenden Leiterdraht auch durch ein fl. C-Bad oder eine C-Lsg. ziehen u. wiederholt dieses Verf., gegebenenfalls nach Aufkleben einer Papierschiicht, vor dem 2. Baddurchgang. Anschließend überzieht man den isolierten Leiter mit einer Pb-Armatur. (Schwz. P. 250 182 vom 7/2. 1946, ausg. 18/5. 1948.) STARGARD. 5957

Patentverwertungs-Ges. m. b. H. „Hermes“, Berlin, Deutschland, *Wärmebeständige Isolatoren*. Zum Isolieren elektr. Leiter, bes. in Maschinen, dienen Papier, Baumwolle, Zellwolle, Schlackenwolle, Glasseide, Asbest, Hanf, Jute, Flachs, Triacetatfilm, Kunstseide, Glasfolie, Glimmer. Damit diese Stoffe nicht glimmen oder feucht werden, werden sie getränkt, bedeckt oder bespritzt mit wachsartigen Stoffen, z. B. Polyäthylen, höheren aliphat. u. halogenierten KW-stoffen, Montanwachs. Damit diese wachsartigen Stoffe den Betriebstemp. von z. B. 130–140° ohne Verflüssigung standhalten, wird ihr Tropfpunkt erhöht, u. zwar vor oder nach ihrem Aufbringen auf den Trägerstoff durch eine mehr oder minder lange Wärmebehandlung unter oder über ihrem Tropfpunkt mit oder ohne Anwendung von Katalysatoren, O₂, Vakuum oder Überdruck. Polyäthylen z. B. hat einen ursprünglichen Tropfpunkt von 104–107°. Dieser läßt sich durch längeres Erwärmen auf 160–200° bis zu 200° erhöhen. Es lassen sich auch verschied. Wachsarten mit verschied. Tropfpunkten stufenweise nacheinander anwenden, so daß erst ein Tränken, dann ein Bedecken des Faserstoffs erfolgt. Auch Isolierband u. -platten lassen sich so herstellen. Der Isolierstoff kann Schellack u. Öllacke ersetzen. (Schwz. P. 248 322 vom 12/11. 1942, ausg. 2/2. 1948. D. Priorr. 14., 19., 21., 22/11. 1941 u. 10/3. u. 9/6. 1942.)

B. SCHMIDT. 5957

Sprague Electric Co., North Adams, Mass., übert. von: **Preston Robinson**, Williams-town und **Paul H. Netherwood**, North Adams, Mass., V. St. A., *Elektrisch isolierende Führung (für Stromleiter)* aus wärmehärtbaren synthet. Harzen, bes. *Melaminformaldehydharz*. Die Harze sollen bes. als Verschlüsse oder Pfropfen für die Gehäuse (aus Metall u. anderen Werkstoffen) von *Kondensatoren* oder *Präzisionswiderständen*, durch die die dauernd mit den Instrumenten verbundenen Stromzuführungen gehen, dienen u. außerdem die Instrumente gegen Luftfeuchtigkeit u. Korrosion schützen. Die mit den Harzen in Berührung kommenden Metallteile u. Stromleiter werden vorher verzinnt. Während der Verschlussoperation werden die wärmehärtbaren Harze durch Wärmebehandlung gänzlich auspolymerisiert u. dadurch hart u. unschmelzbar. Sie schrumpfen hierbei u. schließen sich fest an die zu isolierenden Stellen an. Die am Metall haftengebliebenen Ölspuren lösen sich im Harz u. geben keinen Anlaß zu Undichtigkeiten oder schwachen Stellen im Verschluss. Das Harz kann vorher mit gemahlenem Glimmer, Asbest, Baumwollinters, Metalloxyden oder ähnlichen Substanzen gemischt werden. Die Metalloberflächen brauchen vor dem Verschluss nicht gereinigt zu werden. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 444 880 vom 23/12. 1943, ausg. 6/7. 1948.)

KONARSKY. 5957

Norton Co., Worcester, Mass., V. St. A., übert. von: **Guy H. Fetterley**, Chippawa, Ontario, Canada, *Zündspitzen für Quecksilberdampfgleichrichter*. Die bei Quecksilberdampfgleichrichtern vom Typ „Ignitron“ verwendeten Zündspitzen, die die Entladung einleiten, müssen von Hg nicht benetzbar, korrosionsbeständig, widerstandsfähig gegen schroffen Temperaturwechsel u. mechan. fest sein u. sollen einen spezif. Widerstand von 0,5 bis 5 Ω -inch haben. Sie werden hergestellt aus TiN (F. 2900° u. spezif. Widerstand 0,0827 · 10⁻⁴ Ω -inch bei 20°) mit einem keram. oder aus Oxyden bestehenden, dielektr. zwischen 1000 u. 1800° schmelzenden Bindemittel, z. B. Al₂O₃ (F. 1800°), bes. jedoch Beryll (3 BeO · Al₂O₃ · 6 SiO₂, F. 1400–1500°). In eine Vielzahl von Bohrungen von 1/4 inch \varnothing in einem Graphitzylinder wird eine pulverige Mischung von 25 bzw. 35% TiN von 10 μ Teilchengröße u. 75 bzw. 65% Beryll von 40 μ oder weniger Teilchengröße eingefüllt. Die Bohrungen werden mit Graphitstempeln von 1/4 inch \varnothing bei Belastung von 2500 lbs/sq.in. verschlossen; dann wird auf 1400–1500° erhitzt u., nachdem die Stempel nachgesunken sind, 2 Min. lang bei dieser Temp. gehalten, abgekühlt u. bei 500° entlastet. An die entstandenen Körper von 1/4 inch \varnothing u. 7/8 inch Länge mit einem spezif. Widerstand von ca. 5 bzw. 0,5 Ω -inch wird ein 5/8 inch langer Kegel angeschliffen. Diese Körper sind im Betrieb bei 20 A u. 50 V u. einer Wechselstromfrequenz von 25, 50 oder 60 einer Stromdichte von einigen 1000 A/cm² ausgesetzt. Der Spannungsabfall an ihnen beträgt 10 V. Das TiN braucht nicht sehr rein zu sein. Handelsübliches, verwendbares TiN ist nur 85%ig u. stark mit Ti-Carbid verunreinigt. Widerstände dieser Art sind auch anderweitig verwendbar, z. B. in hoch heizbaren elektr. Öfen. (A. P. 2 439 290 vom 17/1. 1946, ausg. 6/4. 1948.)

B. SCHMIDT. 5973

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Leuchtstoffherstellung*. Ein durch Erhitzen eines Gemisches aus MgO, TiO₂ u. einem Mn-Aktivator (oder aus diese Stoffe beim Erhitzen liefernden Verb.) erhaltenes Mn-haltiges Mg-Titanat wird (nach schnellem Abkühlen auf Zimmertemp. oder wenigstens bis auf 600°) 10–20 Std. auf 400–600° (vorzugsweise 500–580°) in oxydierender (z. B. O₂-haltiger) Atmosphäre erhitzt u. danach schnell auf Zimmertemp. abgekühlt. Die Ausgangsmengen sind vorteilhaft so zu wählen, daß das lumineszierende Endprod. größtenteils aus Mg-Orthotitanat mit

einem Mn-Geh. von 0,01—5,0 (vorzugsweise 0,5—2,0) Mol.- $\frac{0}{100}$ besteht. Es eignet sich bes. für elektr. Entladungsröhren. (Schwz. P. 250 074 vom 9/3. 1946, ausg. 18/5. 1948. Holl. Prior. 5/5. 1944.) SCHREINER. 5975

R. C. Walker, Photoelectric cells in industry. New York: Pitman Pub. Corp. 1948. (510 S.) \$ 8,50.

IV. Wasser. Abwasser.

L. A. Allen, N. Blezard und A. B. Wheatland, *Bildung von Chloreyan bei der Chlorung bestimmter Flüssigkeiten. Toxizität dieser Flüssigkeiten für Fische.* Abläufe von Kläranlagen, die Gaswasser mit verarbeiten, wirken nach Behandlung mit kleinen, weit unter dem Cl-Bedarf liegenden u. noch kein mit o-Tolidin nachweisbares Rest-Cl ergebenden Cl-Mengen auf Fische stark toxisch. Wirksam ist bes. das aus Sulfoeyanat gebildete Chloreyan (I), das bei 17—22° u. 72—87% O₂-Sättigung schon bei 0,08 mg/Liter tox. wirkt. Die Giftwrkg. des I wird durch Umsetzen der Fische in frisches W., durch ausreichende Belüftung des Ablaufes (Verflüchtigung des I) u. durch relativ große Mengen Thiosulfat aufgehoben; jedoch werden nicht alle gaswasserhaltigen u. gechlorten Abläufe durch Belüftung entgiftet. Die gebildete Menge I ist von Menge u. Verhältnis Cl: CNS u. von der Ggw. anderer, leicht Cl-bindender Stoffe (Sulfid, Cystin, Cystein, Pepton) abhängig. (J. of Hyg. 46. 184—93. Juli 1948. Langley Road, Watfor Water Pollution Res. Labor.) MANZ. 6042

C. Janssen, *Elektrische Untersuchungsmethoden für Wasser.* Übersicht über die neueren Methoden der Wasseranalyse, mit besonderer Berücksichtigung von Kesselwasser. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 622—27. Dez. 1948. Arnhem, Ges. zur Prüfung von elektrotechn. Material.) E. SEIDEL. 6060

M. Blumer, *Eine Feldmethode zur Wasseruntersuchung mit Ionenaustauschern.* Man bestimmt den p_H-Wert mit Universalindicator oder Foliencolorimeter, titriert 100 ccm der Wasserprobe mit Bromkresolgrün—Methylrot—Mischindicator u. 0,1nHCl auf p_H 5,1, spült eine Kunstharzsäule von 25 cm in einem Glasrohr (20 × 120 mm) erst mit ca. 45 bis 50 ccm der austitrierten Fl. vor, gibt dann genau die Hälfte auf u. titriert im Ablauf mit 0,1nNaOH auf p_H 5,1 zurück. (Experientia [Basel] 4. 351. Sept. 1948.) MANZ. 6062

Henry C. Marks und Robert R. Joiner, *Bestimmung restlichen Chlors in Klärschlamm.* Vff. besprechen krit. verschied. Methoden zur Best. des Cl-Geh. in Medien, die organ. gebundenen N enthalten, speziell in Klärschlamm. Ergebnisse eigener Verss. mit Aminosäurelsgg. werden mitgeteilt. Die zuverlässigsten Ergebnisse wurden nach der Titrationsmethode von MARKS, JOINER u. STRANDSKOV (Water and Sewage Works 95. [1948.] 175) erhalten. (Analytic. Chem. 20. 1197—99. Dez. 1948. Belleville, N. J., Wallace & Tiernan Co. Inc.) GERHARD GÜNTHER. 6068

David H. Quinn, U. S. Navy, *Trinkwasserreinigung.* Ein zusammenlegbares, Geruch, Geschmack, Trübung u. Bakterien beseitigendes Trinkwasserfiltergerät besteht aus 2 Filterkörpern. Der erste wird in die zu filtrierende Fl. getaucht u. enthält als Filterstoff eine Packung Diatomeenerde zwischen einem 325-Maschen-Monelmetallsieb. Der zweite enthält als Filterstoff Kohle, die mit keimtötendem, koll. Ag aktiviert ist u. zwischen koaxialen zylindr. Porzellanrohren untergebracht ist. Innerhalb der Rohre befindet sich eine kleine Handpumpe, mit der das W. durch einen Schlauch vom 1. Filter her angesaugt u. durch das zweite gedrückt wird. Das Gerät ist 7 1/2 inch lang, 2 1/4 inch breit, 1 lbs schwer u. geeignet zum Filtern von 5 Gallonen W., bevor es selbst gereinigt werden muß. 8 Zeichnungen. (A. P. 2 434 958 vom 25/2. 1944, ausg. 27/1. 1948.) B. SCHMIDT. 6017

American Cyanamid Co. und Robert Cuthbertson Swain, V. St. A., *Verminderung der Wasserlöslichkeit von ionenaustauschenden Harzen*, dad. gek., daß man ionenaustauschende, wasserlös. Harze von reversibler Rk. mit einem Aminotriazin—Aldehyd—Kondensationsprodukt chem. bindet. Sowohl anion- als auch kationakt. Stoffe können auf diese Weise unlös. gemacht werden, ohne daß ihre Wirksamkeit merklich gemindert wird. — Z. B. stellt man ein Gemisch aus 126 (Teilen) Melamin, 122 Guanidinnitrat u. 324 Formaldehydlösung (37%ig.) mittels 30,5 Na₂CO₃ auf ein p_H = 9—10 ein, läßt die Lsg. 1—2 Std. unter Rückfluß sd., säuert bei 80° mit 30 konz. HCl, die mit 25 W. verd. wurde, an, zerteilt die gelförmige M. in erbsengroße Stücke, trocknet 124 Std. an der Luft, dann während einer Nacht bei 60—65°, erhitzt auf 100°, zerkleinert, wäscht mit einer alkal. Lösung. Das unlös. Harz eignet sich bes. für die Entfernung von HCl aus Wasser. — Weitere Substanzen u. ein weiteres Beispiel. — Auch kationakt. Stoffe, z. B. p-Phenolsulfonsäure-, Tannin-Formaldehydharze, sind erwähnt. (F. P. 938 685 vom 23/10. 1946, ausg. 21/10. 1948. A. Prior. 31/7. 1940.) DONLE. 6021

Soc. An. Établissements Phillips & Pain, Paris, Entfernung von gelöstem Sauerstoff aus Wasser. Man filtriert das W. bei n. Temp. durch vorzugsweise organ. Ionenaustauscher, die vorher mit einem ihre reduzierenden Eig. verstärkenden Mittel, wie FeSO₄, behandelt worden sind. Sobald sie Zeichen von Erschöpfung geben, regeneriert man sie mit einer FeSO₄-Lsg.; nach einer größeren Anzahl von Regenerierungen (z. B. 15) spült man sie zur Entfernung des adsorbierten oder absorbierten Fe mit ca. 2%ig. HCl durch. Das Verf. arbeitet cyclisch. (F. P. 938 936 vom 31/12. 1946, ausg. 28/10. 1948. Belg. Prior. 3/7. 1945.) DONLE. 6021

H. M. Lövig, Stockholm, Schweden, Elektrolytische Wasserenthärtung. Man leitet das zu enthärtende W. durch einen hohen Behälter von oben nach unten, wobei in diesen Raum eine Elektrode aus Al oder Fe als Anode eingehängt ist. Von unten wird Luft u. gegebenenfalls Dampf eingeblasen. Zur Abscheidung des gebildeten Schlammes steigt dann das W. um das absteigende Rohr herum nach oben, um dann über ein Wehr einem Schlammfilter zugeführt zu werden. Hierbei wird das W. durch bes. Rohre durch die Filterschicht zu dem erwähnten Wehr geführt, damit sich in diesen Rohren bereits die Hauptmenge des Schlammes absetzt u. das Wehr u. die Filter weniger verunreinigt werden. Vorrichtung. (Schwed. P. 123 257 vom 19/2. 1947, ausg. 9/11. 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 6029

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Albert H. Hallier, Glenn F. Harris, Walter C. Kincaid, Edward R. Denson und Robert H. Davis, Kansas City, Kans., V. St. A., Verhütung von Kesselsteinbildung. Bei der Enthärtung von W. durch Behandlung mit Kalk-Soda-Lsg. in der Wärme nach dem „Graver“- oder nach dem „Worthington“-Syst. bildet sich in Leitungen u. Pumpe für das Lösungsm. Kesselstein. Dies läßt sich dadurch verhindern, daß der sich im Enthärtungsbehälter absetzende Schlamm entnommen u. im Kreislauf durch Leitungen u. Pumpe für das Lösungsm. zusammen mit diesem zurück in den Behälter gepumpt wird. Wahrscheinlich reagiert der hauptsächlich aus Fe-, Mg- u. Al-Hydroxyd bestehende Schlamm mit dem sich absetzenden CaCO₃ unter Bldg. einer Suspension eines Gels. — Zeichnung. (A. P. 2 442 809 vom 2/8. 1944, ausg. 8/6. 1948.)

B. SCHMIDT. 6031

Otto Alfred Gübell-Litseher, Chemische Untersuchung von Mineralwässern. Innsbruck: Wagner. 1948. (215 S. m. Abb.) Sfr. 22.—

V. Anorganische Industrie.

G. Tolley, Die katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd an Metalloberflächen. 2. Mitt. Die Reaktion von Schwefeldioxyd und Sauerstoff an einer Gußstahloberfläche. (1. vgl. C. 1949. I. 1328.) Vf. bearbeitete das in der 1. Mitt. beschriebene Problem in stat. Meth. zur Feststellung des Mechanismus der Rk. von SO₂ u. O₂ miteinander u. mit dem Fe des Gußstahls. Die Oxydationsapp. ist ähnlich der von BODENSTEIN u. FINK (Z. physik. Chem. 60. [1907.] 1) für ähnlichen Zweck verwendeten. Die Versuchstemp. lagen zwischen 375 u. 635°. Es wurden trockene Gase sowie Mischungen mit definiertem Wasserdampf-Partialdruck verwendet. Die Auswertung der Verss. wurde durch Diskussion der Druckabfallkurven u. durch chem. u. mkr. Unterss. der Krusten, deren Ergebnisse eingehend beschrieben werden, vorgenommen. Das Maximum der SO₃-Bldg. liegt bei trockenen Gasen bei 580°. Ggw. von Wasserdampf bewirkt im Mittel eine Verzögerung der SO₃-Bldg. auf 30% der Werte bei trockenen Gasen. Auch die Sulfidbldg. wird verzögert. Andererseits bewirkt Ggw. von Wasserdampf verstärkte direkte Oxydation des Eisens. Die Unters. der Krusten ergab, daß bei höheren Temp. vermutlich als erster Schritt die Rk. $5\text{Fe} + 2\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ vor sich geht. In der porösen Kruste wird dann die Oxydation von SO₂ zu SO₃ katalysiert. Während bei 580° u. 635° die anfängliche Gewichtszunahme bei feuchten Gasen größer ist als bei trockenen, kehrt sich das Verhältnis später um. Dies wird mit einer höheren Schutzwirkg. der Kruste, die sich bei Ggw. von Wasserdampf bildet, erklärt. (J. Soc. chem. Ind. 67. 401—04. Nov. 1948. Dudley, Worcs., Metallisation Ltd.) GERHARD GÜNTHER. H 253

D. Ss. Beljankin und W. W. Lapin, Zur Mikroskopie der künstlichen Tonerde. Untersucht wurden: Elektroschmelzkorund (Korax) u. techn. Tonerde, aus Bauxiten nach der BAYER-Meth. gewonnen. Korax besteht aus eckigen Körnern von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder Korund mit einer Beimischung von $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Analyseergebnisse u. die opt. Konstanten werden angegeben. Die techn. Tonerde besteht aus Aggregaten von sphärolith. Bau u. hat folgende Zus.: Korund 15—20%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Böhmit u. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Beide Formen werden bzgl. ihrer Eignung für die keram. Industrie überprüft. (Записки Вессоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 65—69. 1948.) PINKOW. 6150

Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada Ltd., Montreal, Quebec, Canada, *Zersetzung von Wasser* mit Hilfe einer elektrolyt. Zelle, die aus einer wss. Lsg. eines Alkali-hydroxyds besteht, der 3–10000 mg/Liter Vanadin, in Form von z. B. Vanadinpentoxyd, zugesetzt wird. (Schwz. P. 250 892 vom 16/5. 1945, ausg. 16/7. 1948.) NEBELSIEK. H 240

Krebs & Co., Zürich, Schweiz, *Herstellung von Natriumsulfid*. Als Prod. der Chloralkalielektrolyse anfallendes Na-Amalgam wird mit HgS in Ggw. von W. umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt, um in Neben-Rk. gebildetes Hg-Na-Sulfid zu zers., unter Einleiten von H₂S. Das erhaltene Na₂S ist frei von elementarem S. (Schwz. P. 253 705 vom 21/2. 1946, ausg. 16/10. 1948.) BRÄUNINGER. H 253

Fuel Refining Corp., übert. von: Carl Otto, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Ammoniumsulfat*. Dest.- oder Koksosengase, die ammoniakhaltig sind, werden durch einen Sättiger geleitet, der mit verd. H₂SO₄ beschickt ist. Das NH₃-Gas wird unter Bldg. von (NH₄)₂SO₄ von der H₂SO₄ aufgenommen. — Vorr., Zeichnungen. (A. P. 2 439 547 vom 8/3. 1944, ausg. 13/4. 1948.) WITTHOLZ. H 253

American Potash & Chemical Co., übert. von: Frank Henderson May, Calif., Trona. V. St. A., *Gleichzeitige Gewinnung von Na- und K-Tetraborat*. Na₂B₄O₇ · 10 H₂O (I) u. K₂B₄O₇ · 4 H₂O können gleichzeitig aus K-Pentaborat durch Rk. mit NaOH, Na₂CO₃ oder NaHCO₃ gewonnen werden. Die Rk. verläuft dabei z. B. nach folgender Gleichung: 2 K₂B₁₀O₁₆ · H₂O + 6 NaOH + 19 H₂O = 2 I + 3 II. Es entsteht danach ein Gemisch aus I u. II, das durch fraktionierte Kristallisation getrennt wird. Man stellt eine Lsg. der Ausgangsprodd. in den stöchiometr. nötigen Mengen her u. erhitzt sie eine Zeitlang zum Kochen. Dann wird auf 35° abgekühlt u. diese Temp. solange beibehalten, bis das gesamte I auskrist. ist. Es hinterbleibt eine übersätt. II-Lsg., aus der II durch weiteres Abkühlen u. Impfen gewonnen wird. Der Mutterlauge werden Ausgangsprodd. in den berechneten Mengen zugegeben u. die Rk. wiederholt. (A. P. 2 455 595 vom 22/1. 1944, ausg. 7/12. 1948.) KALIX. H 258

Soc. An. Industrie Chimiche, Chiasso, Schweiz, *Herstellung von Aktivkohle*. Die nach Auspressung oder Extraktion des Öls verbleibenden Rückstände von *Ricinussamen* werden zunächst unter Luftzufuhr auf 500–700° erhitzt, die Temp. dann langsam auf 1000 bis 1100° gesteigert u. 1–2 Std. beibehalten. Zum Schluß wird die M. 1 Std. mit Wasserdampf behandelt, rasch abgekühlt u. zerkleinert. (Schwz. P. 252 526 vom 17/9. 1946, ausg. 16/9. 1948.) KALIX. H 260

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich, *Herstellung von Phosphorsäure*. Durch Rk. von Phosphat mit H₂SO₄ neben freier H₃PO₄ anfallender Rückstand wird leicht filtrierbar durch Zusatz von SiO₂-Gel zum Reaktionsprodukt. Zur Bldg. der SiO₂ können den Ausgangsstoffen natürliche oder künstliche Silicate (Bentonit) zugeschlagen werden. (Schwz. P. 252 748 vom 31/5. 1946, ausg. 1/10. 1948. F. Prior. 13/4. 1945.) BRÄUNINGER. H 264

Constantin d'Asseev, Brüssel, **Soc. An. Entreprises Chimiques & Electriques, Grimpergen, Soc. An. Produits & Engrais Chimiques du Portugal, Sapec, Brüssel, und Antoine Velge**, Brüssel, Belgien, *Herstellung von Magnesium-Ammoniumphosphat*. Dolomit (CaCO₃ · MgCO₃) wird calciniert u. dann unter Druck in Ggw. von W. u. CO₂ behandelt. Die entstandene Mg(HCO₃)₂-Lsg. zersetzt man in Ggw. von NH₃ mit konz. H₃PO₄. (Schwz. P. 252 131 vom 14/9. 1945, ausg. 16/9. 1948. Belg. Prior. 12/1. 1944. E. P. 603 794, ausg. 23/6. 1948.) NEBELSIEK. H 264

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien, *Zersetzung von Alkali amalgam*. Man nimmt das Abfließen des Amalgams in dünner Schicht auf der leitenden, amalgamierbaren Oberfläche einer Metallplatte vor u. hält mittels dieser Oberfläche einen dauernden elektr. Kontakt zwischen dem Amalgam u. dem Zersetzer, der ebenfalls aus leitendem, aber nicht amalgamierbarem Material besteht, aufrecht. (Schwz. P. 250 366 vom 25/6. 1945, ausg. 1/6. 1948. Belg. Prior. 9/2. 1944.) HEINSEN. H 272

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

R. E. Bastick, *Glas*. Gesamtübersicht über Fortschritte u. Entw. auf glastechn. Gebiet im Jahre 1948 an Hand der einschlägigen engl., französisch., u. amerikan. Literatur. Neben Konst.- u. strukturechem. Fragen behandelt Vf. die Herst., Eigg., das physikal.-chem. Verh. (Phasendiagramme) von Gläsern. Analysen- u. Testverf., Verwendung neuer Rohstoffe u. Fabrikation von Spezialgläsern sowie moderne verfahrenstechn. Gesichtspunkte werden unter Bezugnahme auf die jeweilige Originalliteratur besprochen. — 95 Literaturangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 256–71. 1948.) ANIKA. 6168

S. W. Ratcliffe, *Keramik, feuerfeste Keramik und Zemente*. Vf. gibt an Hand der einschlägigen Literatur einen Gesamtüberblick über die verfahrenstechn. Fortschritte u.

die physikal.-chem. Erkenntnisse auf dem Gebiet der Keramik, der feuerfesten Materialien u. der Zementindustrie für das Jahr 1948. Neben den technol. Gesichtspunkten werden eingehend die neuesten Unterss.- u. Testverff. der Rohstoff- u. Fertigerzeugniskontrolle sowie der Wirtschaftlichkeit besprochen. — 124 Literaturangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 274—94. 1948.) ANIKA. 6206

J. C. Séailles, *Die Verbundfabrikation bei der Zementherstellung*. Vortrag. Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung des SÉAILLES-DYCKERHOFF-Verf. zur Verbundgewinnung von Zement mit verschied. Stoffen. Es werden unterschieden: die Doppelfabrikation (fabrication double) (Zement-Al, Zement-H₂SO₄, Zement-Fe, Zement-P) u. die Dreifachfabrikation (fabrication triple) (Al-H₂SO₄-Zement, Al-Fe-Zement, Al-P-Zement). Die Vor- u. Nachteile u. der Entwicklungsstand der einzelnen Verff. werden beschrieben. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C. 1948. 31—34. Febr. 92—97. März.) GEBAUER. 6222

Joseph Deforge, *Untersuchung über die natürlichen Schnellzemente*. Überblick über die Entw. u. Herst. der schnellbindenden Zemente aus nach schwacher Glühung (800 bis 1000°) feingemahlenem Kalkstein mit 25—35% Ton (2 Gewichtsteile Si u. 1 Teil Al). Die Eigg. der hergestellten Zemente u. die Mörteldosierung werden eingehend erörtert. (Rev. Matér. Constr. Trav. publ., Édité. C. 1948. 37—39. Febr. 105—08. März.) GEBAUER. 6222

Pierre Jolibois und Albert Nicol, *Der Einfluß der Gegenwart von Calciumsulfat auf das Abbinden und die Festigkeit der Silicatzemente*. Vf. teilen die Ergebnisse eingehender Unterss. an verschied. Zementmischungen (Klinkerschlacke) über Abbindezeiten u. Druckfestigkeit bei Zusatz von Ca-Sulfat (in verschied. Formen) mit (Kurven u. viele Zahlentafeln). Die durch den Zusatz verkürzte Abbindezeit bleibt in für die Verarbeitung zulässigen Grenzen bei einem Zuschlag bis zu 5%, ebenso ergibt sich bis zu dieser Grenze auch ein günstiger Einfl. auf die Festigkeit. Die Verschiedenartigkeit der Einfl. der einzelnen Formen des Ca-Sulfats auf die untersuchten Zementmischungen wird erörtert. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. Édité. C. 1948. 169—73. Juni. École des Mines, Labor. de Chimie.) GEBAUER. 6222

J. Bolomey, *Wahl der charakteristischen Eigenschaften des Betons und deren Kontrolle auf den Baustellen*. Vf. gibt ausführliche Anleitungen für die die Betonherst. einleitenden Unterss.: Wahl des Zementes u. seine Dosierung je m³ des Betons, Körnung der trockenen Stoffe (Zement u. Kies), Konsistenz des Betons, Best. der Beziehung Zementgewicht-Anmachewassergewicht u. damit der wahrscheinlichen Betonfestigkeit u. schließlich der Betondichte u. der Gewichte seiner einzelnen Bestandteile (Rechnungsanweisungen, Erfahrungszahlen u. graph. Darstellungen). — Ausführliche Beschreibung der Kontrollversuche auf der Baustelle. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C. 1948. 35—37. Febr. 98—101. März 124—25. April. Lausanne, Univ., l'École d'Ing.) GEBAUER. 6224

Karl Voituret, *Die Herstellung von Holzbeton aus Zement und Sägespänen*. Angabe von Rezepten. (Seifen — Öle — Fette — Wachse 74. 183—84. Aug. 1948. Braunschweig.) GERHARD GÜNTHER. 6224

J. Bolomey, *Die Körnung der Kiese und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der mit ihnen hergestellten Betone*. Sehr ausführlich werden auf Grund eigener Unterss. u. Ableitungen gewonnene Zahlen gebracht: über die Körnung u. die Verteilung der verschied. Korngrößen in den untersuchten Mischungen von Sand u. Kies, über die Anmachewasser- u. Zementzuteilung u. die sich daraus ergebenden Eigg. des Betons. Der Feinheitsgrad (module de finesse nach ABRAMS), der ein Kriterium für die Eignung der zu verwendenden Kies-Sand-Mischungen darstellt, wird in Beziehung zur Anmachewassermenge gesetzt. Abschließend wird der Einfl. des Durchmessers der größten Körner der Mischung erörtert, wobei auf das Anwachsen der Betonfestigkeit mit diesem Durchmesser, aber auch auf die Begrenzung desselben durch die Gefahr der Entmischung hingewiesen wird. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C. 1948. 147—49. Mai. 180—84. Juni. Lausanne, Univ., Ecole d'Ingénieurs.) GEBAUER. 6224

H. Manche, *Die Aschenbetone*. Es wird über Verss. zur Verarbeitung von Asche (cendrée) zu leichten u. billigen Betonen berichtet. Es wurden rohe, sowie gewaschene u. gesiebte Aschen, auch unter Zusatz von Sand u. gekörnter Schlacke, verarbeitet (Zahlentabellen). Ergebnisse: Rohaschen-Betonstücke sind mindestens ebenso fest wie gute Backsteinziegel, granuliert Schlacke ergibt keine Vorteile, dagegen erhöht der Zusatz von Sand die Festigkeit. Bei gleicher Zementdosierung sind Festigkeit u. Dichte der Betone mit gewaschener u. gesiebter Asche denen mit roher Asche überlegen. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C. 1948. 15—18. Jan. 45—46. Febr.) GEBAUER. 6224

Adrien Dubuisson, *Untersuchung über das Litergewicht des Klinkers*. Auf Grund eigener umfassender Unterss. über die Möglichkeit einer Beziehung zwischen dem Litergewicht des Klinkers u. seiner mineralog. Zus. einerseits u. der mechan. Eigg. der daraus ent-

wickelten Prodd. andererseits berichtet Vf. u. a., daß sich zwischen 1440 u. 1500 g/Liter die besten Festigkeitswerte ergaben (Kurvendarst). Die Unters. des Einfl. der chem. Zus. führt zu einer Darst. der Beziehung zwischen dem Geh. an P_2O_5 u. SO_3 zum Litergewicht. Die Ergebnisse werden erörtert. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C. 1948. 145—46. Mai. Soc. des Ciments Luxembourgeois.) GEBAUER. 6228

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich, *Färben von Gegenständen aus Glas o. dgl. Silicaten*. Um Glas- o. dgl. Gegenstände mit gebräuchlichen Farbstoffen färben zu können, werden die Gegenstände, z. B. Glasfasern, unter Anwendung einer zweckentsprechenden Temp. u. eines geeigneten Druckes der Einw. einer Fl. ausgesetzt, welche in der Lage ist, mindestens einen Teil der metall. Elemente aus der Oberfläche zu entfernen. Beispielsweise können Glasfasern in einem Autoklaven mit W., welches 1% $CaCO_3$ enthält, unter einem Druck von 28 kg/cm² behandelt werden. Bei Verwendung einer 2,4%ig. HCl-Lsg. oder einer 3%ig. $AlCl_3$ -Lsg. kann man ohne Autoklaven arbeiten. (Schwz. P. 253 435 vom 12/6. 1943, ausg. 16/11. 1948. F. Prior. 18/6. u. 11/7. 1942.) HANS HOFFMANN. 6177

General Electric Co., New York, V. St. A., übert. von: John Edwin Stanworth, Sheffield, England, *Phosphatgläser* mit hohen Ausdehnungskoeff. u. guter chem. Widerstandskraft erschmilzt man aus Mischungen von 28—38 (%) P_2O_5 (I), 8—24 Al_2O_3 (II), 5—15 B_2O_3 (III), 15—40 Pb -Oxyd (IV) u. 10—20 *Alkali*oxyd. Ein brauchbares Gemisch besteht z. B. aus 33,5 I, 15,5 II, 7 III, 30 IV u. 14 Na_2O . (A. P. 2 441 853 vom 11/3. 1946, ausg. 18/5. 1948. E. Prior. 19/3. 1945.) STARGARD. 6201

General Refractories Co., Pa., übert. von: Russell Pearce Heuer, Villa Nova, Pa., V. St. A., *Feuerfester Ziegel mit besonders niedrigem Bruchmodul*. Eine feingemahlene Mischung aus totgebranntem Magnesit oder Periklas (bis 35%), Chromerz (mindestens 65%) u. Bauxit (1—10%) wird mit geringen Mengen (1—1,25%) Bindemittel (H_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgSO_4$ oder 31° Bé-Sulfitalauge) u. W. (Gesamt-Wassergeh. ca. 4,5% der Gesamt-mischung) versetzt, durch hohen Druck (ca. 350—1050 at) zu Ziegeln (z. B. 9×4,5×2,5 inch) gepreßt u. bei ca. 165° getrocknet. Wichtig sind die absol. Korngrößen u. die Korngrößenverteilung: 55—70% der Pulvermischung sollen durch ein Sieb mit 5 Maschen (pro linearem inch) gehen u. von einem Sieb mit 35 Maschen zurückgehalten werden, der Rest aber durch ein Sieb mit 50 Maschen gehen; die Mittelgröße (zwischen 35 u. 50 Maschen) soll prakt. ganz fehlen. Eine solche Mischung besteht z. B. aus 35 (%) Magnesit grob, 30 Chromerz grob, 20 Magnesit fein, 10 Chromerz fein, 5 Bauxit fein. Aus derartigen (mittelgröÙbefreien) Pulvermischungen gepreßte u. getrocknete Ziegel weisen nach dem Brennen (z. B. 5 Std. bei 1650°) einen wesentlich niedrigeren Bruchmodul auf als vor dem Brennen u. erleiden durch das Brennen nur ca. 0,5% Vol.-Schrumpfung. Sie eignen sich bes. zum Auskleiden der Gewölbedecken von Stahlherdöfen. Um sie nicht dem Preßdruck des Gewölbes auszusetzen, bilden sie nicht selbst das Gewölbe, sondern werden ungebraunt zu dessen Auskleiden durch Aufhängen am Gewölbe verwendet u. erst durch den Betrieb des Ofens gebrannt. Sie lassen sich dank ihres noch verhältnismäßig hohen Bruchmoduls vor dem Brennen leichter verarbeiten u. handhaben, splitteln aber später im gebrannten Zustand (bei niedrigem Bruchmodul) nicht so leicht u. sind ihrer chem. Zus. wegen sehr widerstandsfähig gegen den Angriff durch Fe-Oxyde. Genaue Beschreibung der Standardbest. des Bruchmoduls u. Abb. der Aufhängerungsweise. (A. P. 2 443 424 vom 12/5. 1944, ausg. 15/6. 1948.) SCHREINER. 6219

Établissements Poliet & Chausson, Paris, Frankreich, *Herstellung von Zement*. Bauxit wird mit einem hydraul. Bindemittel, welches bei seiner Hydratisation freien Kalk bildet, sowie mit $CaSO_4$ vermahlen. Man erhält einen Zement von geringer oder gar keiner Schwindung, gegebenenfalls sogar ein Bindemittel, welches sich bei Wasserlagerung ausdehnt. Beispiel: 64,35 (Gew.-%) Hochofenschlacke, 20,00 Zementklinker, 8,50 Anhydrit u. 7,15 Bauxit werden auf Zementfeinheit miteinander vermahlen. (Schwz. P. 253 432 vom 22/5. 1944, ausg. 16/11. 1948. F. Prior. 12/7. 1943.) HANS HOFFMANN. 6223

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

K. Utescher, unter Mitwirkung von A. Abel und W. Domke, *Klima und Bodenbildung. Bauxitische Verwitterung*. An Hand von Analyseergebnissen der in Kamerun entnommenen Proben werden die klimat. Einflüsse auf die Bodenbildg. unter bes. Berücksichtigung des Geh. an freier Tonerde (I) verfolgt. Die Bodenfärbung durch Humus, Fe- u. Kieselsäuregeh. gibt keine Hinweise auf das Ausmaß an freier I. Die in allen Proben nachgewiesene freie I ist im Untergrund stärker vertreten als in der Krume. Die Ursache der Bauxitbildg. ist also nicht das Wechselklima, sondern das Zusammenwirken von guter Durchfeuchtung des Bodens mit hoher Temperatur. Durch gleichmäßige, höhere Regen-

mengen u. Verminderung der täglichen Sonnenscheindauer wird die Bauxitbildung gefördert. Scharf abgegrenzte Horizonte gibt es nicht, da die Bodenlsgg. sehr schnell abfließen. Die Bodensilicate zerfallen nach erfolgter Auswaschung der Basen in Al_2O_3 u. SiO_2 , von denen letztere in den Untergrund geht. In regenreichen Gebieten nimmt der Humusgehalt zu (9–10%) u. der Geh. an austauschbaren Basen ab. Der K_2O - u. P_2O_5 -Geh. ist sehr schwankend. Die relative Löslichkeit der P_2O_5 liegt zwischen 1 u. 3, ist also sehr gering (Bindung durch Fe-Oxyde). Die Profile zeigen keine Anhaltspunkte für eine Verlagerung des Fe u. der P_2O_5 . (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 40. (85.) 206–37. 1948. Berlin, Deutsche Geol. Landesanst.) HANNEMANN. 6300

I. N. Antipow-Karatajew, G. M. Kader und W. N. Filippowa, *Über die Natur der Ionensorption durch Tone und Böden*. 4. Mitt. Die Bindung zweiwertiger Kationen durch rotbraune Tone und einige Böden. (3. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 9. [1947.] 315.) In Tönen verschiedener Zus. [Montmorillonit (I), Kaolinit (II)], Huminsäuren, Humaten, Schwarzerden (III), Podsolen (IV) u. Roterden erscheint die Bindung der Kationen von Alkali- und Erdalkalimetallen aus neutralen Salzen als Austauschadsorptionsprozeß, der reversibel u. äquivalent verläuft. Bei adsorptiver Konkurrenz der gebundenen K-Ionen mit NH_4 -Ionen in Lsg., von gebundenen Ca-Ionen mit Ba- u. Mg-Ionen in Lsg. erweist sich der Austauschwert als konstante Größe, ausgenommen bei Kaolin u. Ca-Humat. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, relative Größen der Adsorptionsenergie zu bestimmen. Die wichtigsten Konstanten sind: Konstanten K, NH_4 für I 2,427, für II 1,458, für III 2,617. Konstanten Ca, Mg für I 2,159, für III 3,307, für IV 4,112. Eine Gegenüberstellung der Konstanten ergibt folgende Reihe: $Pb^{++} > Ba^{++} > Ca^{++} > Mg^{++}$ auf III, $Pb^{++} Ca^{++} > Ba^{++} > Mg^{++}$ auf I. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 73–82. März/April 1948. Moskau, Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) PINKOW. 6304

Je. N. Gapon und T. N. Tschernikowa, *Chromatographische Austauschadsorption von Kationen an Bodenmineralien*. (Vgl. C. 1947. E. 18.) Aus Lsgg. von $Co(NO_3)_2$ u. $CuSO_4$ wird von Kaolinit hauptsächlich Cl adsorbiert. Ebenso adsorbiert Bentonit Cu stärker als Co. Beim Behandeln der Bodenmineralien mit $FeCl_3$ -Lsg. läuft Eisenhydroxyd-Sol durch, es bildet sich kein mit Fe gesätt. Bentonit. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 7. 26–28. Juli 1948. Allunions Gedroitz-Inst. f. Düngem., Agrotechn. u. landw. Bodenkde.) A. JACOB. 6304

S. Gericke, *Beitrag zur Kenntnis der Phosphate*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1945. I. 836.) Vegetative Wrkg. der bas. Phosphate u. ihre Umwandlung in den unlösl. Hydroxylapatit (I) im Boden wurden in früheren Unterss. (l. c.) dargelegt. Die I-Bldg. kann durch Ggw. bas. Silicate vermindert werden. Die P-Düngung führt zum Kampf zwischen Boden u. Pflanze, in dem jeder Partner die P_2O_5 an sich zu reißen versucht. Bei geringer P-Gabe ist die Pflanze im Nachteil u. erst mit steigender Phosphatmenge kann sie zum Höchst-ertrag (120 kg/ha P_2O_5) kommen. Vf. veranschaulicht in seinen Kurvendarstellungen die Ertragsleistung der P_2O_5 u. ihre relative Ausnutzbarkeit. Die P_2O_5 -Bindung der Böden kann bei bas. Phosphaten durch bas. Silicate verzögert werden, wodurch eine Verarmung des P-Komplexes an Basen u. damit die Bldg. schwer lösl. Verbb. aufgehalten wird. (Angew. Chem. Ausg. A 60. 98–99. 1948. Berlin-Dahlem.) HANNEMANN. 6304

L. B. Singh, *Test von Stickstoff-, Phosphor- und Kaliinjektionen bei zweijährig behandelten Apfelbäumen*. Vf. behandelte Apfelbäume durch Injektionen mit Lsgg. der Hauptnährstoffe N, P u. K, getrennt u. in Kombination. Der Einfl. auf das Zweigwachstum, die Fruchtmenge u. die Nachwrkg. auf das Wachstum nach 2 Jahren ist tabellar. mitgeteilt. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 35. 82–84. 1947, ausgegeb. Okt. 1948.) GRIMME. 6304

Paul Ehrenberg und Anton Buchner, *Die Verwendung von Städte-Trümmerschutt zur Kalkdüngung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen*. Der Trümmerschutt (I) muß zunächst ausgedüngt werden, um Entnahmen zu vermeiden, welche viel Gips u./oder Kalksandsteine enthalten, da in beiden Fällen der Kalk nicht lösl. genug ist, um die Bodensäure in ausreichendem Umfange zu beseitigen. Verss. mit kalkempfindlichen Pflanzen, wie Luzernen, Hornschotenklee, Weidelgras u. Zuckerrüben zeigten, daß sich Handelsmergel (54–55% CaO) günstiger auswirkt als I, der gegenüber ersterem einen wesentlich niedrigeren Geh. an wirksamem Kalk besitzt. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 42. [87.] 20–30., ausgegeb. 25. 9. 1948.) GIETH. 6304

Paul Ehrenberg und Anton Buchner, *Zur Wirkung von Städte-Trümmerschutt auf unsere Kulturpflanzen als Kalkdünger*. Die Wrkg. von Trümmerschutt (I) war bei Gefäßversuchen im 2. Jahr zu Luzerne u. bes. zu Spinat etwas besser als im 1. Jahr zu welschem Weidelgras (vgl. vorst. Ref.). Als Nachteil bleibt jedoch bestehen, daß I in doppelter Menge im Vgl. zu Handelsmergel verabfolgt werden muß. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 49. [94.] 211–17. aug. 16/5. 1950. München, TH.) RABUS. 6304

W. Schäperclaus, *Düngungsversuche in einem märkischen See*. 1937—1939 wurden zwei märkische Seen (insgesamt 62,5 ha Wasserfläche) mit Handelsdünger, ähnlich Teichen der Karpfenzucht, gedüngt. Es wurden etwa 4 dz Kalkmergel u. 2 dz Superphosphat je ha gegeben. Der Phosphatgehalt im W. stieg nach Superphosphatgaben an, sank dann aber wieder u. blieb niedrig. Diese Tendenz blieb auch in den späteren Jahren erhalten, absol. war allerdings der Phosphatgehalt seit der Düngung höher. Die stärkere Kalkung hatte sich derart ausgewirkt, daß trotz stärkster Assimilation der Pflanzen das Säurebindungsvermögen nicht mehr unter 1 absank wie früher. Möglicherweise hatte die verstärkte Kalkung auch die Phosphate im Schlamm stärker mobilisiert. Bei einem mittleren Naturzuwachs von 63 kg/ha war durch die Düngung eine Ertragssteigerung um 83% im Mittel jährlich zu verzeichnen. (Arch. Fischereiwiss. 1. 3/4. 12. 1948. 136—42. Berlin, Fischereiamt.) MANN. 6304

M. C. Vyvyan und H. W. B. Barlow, *Verwendung von Spritzmitteln zur Bekämpfung des Fruchtabfalls, speziell von jungen Früchten von Cox-Orange-Pippins*. Zur Bekämpfung der Krankheit bewährten sich Sommerspritzungen mit α -Naphtholessigsäure sehr gut, während solche mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure versagten. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 34. 83—87. 1946, ausg. Okt. 1947.) GRIMME. 6312

M. C. Vyvyan und H. W. B. Barlow, *Verwendung von Spritzmitteln zur Bekämpfung des Fruchtabfalls*. 2. Mitt. *Einfluß einer Beigabe von Naphthalininessigsäure (NAA) zur üblichen Junispritzung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Spritzungen mit der üblichen Pb-Arsenat-Lsg. oder Schwefeldispersion unter Zusatz von α -Naphthalininessigsäure wirkten ausgesprochen gegen die genannte Krankheit. Dabei wurde das Wachstum sehr günstig beeinflusst. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 35. 101—07. ausg. Okt. 1948.) GRIMME. 6312

M. C. Vyvyan und H. W. B. Barlow, *Verwendung von Spritzmitteln zur Bekämpfung des Fruchtabfalls*. 3. Mitt. *Einfluß von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und einer verwandten Substanz auf die Krankheit bei Bramley-Stecklingen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Beigabe von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure zu den üblichen Sommerspritzungen wirkte sich sehr günstig auf die Entw. der Stecklinge aus. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 35. 108—10. 1947, ausg. Okt. 1948.) GRIMME. 6312

M. C. Vyvyan, C. West und H. W. B. Barlow, *Verwendung von Spritzmitteln zur Bekämpfung des Fruchtabfalls*. 4. Mitt. *Mitteilung über Nachwirkungen von Naphthalininessigsäure (NAA)-Spritzungen auf Reifung und Lagerfestigkeit von Birnen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Spritzung mit Naphthalininessigsäure zeigte keinen merklichen Einfl. auf die Lagerfestigkeit der geernteten Früchte. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat. Near Maidstone, Kent 35. 111—12. 1947, ausg. Okt. 1948.) GRIMME. 6312

Liebster, *Erlauben uns die neuartigen Kontaktinsekticide die Einsparung der Winterspritzung im Obstbau?* Zwei richtig liegende Vorblütenspritzungen mit 0,02- u. 0,03%ig. E 605f-Präpp. machen die Winterspritzung mit Obstbaumkarbolineum u. Gelspritzmitteln zur Bekämpfung von Frostspannern, Apfelblattsaugern u. Apfelwanzen entbehrlich. Hexachlormittel (0,4%ig.) u. Gesarol (1,5%ig) zeigten keine befriedigenden Ergebnisse. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] [N. F.] 2. [28.] 80—82. Mai/Juni 1948. Langförden, Obstbauversuchsanst.) RIEMSCHEIDER. 6312

N. Alexidse, Ja. I. Prinz und I. A. Kasass, *Zur Arbeit von Prof. Fedorow, „Neues über die Biologie der Reblaus und die Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung.“* (C. 1947. E. 108.) Zusammenstellung von Äußerungen verschied. Fachleute der UdSSR zu der obigen Veröffentlichung. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht UdSSR] 8. Nr. 3. 38—41. März 1948. Grusin. Inst. für Rebenzucht u. Weingewinnung; Moldawastation des Allunions Inst. für Pflanzenschutz u. Landwirtschaftsministerium der UdSSR, Quarantäne-Abt.) KUTEPOW. 6312

Gudo Dosse, *Beiträge zur Bekämpfung des Großen Kohltriebrüsslers (Ceutorrhynchus napi Gyll.) im Kohlbau*. In Laboratoriumsvers. wurde die Wirksamkeit des Nicotinspritzmittels MERCK, der Derris-Pyrethrummittel (Spruzit-Staub, Derris-Pyrethrumstaub RIEDEL), Detal, Kümex, Gesarol, E 605, Nexit u. Viton an Kohlsetzlingen gegen den Großen Kohltriebrüssler (I) erprobt. Die von E 605f war am größten (0,025%). In den Freilandversuchen an Kohljungpflanzen wurden nur die Stäubemittel E 605, Nexit u. Viton benutzt, wobei sich als günstigster Abstand zwischen zwei Stäubungen gegen I ein Intervall von 5 Tagen ergab. (Anz. Schädlingskunde 21. 81—88. Sept. 1948. Hohenheim, Landwirtschaftl. Hochschule, Pflanzenschutz.) RIEMSCHEIDER. 6312

F. Schwerdtfeger, *Stand der Borkenkäferbekämpfung in Deutschland*. Krit. Überblick über die Bekämpfungstechnik des *Ips typographus* L. (Buchdrucker). (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] [N. F.] 2. [28.] 152—55. Sept. 169—72. Okt./Nov. 1948. Sieber/Harz.) KNOBLAUCH. 6312

Erika Schwartz, *Wirkung von Stäubegasarol auf Imagines des Kartoffelkäfers*. Kartoffelkäfer verschiedener Altersstufen wurden mit Stäubegasarol (20 kg/ha) auf ihre Giftempfindlichkeit untersucht. Bei allen Tieren wurde nach der Behandlung nervöse Unruhe, Verminderung der Fraßlust, Hauptsterblichkeit bis zum 8. Tag, bei Überlebenden keine Wiederholung sowie kein verstärktes Eingrabebedürfnis festgestellt, so daß diese Bekämpfungsmittel gleichermaßen in allen Altersstufen Erfolg verspricht. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] [N. F.] 2. 178—82. Okt./Nov. 1948. Mühlhausen/Thür., Biol. Zentralanst. für Land- u. Forstwirtschaft.) KNOBLAUCH. 6312

K. Becker und G. A. Hunold, *Untersuchungen über die Eignung von Zinkphosphidpräparaten als Rattenbekämpfungsmittel*. Rattengiftpasten können unter Verwendung von Zinkphosphid (I) hergestellt werden, wenn die wasserfreien bzw. wasserhaltigen Bestandteile streng neutral reagieren; am beständigsten erweisen sich Präpp. auf Fettbasis, während wasserlös. Giftpasten meist nur 2—4 Wochen halten. In der Praxis haben sich neuartige Präpp. in Tablettenform aus Cerealien u. I gut bewährt. (Pharmazie 3. 543—46. Dez. 1948. Berlin, Robert-Koch-Inst. für Hygiene u. Infektionskrankheiten.) KNOBLAUCH. 6312

G. A. Hunold, *Über den qualitativen und quantitativen Nachweis von Zinkphosphid in Rattengiftpräparaten*. Vf. beschreibt eine Bestimmungsmeth. von Zinkphosphid, die die Beurteilung der Wirksamkeit zinkphosphidhaltiger Rattengiftpräpp. auf chem. Wege ermöglicht u. die sonst übliche, durch die Beschaffung des erforderlichen Tiermaterials umständliche biol. Prüfung mitunter ersetzt. PH_3 wird qualitativ nachgewiesen mit Hg-Cd-Jodidpapier, Zn mit Co-Hg-Rhodanid; P wird quantitativ bestimmt als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Zn als $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. (Pharmazie 3. 540—43. Dez. 1948. Berlin, Robert-Koch-Inst. für Hygiene u. Infektionskrankheiten.) KNOBLAUCH. 6328

Eduard Krebs & Co., Zürich, Schweiz, *Herstellung von Düngemitteln*. Feingemahlene, poröse Rohphosphate werden mit wss. HNO_3 -Lsg. von ca. 52% aufgeschlossen, worauf die M. mit mindestens 10% eines gemahlenen, wasserlös. Sulfats, wie K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder Gemische dieser, innig vermischt wird. Das erhaltene Prod. wird auf ca. 60—65° erhitzt, abkühlen gelassen, kurze Zeit gelagert u. zerkleinert. An Stelle der Sulfate können auch Gemische derselben mit KCl verwendet werden. Die Sulfate können den Rohphosphaten auch vor dem Aufschluß zugegeben, u. der Ausfluß kann mit nitrosen Gasen durchgeführt werden. Man erhält wenig hygroskop. Düngemittel von guter Lagerbeständigkeit. (Schwz. P. 249 797 vom 21/12. 1944, ausg. 18/5. 1948. F. Prior. 27/7. 1944. Zusatz zu Schwz. P. 241 213.) KARST. 6291

Eduard Krebs & Co., Zürich, Schweiz, *Herstellung von Düngemitteln*. Gemahlene Rohphosphate werden in einer Mischvorr. mit solchen Mengen wss. HNO_3 behandelt, daß unter Entfernung des CO_2 -Geh. eine poröse, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ enthaltende M. gewonnen wird. Diese poröse M. wird anschließend unter n. oder erhöhtem Druck von ca. 5 at mit solchen Mengen nitrosen Gase behandelt, daß nur ein Teil der Gase, ca. 50%, von dem Phosphat absorbiert wird, während der nicht absorbierte Teil auf HNO_3 solcher Stärke verarbeitet wird, daß sie die zur Überführung der Rohphosphate in poröse Form gewünschte Konz. aufweist. Nach dem Verf. werden Verluste an nitrosen Gasen vermieden. (Schwz. P. 250 009 vom 21/12. 1944, ausg. 18/5. 1948. F. Prior. 15/4. 1944. Zusatz zu Schwz. P. 241 213.) KARST. 6291

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, Schweiz, *Herstellung von Nitrophosphaten in körniger Form*. Der Aufschluß von Rohphosphaten mit HNO_3 wird mit solchen Säuremengen durchgeführt, daß die Aufschlußprodd. 80 bis 85% wasserlös. Phosphorsäure, als P_2O_5 berechnet, enthalten. Die Zerteilung der Aufschlußm. erfolgt durch Pressen durch gelochte Platten, wobei weiche bis halbf. Zerteilungsprodd. entstehen, während die darauffolgende Körnung unter einer solchen Verdichtung der MM. durchgeführt wird, daß ein hartes, streufähiges u. lagerbeständiges Korn gewonnen wird, welches ein Vol.-Gew. von mindestens 1000 g pro Liter, bezogen auf gelagerte Körner von 2 mm \varnothing , u. eine Druckfestigkeit von mindestens 900 g/mm² aufweist. Das zerteilte weiche Prod. kann mit Staub der verdichteten Aufschlußmasse, bes. mit kaltem Staub auf Vibrationsböden oder in einer Zerteilschnecke, vermischt u. in körnige Form übergeführt werden. Die Konz. der HNO_3 wird so gewählt, daß wasserarme Prodd. mit ca. 2—3 (Mol) W. pro 1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entstehen. Die Zusatzmenge an kaltem Staub beträgt z. B. ca. 15%. Der Aufwand für Kühlung u. Energie ist bei dem Verf. wesentlich geringer als bei früher angewandten Arbeitsweisen. (Schwz. P. 250 380 vom 28/2. 1945, ausg. 3/1. 1948.) KARST. 6291

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, Schweiz, *Herstellung von wasserarme Nitrophosphate enthaltenden Produkten in gekörnter, streu- und*

lagerfähiger Form. Die durch Behandlung von Rohphosphaten mit HNO_3 erhaltenen Aufschluß-MM. werden unter Zuführung von Staub bis zur Verdichtung durchgeknetet u. auf Temp. abgekühlt, welche unterhalb der Aufschlußtemp., jedoch noch über dem Erweichungspunkt liegen, worauf man die so abgekühlten MM. der zerteilenden Behandlung u. Körnung unterwirft, wobei mindestens die Körnung unter weiterer Zugabe von gekühltem Staub erfolgt. Man erhält so ein Korngemisch, in dem der Anteil an Endkorn der gewünschten Größe prakt. gleich groß ist, wie die Menge an frisch zugeführtem Aufschlußprodukt. Man läßt die mit Staub durchgemischte Aufschlußmasse auf Temp. absinken, welche zwischen dem Erweichungspunkt u. 10° oberhalb desselben liegen. Während des Zerteilens der M. werden die Temp. um $10-15^\circ$ absinken gelassen. Die zirkulierende Staubmenge beträgt das 2–5fache des ursprünglichen Aufschlußproduktes. Zerteilung u. Körnung der mit Staub versetzten u. abgekühlten Aufschluß-MM. erfolgt in Trommeln mit freibeweglichen, spitzig-kantigen Zerteilungsorganen unter gleichzeitiger weiterer Zuführung von kaltem Staub. Die Zerteilung der Aufschluß-MM. kann auch durch Pressen derselben durch gelochte Platten erfolgen, worauf die Körnung unter weiterer Staubzugabe auf Vibrationsböden oder in Zerteilschnecken durchgeführt wird. Die Verarbeitung der mit 72%ig. HNO_3 erhaltenen Aufschluß-MM. findet bei 50° , die Zerteilung u. Körnung bei ca. 35° statt. Andere Düngesalze können den Aufschluß-MM. zugesetzt werden. (Schwz. P. 251 401 vom 6/12. 1945, ausg. 16/9. 1948.) KARST. 6291

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, Schweiz (Erfinder: S. Ruosch), *Herstellung wasserarmer Nitrophosphate.* Rohphosphat wird mit 50–60%ig. HNO_3 aufgeschlossen. Durch die noch über dem Erweichungspunkt warme ($40-60^\circ$), blasig-teigige Aufschluß-M. wird ein 50–120° heißer Luftstrom geleitet, bis diese nur noch einen Wassergeh. von 2–3 Mol je 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aufweist. Die gegen Ende des Trocknens fester werdende M. wird gut durchgemischt, dabei verdichtet u. anschließend gekörnt. Das Trocknen kann chargenweise in Behältern mit Siebböden oder kontinuierlich in rotierenden Trocknern oder auf gelochten Transportbändern durchgeführt werden. Nitrophosphate ergeben nur dann streu- u. lagerfähige Düngemittel, wenn deren Wassergeh. nicht mehr als 2–3 Mol je Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ beträgt. (Schwz. P. 254 543 vom 19/11. 1946, ausg. 16/12. 1948. Schwed. P. 123 272 vom 13/4. 1944, ausg. 16/11. 1948. Schwz. Prior. 16/4. 1943.) SCHREINER. 6291

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, Schweiz, *Herstellung eines ammonitriathaltigen Mischdüngers.* Die heiße, konz., u. mit an Spurenelementen bes. reichen Gesteinsmehlen, z. B. Schiefermehl, innigst vermischte NH_4NO_3 -Schmelze wird in zerteilter Form direkt in eine Körnungsvorr. eingeführt u. in letzterer unter Zuführung von aus dem Endprod. stammendem Fein- u. Überkorn unter Verdampfung des W. direkt in eine körnige Form übergeführt. Die Zerteilung der Schmelze erfolgt mittels Düsen, Prellplatten, Siebböden u. dgl. Für die Körnungssapp. wird eine Körnungstrommel mit frei beweglichen, spitzig-kantigen Zerteilungsorganen oder eine Körnungsschnecke mit Rührern benutzt. Andere Düngesalze, wie Kalisalze, CaCO_3 u. dgl., können dem NH_4NO_3 beigemischt werden. Das Prod. ist geruchlos, stabil, lagerbeständig u. gut streufähig. (Schwz. P. 253 165 vom 24/10. 1946, ausg. 1/11. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 231 902.) KARST. 6291

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich, *Herstellung von granulierten Mischdüngern.* Die Granulierung $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ enthaltender Mischdünger wird durch Zusatz von ca. 25% heißer 80–85%ig. NH_4NO_3 -Lsg. bei ca. 80° in einer Mischvorr. vorgenommen, wobei die M. vor dem NH_4NO_3 -Zusatz mit Kalk, NH_3 , CaCO_3 , einem Gemisch aus CaCO_3 u. Rohphosphat oder Thomaschlacke bei 50–100° neutralisiert wird. Das NH_4NO_3 kann auch gegen Ende der Neutralisation der M. zugesetzt werden. Man geht z. B. von einem Gemisch aus Superphosphat u. KCl aus. Die Zers. der Nitrate u. Chloride des Gemisches unter Entw. von nitrosen Gasen u. HCl wird vermieden. (Schwz. P. 254 244 vom 17/10. 1945, ausg. 1/12. 1948. F. Prior. 18/10. 1944.) KARST. 6291

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.* Man verwendet eine Cuprioxchloriddispersion, die unter Verdünnen eines solchen mehr als 2 g Cu pro Liter enthaltenden Präp. erhalten wurde, welches die Eig. besitzt, daß es mit dest. W. auf einen Geh. von 2 g Cu pro Liter verd. u. in einen Meßzylinder von 100 ccm (\varnothing ca. 2.5 cm. Höhe ca. 16 cm) eingefüllt, nach 24 Std. bzw. nach 48 Std. 2 cm unter der Oberfläche noch mindestens 90% bzw. 80% des ursprünglichen Cu-Geh. aufweist. Das Mittel kann mit Hilfsmitteln, wie Schlammkreide oder Methylcellulose, verd. werden. Es ist bes. zur Bekämpfung von Peronospora im Rebbau u. pilzlichen Pflanzenschädlingen im Gemüsebau geeignet. (Schwz. P. 253 421 vom 30/11. 1942, ausg. 1/11. 1948.) KARST. 6313

Niederlandsche Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Den Haag, Holland, *Herstellung eines Salicylanilid enthaltenden, als Pilzbekämpfungsmittels*

mittel verwendbaren Präparates. Eine Mischung von Salicylanilid (I) u. einem Emulgierwirkung aufweisenden Material, welches einen niedrigeren F. als I aufweist, z. B. Alkalisalze sulfonierter Mineralöle u. Alkaliseifen höherer Fettsäuren, wird geschmolzen, worauf die geschmolzene M. in wss. Medium unter Anwendung eines stabilisierend wirkenden Materials, wie Sulfitablauge, Ton u. dgl., in feinverteilte Form gebracht wird. Der Suspension wird noch ein Netzmittel einverleibt u. ihr pH-Wert auf mindestens 7 eingestellt. Zur Erhöhung der Regenfestigkeit wird der Suspension eine geringe Menge Gelatine, bes. Chromgelatine, zugesetzt. Das Mittel ist bes. zur Bekämpfung des falschen Mehltaus auf Tomaten u. dgl. geeignet. (Schwz. P. 254 471 vom 18/3. 1947, ausg. 16/12. 1948. Holl. Prior. 22/8. 1945.) KARST. 6313

Zyma S. A., Nyon, und Manuel Armangué, Genf, Schweiz, Vernichtung von pflanzen-schädigenden Mikroorganismen. Kulturpflanzen, Saatgut oder die zu bebauenden Böden werden mit Chloriden, Nitraten, Boraten oder Acetaten des Phenylquecksilbers behandelt. Die Verb. können in festem oder gelöstem Zustand zur Überpuderung, Aufeuchtung oder zum Eintauchen des Saatgutes verwendet werden. Haft-, Netz- u. Dispergierungsmittel sowie Na_2CO_3 , Na-Acetat, Citronen- u. Tartronsäure können den Verb. zugesetzt werden. Neben der Vernichtung von Pilzen u. sonstigen Pflanzenschädlingen wird durch Stimulationswrkg. eine bis 50%ig. Ertragssteigerung des behandelten Saatgutes erzielt. (Schwz. P. 253 422 vom 2/5. 1946, ausg. 16/11. 1948.) KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung eines Derivates des Trichloräthans. Man läßt 1 (Mol) einer den $\text{CCl}_3\text{-CH}$ -Rest abgebenden Verb., z. B. Chloral, Choralhydrat oder Chloralalkoholat, auf 2 Fluorbenzol einwirken. Die entstandene neue Verb., das 1.1-Bis-(4'-fluorphenyl)-2.2.2-trichloräthan, krist. in weißen Nadeln vom F. 45–46°, u. ist als Insektizid bes. geeignet. Als Kondensationsmittel wird H_2SO_4 verwendet. (Schwz. P. 249 304 vom 7/12. 1945, ausg. 16/4. 1948. E. Prior. 8/12. 1944.) KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Schädlingsbekämpfung. Zur Bekämpfung von tier. Schädlingen, bes. von Insekten u. deren Entwicklungsstadien, werden Diarylketone der allg. Formel Ar-CO-Ar' verwendet, worin Ar einen mindestens in o-Stellung halogenierten Benzolrest u. Ar' einen Arylrest bedeuten. Ar' kann auch einen unsubstituierten oder einen durch nicht salzbildende Gruppen substituierten Arylrest bedeuten. Die akt. Verb., bes. 2.4-Dichlor- u. 2.4.4'-Trichlor-benzophenon, können als solche oder in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, in Form von Emulsionen oder Dispersionen, auf geeigneten Trägerstoffen oder mit anderen wirksamen Stoffen, wie Phthalonitril, Thioharnstoff, Xanthon, Thianthren, S, Cu-Verb. u. dgl., verwendet werden. (Schwz. P. 248 720 vom 13/6. 1944, ausg. 16/2. 1948.) KARST. 6313

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Den Haag, Holland, Herstellung von Erzeugnissen zur Bekämpfung von Schädlingen von der Art der Insekten oder Milben. Auf eine auf einer Unterlage befindliche dünne Schicht eines in klebrigen Zustand gebrachten Haftmittels, das bei n. Temp. in trockenem Zustand nicht klebrig ist, wird ein pulverförmiges Kontaktinsektizid, wie Derrispulver, Pyrethrumpulver, das Kondensationsprod. von 2 (Mol) p-Dichlorbenzol mit 1 Chloral, 1-Rhodanmethylnaphthalin, 1-Rhodanmethyltetrahydronaphthalin u. dgl., aufgebracht u. alsdann das Haftmittel in nicht klebrigen Zustand gebracht. Geeignete Haftmittel sind: Stärke, Kollodium, Agar-Agar, Casein, Polyvinylacetat, Polyvinyläther u. dgl. Als Unterlagen dienen Papier, Pappe, Holz, Glas u. dgl. (Schwz. P. 251 817 vom 6/5. 1946, ausg. 16/8. 1948. Holl. Prior. 25/2. 1944.) KARST. 6313

J. Delpéch & ses Fils, Toulouse, und Comp. de Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Lyon, Frankreich, Herstellung eines beim Verdünnen mit Wasser eine Arsenbrühe bildenden Produktes. Arsensäureanhydrid wird mit feingemahlenem Kalk u. einem Metallsalz, z. B. Al-, Mg-, Fe-, Zn-, Cu-Sulfat, oder Bleinitrat u. Trägerstoffen, wie Talkum, Bentonit, Kaolin, Ton u. dgl., Netzmitteln u. Farbstoffen innig vermischt. Das Gemisch wird in Mengen von 500–1000 g in 1 hl W. suspendiert u. zur Bekämpfung von Kartoffelschädlingen (Doryphora) oder Rebläusen verwendet. (Schwz. P. 250 288 vom 2/7. 1945, ausg. 16/6. 1948. F. Prior. 5/5. u. 22/6. 1942, 4/1. u. 8/12. 1943, 14/3. u. 21/4. 1944 u. 25/1. 1945.) KARST. 6313

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Bekämpfung von Schädlingen. Man verwendet Spritzbrühen, die neben Schädlingsbekämpfungsmitteln, wie Cu-Oxychlorid, Bleiarсениat, kieselfluorwasserstoffsäurem Ba, S, 4.4'-Dichlordiphenyl-trichlormethylmethan, 3.6-Dinitromonochlorcarbazol, 2.4-Dinitrorhodanbenzol, Tetramethylthiurammono- u. -disulfid u. dgl., härtbare Aminoplaste u. Härtingsbeschleuniger enthalten, wobei Härtingsbeschleuniger in solcher Mengen u. von solcher Beschaffenheit verwendet werden, daß keine Schädigung der lebenden Pflanze u. eine starke Erhöhung der Haftfestigkeit der Beläge eintreten. Härtbare Aminoplaste sind Harnstoff oder Melaminharze, Härtingsbeschleuniger Ammonsalze stärkerer Säuren. Die aus den Mitteln hergestellten Spritz-

brühen dienen zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers, des Heu- u. Sauerwurmes, des Erbsenblatrandkäfers, der Obstmaden u. Stallfliegen. Die Spritzbeläge weisen auch eine gute Reibechtheit auf. (Schwz. P. 248 396 vom 15/5. 1945, ausg. 2/2. 1948.) KARST. 6313

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Bekämpfung von Schädlingen. Verbb. der allg. Formel $R-CO-CH = CHX$ werden verwendet, worin R einen arom. Rest, bes. einen solchen, der durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, bedeutet u. X für ein Halogenatom steht. Prodd. obiger Zus. sind z. B.: *Phenylchlorvinylketon, 4-Chlorphenylchlorvinylketon, 4-Nitrophenylchlorvinylketon, Diisopropyl-2-methoxyphenylchlorvinylketon* usw. Weitere Schädlingsbekämpfungsmittel, inerte Stoffe, Netz- u. Haftmittel werden den Verbb. zugesetzt. Das Gemisch wird zu Spritz- oder Stäubemitteln verarbeitet, die zum Schutz von Pelzen u. Federn u. zur Vertilgung von Insekten, wie Fliegen, Mücken u. dgl., dienen. (Schwz. P. 249 067 vom 13/7. 1945, ausg. 16/3. 1948.) KARST. 6313

Karl Arnold, Reiden, Schweiz, Vertilgungsmittel für Pflanzenschädlinge im Boden, wie Engerlinge, Werren usw. Das Mittel besteht aus einem Gemisch aus pulverisiertem Kalk, bes. Jurakalk, zu einer Korngröße von ca. 0,5 mm gemahlen, Teer, Schwefeläther u. einem Öl, bes. Heizöl. Als Teer werden Holzteer oder andere Teerarten mit scharfem Geruch u. bitterem Geschmack verwendet. Das Mittel kann in fester oder fl. Form, z. B. in W. oder Jauche gelöst bzw. suspendiert, auf Wiesen oder Ackerland aufgebracht werden. Infolge seiner erstickenden Wrkg. auf die Atmungsorgane u. seines Angriffes auf die Häute der Schädlinge tötet das Mittel diese ab, richtet die Brut zugrunde u. übt im weiteren Umkreis durch den scharfen, ätzenden Geruch auf noch vorhandene Schädlinge eine vertreibende Wrkg. aus. (Schwz. P. 253 891 vom 3/3. 1947, ausg. 16/11. 1948.) KARST. 6313

B. J. Krijgsman, De insecticidewerking van derris. 's-Gravenhage. T. N. O. 1948. (158 S.) f. 9.—
Walter Ludwig Kublisa, Entwicklungslehre des Bodens. Wien: Springer. 1948. (XI + 215 S. m. 5 Textfig. u. 36 Abb.) DM 24.—

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

E. Mazanek, Profil eines Hochofens. Vor- u. Nachteile der derzeitigen Hochofentypen. (Hutnik 15. 158—64. April 1948.) H. HAHN. 6370

J. Taylor, R. P. Towndrow und J. D. Gilchrist, Stoff- und Wärmebilanz eines modernen Hochofens. (J. West Scotland Iron Steel Inst. 56. 126—44. 1948—49.) HAUG. 6370

Edward Terlecki, Erstarrungskern im Hochofen. Es wurden die im Hochofen nach Erstarrung des Kerns unterscheidbaren Schichtungen untersucht u. in graph. Darst. wiedergegeben: unverbrannter Koks, Zone der Versinterung mit dem Ofenfutter, gebrannter Dolomit, ungebrannter Dolomit, gelbes Pulver einschließender Raum. Chem. Zus. der schwarzen Versinterungen des Abstichloches: 49,2 (%) Na_2CO_3 , 3,5 $NaCN$, Spuren K_2CO_3 , 13,5 $ZnCO_3$, 6,0 SiO_2 , 6 C, 4,0 Al_2O_3 , 1,0 $PbCO_3$, 3,0 Fe_2O_3 u. 15,0 sonstige Bestandteile. — Der gelbe Staub bestand aus 31,46 (%) Zn, 0,47 S, 1,37 Pb, 13,88 CaO, 8,79 MgO, 6,30 SiO_2 , 6,24 Fe u. 31,49 anderen Bestandteilen. Infolge der Vermischung mit zerfallendem Dolomit ergab die Analyse keine konstanten Werte. Ggw. von Zn begünstigt die Bldg. des unsymm. Erstarrungskerns. Wie das Vorhandensein von S-Ausblühungen beweist, wird der S im wesentlichen von den Gichtgasen verdrängt. Ein prinzipieller Faktor von großem Einfl. ist der S-Geh. der ungebrannten Ziegel. (Hutnik 15. 202—04. Mai/Juni 1948.) FREYTAG. 6370

W. H. Salmon, Der Metallurge in der Gießerei. Bes. wird eingegangen auf die Vermeidung von Gasblasen u. Warmrissen sowie auf die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Gußstücke. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. B 82—B 89. 1947/1948.) HABBEL. 6382

F. Goederitz, Elektrisch beheizte Formguß-Kokillen. Im Vgl. zu den Nachteilen einer Gashheizung brachte eine brauchbare Lsg. die Verwendung von Stahlrohr-Heizkörpern von 9 mm \varnothing , 1 m Länge u. 750 W Leistung, die biegsam sind u. daher um die Form herumgelegt werden können. Die Vorteile der elektr. Beheizung vor der Gasbeheizung werden durch Temp.-Zeit-Diagramme dargelegt. (Arch. Metallkunde 2. 82—86. März 1948.) RÜDIGER. 6382

W. A. Turner, Chemisch überzogener Sand. Ein neues, hitzebeständiges Bindemittel für Gießereiformsand. Der Formsand wird mit einem plast. KW-stoff überzogen u. ist für Eisenguß u. auch für die Herst. von Gußstücken aus Bronze, Al u. Stahl geeignet. Die Oberfläche der Gußstücke ist einwandfrei; Schülpen oder Sandstellen an den Gußstücken treten nicht auf. (Iron and Steel 21. 483—84. Nov. 1948.) FENNEL. 6382

Edmund T. Richards, Einfluß von Kohlenstaubzusätzen zum Formsand (NE-Guß). Der Steinkohlenstaub soll einen möglichst hohen Gasgeh., einen möglichst niedrigen Aschegeh.

u. einen geringen Vermahlungs- bzw. Siebrückstand aufweisen (Mindestgasgeh.: 26 bis 32 (%), Aschgehalt: 8–12, Siebrückstand bei einem 4900–5000-Maschensieb 10–12). Zusatzmenge zum Formsand: Bei geringen Wandstärken bis ca. 5%, bei größeren Wandstärken bis 7%. Über den Einfl. des Steinkohlenstaubes u. Holzmehlzusatzes gehen die Ansichten auseinander. Die häufig beobachtete Verbesserung der Gasdurchlässigkeit erstreckt sich beim Zusatz von Steinkohlenstaub nur auf grüne Sande. Bei Verwendung von Holzmehl ist das Material stets in mit W. getränktem Zustand zu verwenden. Bei hohen Temp. (z. B. 1000°) verhält sich der mit Holzmehl versehene Formsand wesentlich besser als in Ggw. von Steinkohlenstaub. (Neue Gießerei 33/35. [N. F. 1.] 147–48. Nov. 1948. Berlin-Karlshorst.) FENNEL. 6382

W. G. Scott, *Walzenguß*. (C. 1950. I. 451.) (J. West Scotland Iron Steel Inst. 56. 1–21. 1948/1949.) HAUG. 6382

Hubert Juretzek, *Lunkerbildung und Erstarrungsvorgänge im Stahlguß*. Um einen geordneten Erstarrungsablauf in dem gesamten Gußstück zu gewährleisten, muß die Erstarrung in den einzelnen Querschnitten verzögert bzw. beschleunigt werden. Hierzu dienen Schaffung günstiger Querschnittsverhältnisse, zweckmäßige Kühlung einzelner Querschnitte, Wahl der Anschnitte u. Begünstigung der Druckwrkg. des fl. Stahles auf die erstarrenden Querschnitte. (Neue Gießerei 33./35. [N. F. 1.] 139–46. Nov. 1948. Witten.) FENNEL. 6382

J. S. Smart jr. und A. A. Smith jr., *Ununterbrochenes Gießen von Strängen und Röhren aus Kupferlegierungen*. Bei dem durch die AMERICAN SMELTING & REFINING Co. entwickelten „Asarco“-Verf. läuft der Gießwerkstoff aus dem Schmelzofen in den eigentlichen Gießbehälter, aus dem er infolge seiner Schwerkraft durch eine oder mehrere Bodenöffnungen in die Gießform fließt, wo er schnell erstarrt u. gegebenenfalls nach Verlassen der Form noch eine Kühlvorr. durchwandert. Die nach verschied. Gießverff. erhaltenen physikal. Eigg. von Gußstücken aus Cu-Legierungen mit Sn, Pb u. Zn sind zum Vgl. tabellar. zusammengestellt. Das Verf. ist anwendbar beim Vergießen von Legierungen mit mindestens 65 (%) Cu, bis 13 Sn, bis 25 Pb, bis 10 Zn u. bis 5 Ni. (Metal Ind. [London] 73. 347–49. 372–73 5/11. 1948.) FENNEL. 6382

J. E. Hurst, *Hochofenroheisen. Klassifizierung amerikanischer Roheisensorten*. Chem. Zus. u. Verwendungszweck der einzelnen Roheisensorten werden eingehend beschrieben u. anschließend die Probenahme sowie das Fertigmachen der für die chem. Unters. erforderlichen Späne geschildert. (Iron and Steel 21. 611–13. Dez. 1948.) FENNEL. 6400

E. F. Brown, *Hochofenroheisen. Entsilicieren durch Zusatz von Walzenzunder*. Dem Roheisen des Hochofens wird unmittelbar hinter dem Abstichloch laufend Walzenzunder zugegeben mit der Absicht, eine Oxydation des Si in der Pfanne zu erreichen. Im Durchschnitt sank der Si-Geh. von 1,27% auf 0,93%, während der Mn-Geh. von 0,95% auf 0,75% absank. Einfl. des Zusatzes auf die Schlackenbildung. Die Verss. werden verglichen mit amerikan. Verss. zum Entzuge des Si, namentlich mit den Verff. von NICHOLS u. JONES. Wenn auch der Wirkungsgrad des Verf. nur 76% beträgt, so ist es doch für die laufende Produktion geeignet. Si-armes Roheisen ist für viele metallurg. Prozesse von Vorteil. (Iron and Steel 21. 367–71. 409–10. Sept. 1948. Skinningrove Iron and Steel Works.) RÜDIGER. 6400

Józef Kuczewski, *Die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens*. Schrifttumsübersicht. (Hutnik 15. 227–36. Mai/Juni 1948. Nowa Sól.) FREYTAG. 6402

Wladyslaw Klimezyk, *Die Fehler bei halbgehärteten Gußeisenwalzen*. Ausführliche Besprechung u. Darst. der technolog. Ursachen der Fehler. — Literatur. (Hutnik 15. 304–21. Juli/Aug. 1948.) FREYTAG. 6402

A. A. Ryschikow und A. W. Bobrow, *Modifiziertes Gußeisen*. Von den modifizierten Gußeisen der Marken Дочр 2611–44 wird dasjenige von der Zugfestigkeit $\sigma_B = 32 \text{ kg/mm}^2$ nur in wenigen Werken im Ural, das Gußeisen von $\sigma_B = 35 \text{ kg/mm}^2$ nur in einzelnen Werken u. dasjenige von $\sigma_B = 38 \text{ kg/mm}^2$ z. Zt. in keinem Werk erzeugt. Die mechan. Eigg. der modifizierten Gußeisensorten stehen im engen Zusammenhang mit dem Legierungskoeff. $K = (\text{Cr} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Mo})/(\text{Si} + \text{C})$, wobei Cr, Ni usw. den Prozentgeh. im Gußeisen anzeigen. Je größer K, desto besser sind die mechan. Eigenschaften. Die Gußeisen lassen im Schlibbild keine wesentlichen Unterschiede in der Ausbildung u. Anordnung des Graphits erkennen, jedoch ist bei höherem K das Bruchgefüge feiner u. die Festigkeit der metall. Grundmasse höher. Beim Schmelzen empfiehlt es sich, von natürlich legierten Gußeisensorten auszugehen, um den modifizierten Gußeisen verhältnismäßig kleine Zusätze von Legierungselementen (Cr u. Ni) zu geben. Hierbei ist es nicht notwendig, den C-Geh. stark zu verringern. Als Zusätze sind grobe Späne oder Stahlgußtrichter geeignet. Je höher das Verhältnis der Oberfläche zum Vol. der Stahlstücke, desto

gleichmäßiger u. schneller vollzieht sich das Schmelzen u. desto höher ist die Abstichtemperatur. Die Auffassung, daß der Zusatz von feinerem Stahlbruch eine Erhöhung der Aufkohlung bewirkt, hat sich nicht bestätigt. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 9. 33—38. Sept. 1948.) VOLLENBRÜCK. 6404

A. W. Bobrow, A. A. Ryshikow, W. A. Tichomirow, L. S. Ananjin und W. L. Ponomarew, *Einführung von modifiziertem Gußeisen an Stelle von Elektrostaht*. Es wird die Abhängigkeit zwischen den mechan. Eigg. von Gußeisen u. dem Legierungskoeff. (prozentuales Verhältnis der Summe des Mn, Cr u. Ni zur Summe des Si u. C) festgestellt, sowie die Frage der Auswahl der Vorbereitungsmeth. für den Modifikator besprochen. Für die Modifizierung wird ein 75%ig. Ferrosilicium verwendet. Für Güsse erfolgt die Einführung auf der Rinne des Kupulofens in einer Menge von 0,8%. Zum Ausschmelzen werden 50—80% Stahlspäne verwendet. Das erhaltene modifizierte Gußeisen hat folgende Kennziffern: Biegefestigkeit 102,4 kg/mm², Zerreißfestigkeit 42,4 kg/mm², Schlagzähigkeit 1 mkg/cm², Dehnung 1,2% u. Ermüdungsgrenze 22 kg/mm². (Промышленные Энергетики [Industr. Energetik] 5. Nr. 7. 12—13. Juli 1948.) R. RICHTER. 6404

R. G. McElwee, *Mit Vanadin legiertes Gußeisen*. Überblick über die Zus., Festigkeitseigg. u. Verwendung von mit V, Mo—V, Ni—Cr—Mo—V, Cr—Mo—V oder Ni—Mo—V legiertem Gußeisen. (Vancoram Rev. 6. Nr. 1. 12. 1948.) HOCHSFEIN. 6404

E. T. Eagan, *Verschleiß von Grauguß-Laufbüchsen für Dieselmotore*. Ein Vgl. zwischen Gefügeaufbau u. Verschleiß für verschied. Graugüsse zeigt eindeutig, daß lamellarer Graphit in perlit. Grundmasse das beste Verschleißverh. nicht warmbehandelten Gußeisens zeigt. Sofort im Auftreten von Ferrit, selbst in kleinsten Anteilen, steigt der Verschleiß von 0,025 mm auf 0,05 mm/1000 Std. Laufzeit. Der Einfl. der Zus. ist von untergeordneter Bedeutung, wenn Ferrit auftritt, wie der Vgl. eines Cr-legierten ferritfreien Gußeisens mit einem ferrithaltigen, Mo-legierten zeigt. Cu jedoch, in Gehl. von 0,8 bis 1,0%, hatte in einem ferritfreien Grauguß, vermutlich durch Umhüllung des Primärkorns, zur Folge, daß der Verschleiß auf 0,15 mm/1000 Std. stieg. Ein unlegiertes Gußeisen mit 3,0—3,2 (%) C, 1,15—1,35 Si, 0,9—1,10 Mn, bis 0,2 P u. bis 0,12 S, auf 415 Brinell induktiv gehärtet, zeigte mit 0,0125 mm/1000 Std. den geringsten Verschleiß. Für alle Verss. wurde als Kolbenringwerkstoff ein Gußeisen mit 2,9—3,2 C, 2,6—3,1 Si, 0,5—0,8 Mn, 0,4—0,7 P u. bis 0,08 S verwendet. Das Gefüge ist für alle Zuss. abgebildet. (Foundry 76. Nr. 5. 134—39. 308—12. Mai 1948. Grove City, Pa., Cooper-Bessemer Corp.) KRÄMER. 6404

M. M. Tirbowski, *Modifizierter Temperguß*. Das Modifizieren des weißen Temperroh-gusses ist ein neues Verf. zur Beschleunigung des Temperns. Als Modifikatoren werden verwandt: Ferrosilicium (mit 75% Si), eine Legierung von Ferrosilicium u. Al, die dem geschmolzenen Gußeisen zugesetzt werden. Die besten Erfolge wurden mit Ferrosilicium erzielt. Als Ausgangsmaterial diente weißes Gußeisen der Zus.: 2,2—2,8 (%) C, 0,8 bis 1,2 Si, 0,3—0,5 Mn, 0,1—0,12 P, 0,05—0,06 S. Das im Kupulofen geschmolzene Eisen floß über eine Rinne in einen Flammofen u. wurde in einem Formkasten zu Proben von verschied. Dicke vergossen. Untersucht wurde, bei welchen Höchstzusätzen von Ferrosilicium u. bei welchen Probedicken das Eisen noch weiß erstarrt. Der Höchstzusatz betrug bei Wanddicken von 5—25 mm 0,4—0,05% Ferrosilicium (75%). Hatte das aus dem Kupulofen ausfließende Eisen 1300—1400° nicht erreicht, so mußte als Modifikator anstatt Ferrosilicium Al oder eine Legierung von Al u. Ferrosilicium gewählt werden. Durch den Ferrosiliciumzusatz zum weißen Gußeisen wird die Zahl der Graphitkeime vergrößert u. die Temperkohleldg. bei 2—4mal kürzerer Temperzeit verbessert. Durch Beschleunigung der Temperung werden die mechan. Eigg. des schiedbaren Gusses nicht verschlechtert. An die Gattierung u. die Gießformen werden keine erhöhten Anforderungen gestellt. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 9. 38—41. Sept. 1948.) VOLLENBRÜCK. 6406

K. Radzwicki, *Die Nutzbarmachung polnischer armer Eisenerze*. Vf. verarbeitet nach dem KRUPPSCHEN Rennverf. poln. Brauneisenerz mit 42,80% u. Spateisenstein mit 26,64% Fe in Gemischen 60—75:40—20, zusammen mit Kohlenstaub. Auf Grund von Versuchsschmelzen wird eine Bilanz aufgestellt. (Hutnik 15. 151—57. April 1948.) R. K. MÜLLER. 6408

W. C. Newell, *Verwendung von Sauerstoff zur Stahlgewinnung*. Die Vorteile der Verwendung von Sauerstoff bzw. von mit O₂ angereicherter Luft beim BESSEMER-Verf. werden beschrieben. (Nature [London] 162. 518—19. 2/10. 1948.) ENSSLIN. 6408

G. Loose, *Ein neues Verfahren der Herstellung von Stahl durch Verblasen mit Aluminium*. Berichtet wird über Vor- u. Betriebsverss. zum Schmelzen von Stahl in einem ROBERTS-TROPENAS-Konverter, bei denen an Stelle von Si als Desoxydationsmittel Al oder Al + Si verwandt werden. Als Einsatz wird ein Roheisen mit ca. 2,97 (%) C, 0,08 Si,

0,6 Mn u. 0,092 P verwendet. Es lassen sich Stähle mit 0,07—0,10 C erschmelzen. Erörtert werden die Desoxydationsvorgänge u. es werden Angaben über den erforderlichen Al-Verbrauch gemacht. Die Schlacken enthalten 31—37% Al₂O₃. Die erschmolzenen Stähle haben eine große Beständigkeit gegen Alterung. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 30. 127—48. Dez. 1948. Usines la Brugeoise.) HOCHSTEIN. 6408

E. T. Linacre, *Viscosität, ein kritischer Überblick über die Viscosimetrie der geschmolzenen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. VI. betrachtet die vorhandenen Meßmethoden u. die Ergebnisse über die Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. u. der Zusammensetzung. Bes. werden die Messungen von THIELMANN u. WIMMER, SAITO u. MAT SUKAWA u. GENNER an geschmolzenen weißen Gußeisen betrachtet, während für graues Gußeisen die Messungen von ESSER erwähnt werden. Kurvenmäßige Darst. der Ergebnisse. Zum Schluß werden alle in der Literatur benutzten Methoden der Viscositätsmessung zusammengestellt. Eine krit. Sicht führt dazu, die WIMMERSche Meth. als die beste für die Messungen an Stahl anzusehen. (Iron and Steel 21. 315—24. 363—66. Aug. 1948. Physics Dep. B. I. S. R. A.) RÜDIGER. 6408

E. I. Feldstein, *Der Einfluß des Wärmebehandlungsgebietes und des Feingefüges von Stahl auf die Sauberkeit der bearbeiteten Oberfläche*. Das Feingefüge, das bei Putzbearbeitungen von Stahl bei niedrigen Schneidgeschwindigkeiten die sauberste Oberfläche liefert, besteht aus feinlamellarem u. sorbitartigem Perlit sowie Ferrit in Form eines dünnen Netzes von mittlerer Korngröße. Eine grobe, ungleichförmige Ferritausbldg. verschlechtert die Oberflächensauberkeit, bes. bei mittlerer Korngröße. Eine bedeutende Ferritmenge, jedoch nicht in Form grober, ungleichmäßiger Anhäufungen, zeigt keinen verschlechternden Einfluß. Größere Mengen an sorbitförmigem Perlit verbessern die Oberflächensauberkeit, während mittelamellares Perlit sie verschlechtert. Bei erhöhten Schnittgeschwindigkeiten von 30 m/min u. bes. bei 50 m/min führt eine Vergrößerung der Kornabmessungen zu einer Verschlechterung. Die beste Oberflächensauberkeit bei hohen Schnittgeschwindigkeiten wird im Falle eines gleichförmigen Gefüges von körnigem Perlit erreicht, was bei niedrigeren Schnittgeschwindigkeiten von unter 50 m/min u. bes. bei ca. 5—10 m/min nicht der Fall ist. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 12. 26—36. Dez. 1948.) HOCHSTEIN. 6408

Ss. Ss. Nossyrewa, *Die Diffusion von Wasserstoff in Stahl*. Bei den Verss. besaß Armcro-Eisen für H₂ die größte Durchlässigkeit im Vgl. zu einem Transformatorstahl u. bes. zu einem austenit., nichtrostenden Stahl, was durch eine dichtere Belegung der Atome im Austenitgitter erklärt wird. Die H₂-Diffusion in den Stahl verläuft sowohl durch Lsg. der H-Atome im Metallgitter als auch durch ihre Neigung unter hohem Druck zu den Spalten des Gitters u. zu den mkr. Metallporen. Das Gefüge der Stähle ist einer der wichtigsten Umstände für die Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit. Die größte Diffusionsgeschwindigkeit wird bei normalisiertem Stahl mit sorbit. Gefüge u. die kleinste bei in Öl gehärtetem Stahl mit martensit. Gefüge beobachtet. Eine H₂-Ausscheidung geht in einem Vakuumofen bei 600° vor sich. Martensit besitzt eine geringere H₂-Löslichkeit als andere Stahlfüge. Ein sorbit. Gefüge besitzt eine hohe Löslichkeit u. eine bedeutende Diffusionsgeschwindigkeit. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 307—10. März 1948. Inst. für Chemie u. Metallurgie der Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6408

W. Je. Neimark, *Das Austenitkorn der primären Kristallisation im Stahl*. Es wird ein Verf. zur Ermittlung des Austenitkornes von Stahl, das bei der prim. Kristallisation entsteht, entwickelt, wobei eine stetige Härtung mit einer fl. Probe vorgenommen wird. Hierbei ist es erforderlich, daß die fl. Probe bis zur stetigen Härtung nicht unter die A₃-Temp. abgekühlt wird. Die Vorr. besteht aus einem Porzellangefäß zur Aufnahme des fl. Stahls u. einem Porzellanrohr, das an der einen Seite offen u. auf der anderen Seite mit einem Gummiball versehen ist. Die offene Rohrseite wird auf ca. 900° im Ofen erhitzt u. dann in den fl. Stahl eingetaucht. Mittels des Gummiballes saugt man den fl. Stahl ca. 40—50 mm weit in das Rohr. Nach der Erstarrung der Probe wird das äußere Rohr so schnell entfernt, daß ihre Temp. nicht unter 900° fällt. Darauf wird die Probe mit einem Ende ca. 8—10 mm weit in W. eingetaucht u. hierdurch abgeschreckt. Aus solch stetig gehärteter Probe werden Schiffe hergestellt. Aus solchen Schiffsbildern läßt sich das Austenitkorn, das sich während der Primärkristallisation bildet, deutlich erkennen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1445—49. Dez. 1948. Metallphysikal. Inst. des Zentralen Wiss. Forschungsinst. für Eisenmetallurgie.) HOCHSTEIN. 6408

D. P. Strugowtschikow, *Desoxydation von kohlenstoffarmem, unruhigtem Stahl für weitgehendes Tiefziehen*. Bei der Erzeugung von C-armem, unruhigtem Tiefziehstahl zeigte sich ein hoher Geh. an nichtmetall. Einschlüssen. Der Stahl wurde in bas. 40- bis 50 t-Martinöfen erschmolzen u. in steigendem Guß vergossen. Der Verteilung, der Färbung u. der Größe nach konnten 2 Arten von Einschlüssen unterschieden werden; graue

(dunkelerdfarbige) u. weiße Einschlüsse. Die grauen Einschlüsse sind größer u. gestreckt, sind am Kopf des Gußblocks angereichert; sie erreichen Längen von einigen cm. Die weißen Einschlüsse sind in der Kernzone in Form feiner u. mittelgrober Ausbildung punktförmig angeordnet u. erstrecken sich über den ganzen Blockquerschnitt. Die Bldg. von Tonerdeinschlüssen wird bes. durch die zusätzliche Desoxydation mit Al in der Gießrinne oder im Steigrohr beim Vergießen im Gespann gefördert. Die nichtmetall. Einschlüsse der Kernzone entstehen aus den Desoxydationsprodd. u. der feuerfesten Auskleidung, bes. der Steigrohre u. der Gießrinne. So beeinträchtigt das Desoxydieren des Stahles wesentlich seine Tiefziehfähigkeit. Betriebsverss. führten zu folgendem Verf.: Nachdem der C-Geh. des Stahls auf 0,10% gebracht worden ist, werden dem Bade auf die t Flußstahl 5 kg Spiegeleisen zugesetzt, wodurch eine Teildesoxydation u. ein intensives Kochen des Bades erreicht wird, das den Stahl vor Überoxydation schützt. Während des 15 Min. langen Kochens des Bades sinkt der C-Geh. auf 0,07—0,08% C, worauf Ferromangan zugesetzt wird. Nach 4—5 Min. langem Durchrühren des Bades werden 2,5 kg/t 10%ig. Ferrosilicium u. nochmals Ferromangan zugesetzt. Beim Abstechen soll der Stahl 0,4—0,5% Mn enthalten. In der Gießrinne werden abermals 8 bis 12 kg/40 t Stahl 45%ig. Ferrosilicium zugesetzt, entsprechend einem Geh. des Stahles an 0,010—0,015% Si. Al wird nur in Ausnahmefällen u. dann in geringen Mengen zugesetzt (30 g/t). Auf diese Weise desoxydiert der Stahl, kocht in der Kokille noch 4 bis 5 Min. lang, u. es entstehen auf 40—60 mm Tiefe keine Randblasen im Gußblock. (Сталь [Stahl] 8. 133. Febr. 1948.)

VOLLENBRUCK. 6408

—, *Herstellung von kohlenstoffarmem Ferrochrom*. Hinweis auf ein von R. PERRIN (La métallurgie rapide et sa récente évolution 1946) empfohlenes Verf., das in einer Art von „shaker“ ausgeführt wird, wobei Fe u. Schlacke rasch von einer in die andere von zwei um eine Achse schwingenden Taschen strömen. Die bei Überführung in techn. Maßstab anfänglich beobachteten Schwierigkeiten, eine bei 1800° beständige feuerfeste Führung zu finden, sind beseitigt. Man erhält eine Cr-Ausbeute von 92% bei einem C-Geh. von 0,025—0,04% ohne Zusatz von Ferrotitan oder Ferroniob. (Тидскр. Кјјми, Бергвес. Metallurgi 8. 100. Juni 1948.)

R. K. MÜLLER. 6418

A. Portevin, *Die Zinklegierungen*. Metallographie von Zn u. seinen Legierungen, Schmelzbarkeit, Kristallstruktur, chem. u. mechan. Eig., interkristalline Korrosion u. Volumenänderungen u. Verwendung. (Mém. Soc. roy. belge Ing. Industriels, Sér. B. 7. 280—92. 1948.)

WEITBRECHT. 6426

W. P. Maschowitz und A. S. Ljandress, *Der Einfluß von Zusätzen zu einer Blei-Antimon-Legierung auf das Arbeiten der Roste des Blei-Akkumulators*. 1. Mitt. *Anodische Korrosion der Legierungen*. Ausgangsstoff für die Unters. ist Pb der Marke CO der Tschimkenter Fabrik; dazu werden die gewünschten Beimengungen hinzugefügt. Die Korrosionsverss. werden durch 25 Tage lange anod. Polarisation in H₂SO₄ durchgeführt. Gemessen wird die Veränderung des Gewichtes u. des elektr. Widerstandes u. die Zerreißfestigkeit der Proben. Reines Pb ist korrosionsfester als Pb—Sb-Legierungen, Ag-Zusätze erhöhen die Korrosionsfestigkeit sehr stark, etwas schwächer das As. Ein stark negativer Einfl. des Fe konnte nicht festgestellt werden. Der Einfl. des Bi ist dann schädlich, wenn sein Geh. höher ist als in techn. Pb. Zn u. Mg erniedrigen schon bei geringen Gehh. die Korrosionsfestigkeit der Legierung. Bi-freie Pb—Ca-Legierungen unterscheiden sich korrosionsmäßig wenig von den gewöhnlichen Pb—Bi-Legierungen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 347—61. April 1948. Wiss. Forschungsinst. für Akkumulatoren.)

HELMs. 6430

Tarapada Banerjee und A. J. Allmand, *Über die elektrolytische Abscheidung von Messing aus Cyanidlösungen*. Die Zus. eines Messings, welches aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, dessen Konz. im wesentlichen während der Elektrolyse konstant bleibt, wird durch das Abscheidungspotential bestimmt. Wenn letzteres konstant gehalten wird, wird unabhängig von der Dauer stets das gleiche Messing gebildet. Aus einem Standardbad mit einem Cu + Zn-Geh. von 0,50 g-Atom/Liter u. stets gleichem Geh. an OH⁻ u. CN⁻-Ionen bei kräftiger Rührung u. bei Zimmertemp. kann jede gewünschte Legierung durch Variation des Verhältnisses Cu/Zn in der Lsg. u. des Abscheidungspotentials abgeschieden werden. Solche Abscheidungen enthalten entweder eine reine Phase oder eine Mischung von 2 benachbarten Phasen. Die Grenzen in der Zus. dieser Phasen stimmen nicht genau mit den Gleichgewichtsbedingungen überein. Die Existenzgebiete von α-, η- u. ε-Messing sind einwandfrei erweitert, während das der komplexen γ-Phase eingeengt wird. Es hat den Anschein, als ob die zuerst abgeschiedene Legierung ein α- oder η-Gitter aufbaut, je nach Bedingungen der Kathode, daß die β- u. ε-Phasen sich durch Umwandlung metastabiler Formen der Primärabscheidung bilden u. daß γ-Messing ein Produkt aus einer metastabilen Form des β- oder ε-Messings ist. (Trans. Faraday Soc. 44. 819—33. Okt. 1948. London, Univ., King's Coll.)

E. SEIDEL. 6432

D. G. P. Paterson, *Die Entwicklung von Nimonic 80 bei der Mond Nickel Co.* Die Legierung besteht aus Ni mit 19–22 (%) Cr, 1,5–3 Ti, 0,5–1,5 Al, bis 5 Fe, bis 1 Mn, bis 1 Si u. bis 0,1 C. Die eine Ausscheidungshärtung bewirkenden Verbb. sind Ni_3Ti u. Ni_3Al . Die Legierung besitzt gute mechan. Eigg. bei n. Temp., gute Warm- u. Kriechfestigkeit bei erhöhter Temp. u. gute Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Einfl. der Abgase von Gasturbinen. Die beste Kriechfestigkeit wurde erzielt nach 8std. Lösungsglühung bei 1080° mit nachfolgender Luftabkühlung; darauf 16std. Anlassen bei 700°. (Sheet Metal Ind. 25. 2029–37. Okt. 1948.) WERNER. 6434

H. Hohn, *Amalgamm metallurgie.* Es wird eine Übersicht über die Arbeiten gegeben, die die Gewinnung der wichtigen Metalle unter Verwendung von Hg-Zwischenstufen zum Gegenstand haben. Das Arbeiten mit kaltfl., metall. Phasen ermöglicht bedeutsame Fortschritte gegenüber dem bisherigen Stand der Technik. Man kann so reinere Metalle aus minderwertigen Rohstoffen als bisher gewinnen. Diese Verff. bauen sich nicht auf Kohle, sondern auf Elektrizität als Energieträger auf. Es werden die Vorläufer der Amalgamm metallurg. Verff. beschrieben, die techn. wichtigen Amalgameigg. in einer Übersicht zusammengefaßt, die wichtigsten Einzelheiten über Amalgamapp. mitgeteilt u. einige prakt. Beispiele für die Amalgamm metallurg. Gewinnung von Zn, Pb, Al, Mn u. anderen Prodd. erörtert. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 15–31. Jan./Febr. 60–68. März/April. 102–14. Mai/Juni 1948. Wien, Bundesministerium für Vermögenssicherung u. Wirtschaftsplanung.) WESLY. 6438

G. Chaudron, P. Lacombe und N. Yannaquis, *Die Beziehung der intergranularen Korrosion von Rein-Aluminium zum Verhalten der Korngrenzen während des Schmelzens.* Ein rechtwinkliges Al-Blech von 1 mm Dicke wurde in einem Ofen so erhitzt, daß zwischen den Enden ein Temperaturunterschied von 10° bestand. In einem Bereich konnte nur ein Schmelzen der Korngrenzen beobachtet werden. Hier spielt die Verunreinigung nur eine untergeordnete Rolle. Den Hauptauschlag gibt die verschiedene Kristallitanordnung an der Korngrenze. Dieses Schmelzen wird auf eine mehr oder weniger große gestörte „Übergangs“struktur zurückgeführt, was durch Anätzen mit HCl sichtbar gemacht werden kann. Bei längerem Erhitzen (15 Std.) nahe unterhalb des F. wurde der umgekehrte Effekt beobachtet, daß nämlich der Kristall angegriffen wurde, während die Korngrenzen nicht korrodiert waren. (Nature [London] 162. 854–55. 27/11. 1948. Vitry, Seine, Lab. de Vitry.) HAUFFE. 6442

H. Nowotny, *Gewinnung von Silumin aus hochprozentiger Aluminium-Silicium-Vorlegierung durch Seigern.* Es wird ein neues Verf. angegeben, das mit einfachen Mitteln erlaubt, aus elektrotherm. gewonnener Al-Si-Vorlegierung das übereutekt. Si abzutrennen. Dieses wird mit Salz u. Pb ausgerührt; als Restschmelze gewinnt man hierbei eine Legierung, die etwa dem *Silumin* entspricht. Der Seigervorgang wird eingehend besprochen. Die Möglichkeiten zur Nachbehandlung des durch Seigern gewonnenen *Silumin*s werden angegeben. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 86–92. Mai/Juni 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) WESLY. 6442

W. I. Pumphrey und P. H. Jennings, *Eine Betrachtung über die Natur der Sprödigkeit bei Temperaturen oberhalb der Soliduslinie in Gußstücken und Schweißungen in Aluminium-Legierungen.* Rißbildg. in Al-Legierungen bei Temp. oberhalb der Soliduslinie tritt auf in dem spröden Temperaturgebiet zwischen der wirklichen Solidustemp. u. der Temp., bei welcher ein kohärentes dendrit. Gefüge zuerst in der Legierung während der Abkühlung vom fl. Zustand gebildet wird; sie ist ein Ergebnis von Kontraktionsspannungen. Die einer Legierung anhaftende Tendenz zur Rißbildg. bei Temp. oberhalb der Soliduslinie (Schrumpfsprödigkeit) ist der Größe des spröden Gebietes u. der während der Abkühlung durch dieses Gebiet auftretenden Kontraktion direkt proportional u. ist unabhängig von allen äußeren Faktoren, ausgenommen denjenigen, welche die Größe des spröden Gebietes verändern. Diese wird durch einen Umstand beeinflusst, welcher den Ablauf der Verfestigung abändert. Er wird zunächst bestimmt durch den Aufbau der Legierung, ist aber auch abhängig von dem Betrag u. der Art der Verteilung der eutekt. Fl. innerhalb der Masse. Eine geringste Schrumpfsprödigkeit in einer bes. Legierung wird von Bedingungen begleitet, in welchen keine Tendenz für ein Einschließen der eutekt. Fl. zwischen den wachsenden dendrit. Armen während der Erstarrung besteht, wenn also das gesamte Eutektikum nach der Erstarrung an den Kristallkorngrenzen liegt. Der Grad, mit dem die Fl. zwischen den Dendritenarmen während ihres Wachsens eingeschlossen wird, ist eine Funktion der linearen Kristallwachstumsgeschwindigkeit, welche ihrerseits von solchen Faktoren, wie Abkühlungsgeschwindigkeit u. endgültiger Kristallgröße, abhängig ist, obschon sek. Faktoren wie Gasgeh. der Legierung u. die Wrkg. von Legierungszusätzen auf die Dendritbildg. auch von Wichtigkeit sind. Die Bedingungen, welche das Auftreten von Rißbildg. in einer Stumpfschweißung zwischen zwei parallelen Blechen einer

Al-Legierung beherrschen, wurden mathemat. untersucht, u. eine Beziehung wurde formuliert, welche eine Schätzung ermöglicht, wie die Schweißrißbildg. durch Änderung in den physikal. Eigg. des Materials während der Schweißung oder durch Änderung der Schweißtechnik beeinflußt wird. Diese Beziehung zeigt bes. an, daß die Wahrscheinlichkeit der Rißbildg., die unter solchen Bedingungen auftritt, größer wird mit dem Größerwerden des Ausmaßes des spröden Temperaturgebietes, der Schweißgeschwindigkeit, der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schweiße, des Grades der Behinderung, denen die Bleche während der Schweißoperation ausgesetzt sind, der Wärmeleitfähigkeit oder des linearen therm. Ausdehnungskoeff. des geschweißten Materials. (J. Inst. Metals 75. 235—56. Dez. 1948. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6442

W. I. Pumphrey und D. C. Moore, *Eine Betrachtung über die Natur der Sprödigkeit bei Temperaturen unter der Soliduslinie in Gußstücken und Schweißungen in Aluminium-Legierungen*. Rißbildg. bei Temp. unter der Soliduslinie wurde in Legierungen im System Al—Cu—Mg, Al—Cu—Mg—Si u. Al—Zn—Mg, sowie in einer Al-Legierung mit 33% Mg festgestellt. Das Auftreten solcher Rißbildg. hängt ab von der Dehnbarkeit der Legierung, von den Bedingungen äußerer u. innerer Spannungen, welchen das abkühlende Metall bei Untersolidustemp. unterworfen ist, u. vom Betrage der Rißbildg. bei Temp. oberhalb der Soliduslinie während der Abkühlung des Metalls aus dem fl. Zustand. Legierungen, die bei Temp. unter der Soliduslinie bei der Schweißbrissigkeitsprobe Rißbildung zeigen, verhalten sich bei der Ringußprobe nicht immer gleich. Der Unterschied zwischen den beiden Proben liegt in der spannungserhöhenden Wrkg. des Kerbes an dem einen Ende der Schweiße bei der Schweißprobe. Rißbildg. bei Untersolidustemp. tritt bes. während der Abkühlung von Gußstücken auf, die von großen Abmessungen oder von komplizierter Form sind, wenn die Legierung eine niedrige Kaltbildsamkeit besitzt. — Schrifttumsangaben. (J. Inst. Metals 75. 257—67. Dez. 1948.) HOCHSTEIN, 6442

Hans Hofmeister, *Die Herstellung von Eisenpulver nach dem Mannesmann-Verfahren*. Erörtert werden die verschied. Verf. zur Herst. von Eisenpulvern, u. zwar durch Red. reiner oxyd. Erze mit gasförmigen oder bei der Red. vergasenden Reduktionsmitteln, durch Gewinnung aus der Gasphase (Carbonyl-Verf.), durch elektrolyt. Abscheidung, durch mechan. Zerkleinerung von Metalldrähten oder Spänen (bes. nach dem HAMETAG-Verf.), durch Granulierung von fl. Roheisen oder Stahl im W. mit anschließender Feinzerkleinerung nach dem Bochumer-Verf. sowie durch das Roheisen—Zunder-Verf. (RZ-Verf.), das durch Zerstäubung einer fl. Roheisen—Kohlenstoff-Legierung mit Dampf oder Luft in einem Wasserstrahl nach dem MANNESMANN-Verf. oder durch Zerschlagen einer fl. Roheisen—Kohlenstoff-Legierung im Wasserstrahl auf Schleudermaschinen nach dem DEGUSSA-Verf. ausgeführt wird. Das letztgenannte Verf. hat die besten Zukunftsaussichten, da beim Verarbeiten fl. Fe—C-Legierungen keine Gefahr von Siliceinschlüssen besteht. Ferner ist außer der Analyse die Form des Pulverkornes ausschlaggebend, da sich durch das Zerstäuben der Fe—C-Legierungen unter genau geregelter Oxydation hauptsächlich Hohlkugeln bilden, die durch einen inneren Kohlenoxydgasüberdruck aufgesprengt werden, so daß außer feinen Pulverkörnern Halbschalen u. Viertelschalen in den verschiedensten Formen entstehen, die sich beim Pressen gut ineinander verfilzen. Dieses Verf. ist sehr anpassungsfähig, da durch Veränderung der Zerstäubungsbedingungen die Form der Metallkörnchen geändert werden kann. Auch Pulver aus Nichteisenmetallen lassen sich mit der von MANNESMANN entwickelten Düse herstellen. Neben dem Verdünnungsverf. hat sich auch das Schleuderverf. im Großbetrieb bewährt. Beschrieben wird die Herst. von Pulvern nach dem MANNESMANN-Verf. unter Angabe der erforderlichen Betriebseinrichtungen, der Glühung des Rohpulvers bei ca. 1000° u. der Behandlung des Fertigpulvers. (Demag.-Nachr. 1948. 4—7. Duisburg.) HOCHSTEIN. 6474

N. N. Krjukowski, *Elektroden der Marke M33-01*. Es werden neue Schweißelektroden besprochen, deren Überzug aus einer Mischung von Hämatit, Kaolin, Ferromangan, Marshallit, Kreide, Rohmagnesit u. Wasserglas besteht. Die Bestandteile müssen nachst. Bedingungen entsprechen: Der Hämatit oder Roteisenstein soll mindestens 52 (%) Fe u. nicht mehr als 15 SiO₂, 3 CaO + MgO, 0,07 P u. 0,03 S enthalten; Kaolin I. Sorte: C-armes Elektroferromangan; Marshallit (pulverförmiger Quarz oder Bergmehl) mit 90 bis 98 SiO₂, 0,25—0,7 Al₂O₃, 0,1—0,75 Fe₂O₃, 0,15—0,9 MgO, 0,2—0,6 CaO, Spuren von S u. P; Magnesit mit nicht unter 90 MgCO₃. Der Überzug hat bei Elektroden mit einem Ø von 4 mm eine Stärke von 1 ± 0,1 mm, mit einem Ø von 5 mm 1,2 ± 0,1 mm u. mit einem Ø von 6 mm 1,5 ± 0,1 mm. Für das Eintauchverf. wird Wasserglas (D. 1,35 bis 1,40) in einer Menge von 12,5 Liter auf 100 kg Mischung, für das Auftragverf. ein solches mit der D. 1,45 in einer Menge von 10 Liter auf 100 kg Mischung verwendet. Der Überzug wird zunächst bei 18—25° getrocknet u. dann bei 280—300° 1½ Std. geglüht. Die Elektroden haben nachst. mechan. Eigg., gemessen bei 20°: Festigkeitsgrenze 48,0 kg/cm², relative Dehnung 20%, Schlagzähigkeit 11,5 kg/cm². Beim längeren

Lagern nehmen die Elektroden Feuchtigkeit auf; sie müssen daher vor dem Gebrauch bei 200° 1 Std. geglüht werden. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948, Nr. 8. 16—17. Aug.) R. RICHTER. 6506

Alloy Research Corp., Baltimore, Maryland, V. St. A., Erschmelzen von nichtrostendem Stahl. Der Stahl wird im Elektroofen durch Einschmelzen von Fe- u. Cr-haltigen Materialien unter Bldg. eines Metallbades u. einer Schlacke mit nachfolgender Red. von wenigstens einem Teil der in der Schlacke vorhandenen Fe- u. Cr-Oxyde mittels eines nicht C-haltigen Reduktionsmittels hergestellt. Die Einsatzmaterialien sind zum Teil aus Cr-haltigen Abbränden zusammengesetzt. In den Ofen wird während der Red. ein an Ti-Oxyd reiches Mittel eingeführt, dessen Menge zur Verflüssigung der Schlacke ausreicht. Hierzu wird vorzugsweise Ilmenit, Titanit oder Rutil verwendet, während als Reduktionsmittel Si mit Kalkzusatz benutzt wird. Das Verf. läßt sich in kurzer Zeit durchführen. (Schwz. P. 250951 vom 15/3. 1945, ausg. 2/8. 1948. A. Prior. 4/4. 1942.) HABEL. 6411

Alloy Research Corp., Baltimore, Maryland, V. St. A., Erschmelzen von nichtrostendem Stahl mit geringem S-Gehalt. Es wird zunächst ein Stahlbad mit geringem C-Geh. hergestellt, das 10—35% Cr u. einen verhältnismäßig hohen S-Geh. besitzt, worauf auf dem Bade eine Schlacke gebildet wird, die aus gebranntem Kalk u. einem Flußmittel besteht, das die Schlacke genügend dünnfl. machen soll, damit sie leicht mit dem S-Geh. des Bades reagiert. Vorzugsweise wird als Flußmittel Spat, Ilmenit, Rutil oder Titanit verwendet. Durch Umrühren des Bades u. der Schlacke kann die Entschwefelung beschleunigt werden. Bei Anwendung des Verf. kann nichtrostender Stahl mit nur 0,002—0,01% S erschmolzen werden. (Schwz. P. 252824 vom 24/1. 1945, ausg. 16/10. 1948. A. Prior. 26/2. 1942.) HABEL. 6411

Alloy Research Corp., Baltimore, Maryland, V. St. A., Erschmelzen von nichtrostendem Stahl unmittelbar aus Cr-Erz. Das Schmelzen wird in einem ersten Ofen aus einer Beschickung durchgeführt, die Cr-Erz u. ein C-haltiges Material (metall. Fe oder in Oxydform) in solcher Zus. enthält, daß man einen verunreinigten Cr-Stahl erhält, dessen Gehh. an Cr u. Fe etwa denen des fertigen Stahles gleichkommen. Hierauf wird die Entkohlung des verunreinigten Stahles durch Oxydation bei Vorhandensein einer Schlacke in einem zweiten Ofen durchgeführt, wobei in der Endphase des Verf. wenigstens ein Teil des Cr, der sich in Oxydform in der Schlacke befindet, durch ein C-freies Reduktionsmittel rückgewonnen wird. Bei der Durchführung des Verf. ist der erste Ofen vorzugsweise mit Magnesit u. der zweite Ofen mit Chromit ausgekleidet. Als C-freies Reduktionsmittel wird zweckmäßig Ferrosilicium verwendet. (Schwz. P. 252170 vom 23/2. 1945, ausg. 16/9. 1948. A. Prior. 30/12. 1940.) HABEL. 6411

Sherritt Gordon Mines Ltd., Toronto, Canada, Gewinnung von Nickel aus nickelhaltigen Sulfiden. Die Sulfidmassen werden unter Umrühren mit starkem wss. NH₃ in Ggw. von O₂ extrahiert. Das NH₃ soll praktisch frei von Carbonat sein. Das Nickel wird dann aus den Lsgg. abgeschieden. (Finn. P. 24707 vom 21/10. 1949, Auszug veröff. 6/11. 1948. Can. Prior. 6/11. 1948.) JÜRGEN SCHMIDT. 6435

Martinus Hendricus Caron, Holland, Herstellung von reinem Kobalt durch Elektrolyse. Der Elektrolyt, der außer Co viel Ni enthält, setzt sich aus einer wss. ammoniakal. Lsg. zusammen, die aus freiem NH₃ u. komplexen Verbb. des Ni u. Co besteht. Außerdem kann der Elektrolyt noch ein oder mehrere einfache NH₄-Salze enthalten. Vorzugsweise wird eine lösl. Co-Ni-Anode verwendet. Während der Elektrolyse wird die Fl. an der Kathode in Bewegung gehalten, um ein starkes Absinken der Konz. der Co-Ionen an der Kathode zu verhindern. Das Verhältnis von Co : Ni im Elektrolyten liegt zwischen 1 : 6 u. 1 : 4. (F. P. 936742 vom 6/8. 1946, ausg. 28/7. 1948. Holl. Prior. 11/5. 1944.) HAUG. 6435

Gustaf Newton Kirsebom, Nordeide in Sogn, Norwegen, Herstellung von praktisch von Verunreinigungen freiem Mangan. Man löst bei höherer Temp. Mn aus manganhaltigem Material, z. B. unreinem Mn oder Mn-Legierungen, wie Ferromangan, in einem bleihaltigen Lösungsmittel, z. B. Pb. Die das Mn begleitenden, in Pb unlösl. Stoffe werden von der gebildeten Pb-Mn-Legierung abgetrennt u. diese abgekühlt. Hierbei krist. Mn aus, das dann von dem Lösungsmittel abgetrennt wird. Durch mehrfaches Auflösen des Mn in Pb u. Auskristallisieren erhält man Mn von hohem Reinheitsgrad. Bei in einem elektr. Ofen bei ca. 1500° ausgeführten Verss. zeigte es sich, daß eine Einlegierung von Mn aus Ferromangan in Pb ein Erzeugnis ergab, das durch Abschrecken in W. 8,5% Mn enthielt. Durch Umschmelzen wurden aus dieser Legierung Kristalle freigemacht, die reines Mn mit einigen Verunreinigungen von Si u. Pb enthielten, während C u. Fe völlig verschwunden waren. Mn-Geh. der Kristalle 99,7%. (Schwz. P. 252826 vom 26/4. 1944, ausg. 16/10. 1948.) MARKHOFF. 6437

Soc. Rolls-Royce Ltd., England (Erfinder: Horace Campbell Hall und Markus Alan Wheeler), Aluminiumlegierung mit niederem Ausdehnungskoeffizienten besteht aus 10 bis

15 (%) Si, 0,1–0,8 Ni, 0,35–1 Cu + Ag (mindestens 0,05 von jedem Metall), 0,15 bis 0,45 Mn, 0,07–0,55 Mg, nicht mehr als 0,6 Fe u. Zn, Rest Al. Bei mehr als 0,35 Fe soll der Mn-Geh. 0,25–0,45 betragen. B, Ca, Ce, Cr, Co, Li, Mo, Nb, K, Na, Ta, Ti, W, V u. Zr können zur Veredelung je bis zu 0,35 zugesetzt werden. Vorzugsweise wird 0,1 Na zugesetzt. Die Legierung kann auch bis zu 0,1 Be u./oder Th enthalten. Bei Sandguß soll der Mg-Geh. 0,3 nicht übersteigen, bei Kokillenguß darf er bis 0,55 betragen. Beste Zus.: 11,5–13,2 Si, 0,25–0,45 Ni, 0,25–0,5 Cu, 0,25–0,4 Ag, 0–0,35 Fe, 0,15–0,45 Mn, 0–0,15 Ti, 0–0,15 Ca, 0,01–0,1 Na, 0–0,15 Zr, 0,07–0,3 Mg für Sandguß u. 0,07 bis 0,45 Mg für Kokillenguß. Die Legierungen können auch gewalzt u. geschmiedet werden. Ihr Ausdehnungskoeff. zwischen 20 u. 180° beträgt 0,0004826 mm/1°. (F. P. 936 758 vom 23/8. 1946, ausg. 29/7. 1948. E. Prior. 10/3. 1944 u. 23/3. 1945.) HAUG. 6443

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie & des Aciéries Électriques d'Ugine, Paris, Frankreich, *Behandlung von Eisenpulvern, die besonders zur Herstellung von Dauermagneten geeignet sind.* Man läßt auf Fe oder FeO Ameisen- oder Oxalsäure bei ca. 100° einwirken u. behandelt das entstandene Eisenformiat- oder -oxalat mit einer Verb. eines anderen Metalles als Eisen, z. B. Ca, Mg, Al oder Cd. Dann läßt man auskristallisieren u. erhitzt die Kristalle in H₂-Atmosphäre auf Temp. unter 500° so lange, bis annähernd das gesamte Fe in metall. Zustand übergeführt ist. — [Beispiele. (Schwz. P. 249 865 vom 27/7. 1945, ausg. 18/5. 1948. F. Prior. 26/7. 1944.) NEBELSIEK. 6475

British Aluminium Co., Ltd., London, übert. von **Frederick William Andrews**, South Ruislip, Middlesex, England, *Löten von Aluminium und seinen Legierungen.* Vor dem Löten wird das Al mit der Oxydschicht mit Lötwasser behandelt, getrocknet u. heiß unter Abschaben der Oxydschicht verzinnt. Als Lötwasser dient eine verd. Säure, die 10–30 (%) H₃PO₄ u. 5–20 HNO₃ enthalten kann; oder eine Alkalilsg. mit 5–30 Hydroxyd. Als Lot kann eine Legierung aus 70–90 Sn, 0–30 Zn u. 0–10 Cd oder aus 60 Pb, 37,5 Sn u. 2,5 Sb verwendet werden. Schadhafte Stellen können nach diesem Verf. beseitigt werden. Aluminiumteile können mit Al-Muffen verlötet werden. (E. P. 614 823 vom 1/8. 1946, ausg. 23/12. 1948.) HOLM. 6505

Ernst Rebmann, Aarau, Schweiz, *Flußmittel für das Schweißen von Metallen und Legierungen* besteht aus einer Lsg. von Borax, K₂CO₃, KCl u. K₂SO₄ in dest. W., z. B. aus 635 (Gewichtsteilen) dest. W., 120 K₂CO₃, 25 KCl, 20 K₂SO₄, 200 Borax. Das Mittel eignet sich bes. zum Schweißen von Al u. seinen Legierungen, von Bronze, Grauguß, Cu, Messing u. Rotguß. (Schwz. P. 252 172 v. 9/8. 1947, ausg. 16/9. 1948.) MARKHOFF. 6507

Henry Wiggin & Co., Ltd., London, England, *Schweißstäbe* bestehen aus Ni-Cr-Legierungen mit 19–21 (%) Cr, bis 30 Fe u. Verunreinigungen an Al, Ca, Ti, Zr u. Seltenen Erden, deren Menge einzeln weniger als 0,02, gemeinsam 0,1 beträgt. (Schwz. P. 254 594 vom 2/3. 1946, ausg. 16/12. 1948. E. Prior. 16/3. 1945.) GÖTZE. 6507

IX. Organische Industrie.

F. Wittka, *Synthetische Fettsäuren.* Ein Sammelbericht über die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxidation von KW-stoffen, bes. von Paraffingatsch. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 80–84. Okt./Nov. 91–95. Dez. 1948. Mailand.) GRIMME. H 800

C. H. G. Hands und F. R. Whitt, *Die Darstellung von Cyanursäure und Trichloriminocyanursäure im Umfange einer Versuchsanlage.* Die Chlorierung von Cyanursäure (I) in NaOH-Lsg. zu Trichloriminocyanursäure erfolgt in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage, die es erlaubt, die Lsg. des Natriumcyanurates in einem dünnen Film dem durch Licht aktivierten Cl₂ auszusetzen. Bes. die Strahlungsenergie der Lampen u. ihre Anordnung beeinflussten Größe u. Beschaffenheit der Ausbeuten. Vff. versuchten, die energet. Verhältnisse dieser Photochlorierung zu bestimmen.

Versuche: Cyanursäure (I); ca. 25 kg Harnstoff wurden in einem emaillierten Reaktionsgefäß von 45 Liter auf 170° erhitzt, die gleiche Menge wasserfreies ZnCl₂ langsam hinzugesetzt u. 2 Std. bei 220° belassen. Danach wurden zu der M. 27 Liter W. gegeben; es wurde gerührt, mit 45 Liter HCl angesäuert, filtriert u. mit 5%ig. HCl u. W. gewaschen, zentrifugiert u. bei 60° getrocknet; Ausbeute 9,5 kg. Eine Lsg. von ca. 9,5 kg I, 10,3 kg NaOH in 200 kg W. wurde kurz vorchloriert u. dann in einem 340-Liter-Reaktionsgefäß mit Hilfe der angegebenen Belichtungsmeth. in einem Tempo von ca. 4,5 kg pro Std. weiterchloriert. Das Reaktionsprod. wurde filtriert; Ausbeute 9 kg I mit 88% „gültigem Cl₂“ u. 0,5% Feuchtigkeit. Je nach Ausbeute wurden als Nebenprod. wechselnde Mengen einer stark reizenden Fl. (Stickstoffchloride) gefunden. (J. Soc. chem. Ind. 67. 66–69. Febr. 1948. St. Helens, Lancs, Sutton Oak, Ministry of Supply.) FAASS. H 890

Joseph-Charles Landmeters, Anvers, Belgien, *Methylhalogenide* erhält man durch Rk. von Mothanol mit Halogenwasserstoff. Das erhaltene Prod. wird in einer besonderen Vorr. dest., mit NaOH oder KOH u. H_2SO_4 gewaschen u. anschließend verflüssigt. — Vorr.-Zeichnung. (Schwz. P. 253 706 vom 20/10. 1945, ausg. 1/12. 1948. Belg. Priorr. 11/12. 1940 u. 25/8. 1945.)

KRAUSS. H 510

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Anthony F. Benning**, Woodstown, N. J., und **Joseph D. Park**, Wilmington, Del., V. St. A., *Fluorieren von acyclischen olefinischen Verbindungen*. Man läßt 5–30 Mol HF auf 0,5–4 Mol acycl. Verb. mit olefin. Doppelbindung, die neben C wenigstens ein H-, Cl-, Br- oder F-Atom enthalten, in Ggw. von 1 Mol Co_2O_3 oder MnO_2 im Autoklaven bei Temp. unterhalb 0° , zweckmäßig -78 bis -15° , einwirken, läßt die Temp. auf 0° u. gegebenenfalls höher ansteigen u. trennt die Reaktionsprodd. nach beendeter Umsetzung. So liefert die Rk. von 1 Mol *Tetrachloräthylen* mit 7 Mol wasserfreier HF (I) u. 1 Mol Co_2O_3 , bei -78° in einen Autoklaven aus Stahl gefüllt, danach 6 Std. unter Rühren allmählich auf 200° erhitzt, nach Wiederabkühlen auf -30° , Eingießen in Eiswasser, Dampfdest. u. Fraktionieren 0,32 Mol $CFCl_2 \cdot CFCF_2$, Kp. $92,8^\circ$, F. $26,5^\circ$, n_D^{20} 1,4115, wobei als Nebenprodd. $CCl_2F \cdot CClF_2$ u. $CHCl_2 \cdot CCl_2F$ entstehen. Aus $CCl_2 : CCl_2 \cdot CF_3$ erhält man analog durch Einw. von I in Ggw. von MnO_2 (II) $CF_3 \cdot CClF \cdot CCl_2F$, Kp. $73-73,5^\circ$. $CHCl : CCl_2$ liefert mit I in Ggw. von II $CHClF \cdot CCl_2F$, Kp. $72-73^\circ$ u. als Nebenprodd. $CHCl_2 \cdot CHClF$.

STARGARD. H 510

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Bruno E. Roetheli**, Cranford, N. J., V. St. A., *Regelung chemischer Reaktionen*. Damit bei empfindlichen Rkk., z. B. bei der Bldg. von *Butadien* in Ggw. eines Katalysators durch Dehydrierung von *Butenen*, keine Nebenrkk. u. Verluste an Ausbeute auftreten, müssen solche Rkk. „adiabatisch“, d. h. schnell u. bei genau eingehaltener Temp., durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden die gasförmigen Reaktionsteilnehmer, z. B. die *Butene*, u. der pulverförmige Katalysator, z. B. ein durch Luft bis zur Fließfähigkeit aufgelockertes feines, durch ein 100- bis 500-Maschensieb hindurchgehendes Pulver von Mo- oder Cr-Oxyd, oder von Mo-, Cr-, Ni- oder W-Sulfid, in einem rohrartigen Reaktionsraum auf eine kurze Strecke bei einer Strömungsgeschwindigkeit von z. B. $\frac{1}{2}$ –25 ft/Sek. u. einer Kontaktzeit von $\frac{1}{2}$ bis 5 Sek. u. bei erhöhter Temp., z. B. $1050-1250^\circ F$, zur Einw. aufeinandergebracht. Am Ende des Reaktionsraumes fällt das Pulver in einen weiten Trichter, u. das Reaktionsprodukt tritt über dem Trichter in ein Rohr ein, wird in diesem in unmittelbare Berührung mit einem Kühlmittel, z. B. mit feinem kalten Sand oder einem anderen inerten Stoff von großer spezif. Wärme, gebracht u. zu einer Reinigungsvorr. geführt. Das Pulver wird aus dem Trichter durch ein O_2 enthaltendes Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ –5 Fuß/Sek. in einen höher als der Reaktionsraum gelegenen Regenerator gefördert, in dem es durch Hitze, z. B. $1075-1500^\circ F$, neu aktiviert wird u. von neuem zur Rk. in den Reaktionsraum abfließen kann. — Zeichnung. (A. P. 2 437 334 vom 23/11. 1944, ausg. 9/3. 1948.)

B. SCHMIDT. H 520

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: **James A. Bralley**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vinylhalogenide* erhält man durch Addition von Halogenwasserstoff an C_2H_2 (I) bei Temp. unterhalb 200° in Ggw. eines Katalysators aus einer Hg(II)-Verb., in der wenigstens 1 Wertigkeit durch eine β -Halogenvinylgruppe u. die restliche Valenz durch Halogen abgesätt. ist, wobei dieser Katalysator auf einem oberflächenakt. Trägerstoff, wie Aktivkohle, Silicagel (VII) oder Diatomeenerde, niedergeschlagen ist. Zu diesem Zweck trinkt man die Trägermasse mit der Lsg. des Hg-Katalysators, der z. B. aus β -Chlorvinyl-Hg-Chlorid (II), β -Bromvinyl-Hg-Bromid (VIII), Bis- $[\beta$ -chlorvinyl]-Hg (III), Bis- $[\beta$ -bromvinyl]-Hg (IV), Bis- $[\beta$ -fluorvinyl]-Hg (V) bestehen kann, in einem organ. Lösungsm., z. B. Aceton (VI), u. verdampft das Lösungsm. anschließend. Im Falle der Verwendung von III, IV oder V kann das fl. Vinylhalogenid selbst als Lösungsm. dienen u. macht dessen Verdampfung unnötig. Füllt man z. B. einen Katalysator, den man durch Lösen von 232 g II in 500 VI, Eintragen der Lsg. in 1375 cem VII u. 3 std. Erhitzen auf 100° erhalten hat, in ein Kontaktrohr, leitet hierdurch wenige Min. lang ein Gemisch aus I u. HCl zwecks Verdrängung der Luft u. restlicher Mengen VI, erhitzt das Reaktionsrohr anschließend im Ölbad auf 100° unter ständigem Durchleiten von I (700 cem/Min.) u. HCl (710 cem/Min.), so erhält man nach 2 std. Reaktionsdauer ca. 189 g *Vinylchlorid* entsprechend einer Ausbeute über 90%. Bei Verwendung von Katalysatoren aus III, VIII, V oder II-HgCl₂-Gemischen erhält man die Vinylhalogenide in Ausbeuten zwischen 90 u. 96%. Die Katalysatoren zeigen im Vgl. zu HgCl₂ nur geringe Korrosionserscheinungen gegenüber Fe u. gestatten daher die Regenerierung auch bei Anwendung eiserner Reaktionsgefäße. (A. P. 2 436 711 vom 9/11. 1944, ausg. 24/2. 1948.)

STARGARD. H 520

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Leroy Frank Salisbury**, Wilmington, Del., V. St. A., *Vinylfluoride*. Man leitet dampfförmige Gemische aus 3 (Mol) bis 1 HF u.

1 niedrigmol. KW-stoffe (Mol.-Gew. < 85) der Zus. R = CH (R = einwertiger gesätt. KW-stoffrest oder H) über mit Hg-Acetat (I), Hg-Chloramid, β -Chloräthylquecksilberchlorid, Hg-Phosphat oder HgS beladene Adsorptionskohle (A) oder MgF₂- oder Erdalkalisalzkatalysatoren bei 25–250°, vorzugsweise 30–100°, u. einer Durchsatzgeschwindigkeit von 50–300 Vol. Gasgemisch/Vol. Katalysator u. gegebenenfalls erhöhtem oder vermindertem Druck. Leitet man z. B. durch ein mit einem A-I-Katalysator beschicktes Kontaktrohr ein Gemisch aus HF u. C₂H₂ im Verhältnis 1,5 : 1 mit einer Geschwindigkeit von 150 Vol. Gasgemisch/Vol. Katalysator bei 40°, wäscht aus den Reaktionsgasen HF mit Natronkalk, H₂O mit CaCl₂ aus u. kondensiert die Reaktionsprod. in einer mit einem Gemisch aus festem CO₂ u. Aceton gekühlten Vorlage, so erhält man nach 5 $\frac{1}{2}$ Std. ein Reaktionsprod. aus 95,9% Vinylfluorid, 4% C₂H₂ u. 0,1% 1,1-Difluoräthan. Den Katalysator stellt man her durch Imprägnieren von 300 cem A mit einer Lsg. von 51,4 g I in 8 cem Eisessig, die mit dest. W. auf 150 cem aufgefüllt ist, u. 48std. Trocknen auf dem Dampfbad unter dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe u. 20 Std. oberhalb 100° im Ölpumpenvakuum, wobei ein Prod. mit 26,46% Hg u. 0,28% W. anfällt. Als A eignen sich alle durch unvollständige Verbrennung von tier. oder pflanzlichen C-haltigen Stoffen, wie Holz, Knochen, Nußschalen, Cocosnüsse, erhältlichen Prodd., die in fein verteilter oder granulierter Form vorliegen können. Als Ausgangsverb. können ferner *Monovinylacetylen*, *Methylacetylen*, *Penten-(3)-in-(1)*, *Hexen-(3)-in-(1)*, *3-Methylbuten-(3)-in-(1)* Verwendung finden. (A. P. 2 437 307 vom 21/10. 1944, ausg. 9/3. 1948.) STARGARD. H 520

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Leroy Frank Salisbury, Wilmington, Del., V. St. A., *2-Fluor-1,3-butadien* (I) stellt man durch Überleiten eines Gemisches aus *Monovinylacetylen* (II) u. HF im Verhältnis 1 : 2 bis 2 : 1 über mit HgO imprägnierte Adsorptionskohle (A)-Katalysatoren her, die mit bas. Hg-Nitrat (III) überzogen sind, wobei die HgO- u. III-Menge je 2–198 g/Liter A u. die Gesamtmenge an HgO u. III zwischen 4 u. 200 g/Liter A (beide Male ber. als Hg) beträgt u. Kontaktzeiten zwischen 10 u. 100, vorzugsweise 30–60 Sek., gewählt werden. Man erhält diese Katalysatoren, wenn man z. B. 1 Liter A, durch ein 8-Maschensieb gesiebt, von einem 14-Maschensieb zurückgehalten, mit einer Lsg. aus 100 g Hg-Nitrat, 12,5 cem konz. HNO₃ u. 400 g W. tränkt, das Prod. bei n. Temp. trocknet u. danach mit einer Lsg. von 100 g NaOH in 1 Liter W. pro Liter A durchrührt. Nach 24std. Auswaschen der imprägnierten A mit dest. W. u. Trocknen an der Luft erhält man ein Prod. mit 17,3% HgO, das nun mit einer Suspension von 150 g III (aus wss. NaOH u. einer HgNO₃-Lsg. unter lebhaftem Rühren bei p_H 3–3,5, Abfiltrieren u. Waschen mit dest. W. u. Trocknen bei 120°) in 325 g W. pro 2 Liter A durchgerührt u. bei n. Temp. im Vakuum getrocknet wird u. danach einen Geh. an W. von 2,6%, an Hg von 26,9% u. an N von 0,52% aufweist. Leitet man durch ein Fe-Rohr, das mit 500 cem des so hergestellten Katalysators gefüllt ist, 76 Std. ein trockenes Gemisch von 91 g I, 1477 g II u. ca. 565 g HF (Molverhältnis II : HF wie 1 : 1,05) u. 2 Vol. N₂ pro 1 Vol. II-HF-Gemisch bei 30–75° u. n. Druck, so erhält man als Reaktionsprod. ein Gemisch aus 620 g II, 930 g I u. 29 g *3,3-Difluor-1-buten*, entsprechend einer Ausbeute von 71%, ber. auf II. (A. P. 2 437 308 vom 7/9. 1945, ausg. 9/3. 1948.) STARGARD. H 520

Bata Akt.-Ges., Zlin, Tschechoslowakei, *Herstellung eines im wesentlichen aus Chlorhexadienäthyläther und Dichlorhexenäthyläther bestehenden Gemisches*, das als Lösungsm. oder nach Polymerisation zur Herst. von Kunststoffen, Lacken verwendet wird. Das durch Einw. von gasförmigem HCl auf Divinylacetylen unter Druck erhaltliche Prod. (vgl. Schwz. P. 243 842) (100 Teile) wird mit A. (300) u. KOH (60) erhitzt (2 Std.); durch Dest. erhält man eine Fraktion vom Kp.₁₈ 50°, n_D²⁰ 1,4468, D. 0,9528, u. eine vom Kp.₁₇ 102–104°, n_D²⁰ 1,4768, D. 0,9882. (Schwz. P. 247 983 vom 16/10. 1944, ausg. 3/1. 1948.) KRAUSS. H 560

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Joseph P. Lyon jr., Phillips, Texas, V. St. A., *Kontinuierliche Herstellung von Mercaptanen* aus Olefinpolymeren u. H₂S in Ggw. von Silicagelkatalysatoren, welche als Beschleuniger ein Metalloxyd der 3. u. 4. Gruppe des period. Syst. enthalten. Temp. 100–400° F; Druck 100–3000 lbs./sq.in. — Als Ausgangsolefine sind bes. C₁₂-Olefine, z. B. Triisobutylene, genannt, welche z. B. mit einem SiO₂·Al₂O₃-Katalysator behandelt werden. Es entsteht dabei C₁₂H₂₅·SH. (A. P. 2 435 545 vom 28/9. 1944, ausg. 3/2. 1948.) M. F. MÜLLER. H 600

American Cyanamid Co., New York, V. St. A., *α -Oxy- β , β -dimethyl- γ -butyrolacton* erhält man durch Erhitzen auf 50–100° in wss. Lsg. mit einem Alkalicarbonat. Das entstandene Alkalisalz der α -Oxy- β , β -dimethyl- γ -oxybuttersäure wird mit HCl oder H₂SO₄ angesäuert. Ausbeute 85,4%. Durch Rk. mit β -Alanin erhält man die Pantothensäure. (Schwz. 249 116 vom 19/5. 1945, ausg. 1/4. 1948. A. Prior. 12/2. 1944.) KRAUSS. H 850

Friedrich Schmocker, Trimbach, Schweiz, *Acetoncyanhydrin* erhält man durch Rk. von Aceton mit HCN im Gegenstrom, z. B. über eine Kolonne mit Raschigringen, so daß

die Oberfläche des Acetons möglichst groß ist, zweckmäßig in Ggw. von Cyaniden (CuCN) als Katalysatoren. Die Ausgangsstoffe werden im Kreislauf geführt. (Schwz. P. 250 899 vom 6/4. 1946, ausg. 2/2. 1948.) KRAUSS. H 850

Niederländische Centrale Organisatie voor Ioegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek, La Haye, Holland, Ketogulonsäure erhält man durch Oxydation von Sorbose (I) mit 30—65%ig. HNO_3 [2—4 (Mol) HNO_3 je Liter, I] bei —10 bis +25°, zweckmäßig —5 bis +20° u. unter Zusatz von 2—50% eines Alkalinitrits (bezogen auf I). Ausbeute bis 31%. (Schwz. P. 249 118 vom 31/10. 1945, ausg. 1/4. 1948. Holl. Prior. 9/11. 1943.) KRAUSS. H 870

Zoltán Földi, Budapest, Ungarn, 2-Ketogulonsäurebismethylenäther erhält man durch Oxydation von Sorbosobismethylenäthern in Ggw. von Ni-Oxyd, -Hydroxyd, -Carbonat als Katalysator u. unterchloriger Säure bzw. deren Salzen (Alkalihypochlorit), die z. B. während der Oxydation auf elektrolyt. Wege hergestellt wurde. — Aus 6,5 (g) Diaceton-sorbose erhält man 6,2—6,3 *Diacetonketogulonsäure*, F. 83—92°, SZ. 185—190. (Schwz. P. 253 253 vom 18/11. 1944, ausg. 1/11. 1948. Ung. Prior. 3/2. 1944.) KRAUSS. H 870

Bata Akt.-Ges., Zlin, Tschechoslowakei, ϵ -Aminocaprinsäure (I). Man läßt 58,2 (g) 1-Chloreyclohexen-(1) in eine Lsg. von 43,2 Hydroxylaminsulfat in 92 H_2SO_4 (97,7%ig.) bei 97° tropfen, hält die Temp. eine weitere Std. bei 97°, versetzt mit 240 W., entfärbt mit Kohle, filtriert u. arbeitet wie üblich auf F. 198—200°, Ausbeute 71,9%. (Schwz. P. 254 238 vom 8/2. 1943, ausg. 16/12. 1948. D. Prior. 10/2. 1942.) LANGER. H 950

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Wasserlösliche Verbindung des Methionins. Durch Überführung des Methionins in seine Ester wird eine wesentliche Erhöhung der Wasserlöslichkeit herbeigeführt. — Zur Herst. des Äthanolesters löst man 1 (Teil) dl-Methionin in 20 absol. A. u. leitet so lange trocknen HCl ein, bis alles gelöst ist. Man dampft im Vakuum ein, löst den sirupösen Rückstand in W., um das Hydrochlorid zu zers., äthert aus u. dampft den Ae. ab. Die erhaltene Fl. wird destilliert. Kp. 88°/0,3 mm. Leicht lösl. in W. u. Ae., F. 56° (des Hydrochlorids). (Schwz. P. 251 251 vom 4/9. 1946, ausg. 16/7. 1948.) LANK. H 950

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Chloranlagerungsprodukte aromatischer Verbindungen. Die Cl-Anlagerung an arom. Verb. (Bzl. u. Homologe, Toluol, Xylole, Cumol, Cymol, Chlor-, Dichlor-, Brom-, Fluorbenzole, Chlortoluole, Diphenyl, Diphenylmethan, Naphthalin, Anthracen) erfolgt in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, das entweder inert ist oder an das sich selbst Cl_2 anlagert u. das vom Ausgangsprod. verschieden ist (aliph., cycloaliph. KW-stoffe, Benzine, Kerosene, Naphtha, Chlf., CCl_4 , Tetrachloräthan, HCOOH , Eisessig, Bzl., Toluol, Xylole, Chlorbenzol), zweckmäßig unter Belichtung. Nach den Beispielen wird aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bzw. Bzl. ein Prod. mit F. 115—137° bzw. 115—128° u. einem Cl-Geh. von 73,4 bzw. 73,5% erhalten. (Schwz. P. 249 119 vom 12/12. 1945, ausg. 16/3. 1948.) KRAUSS. H 1010

Standard Telephon & Radio Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, Herstellung von Di-(β -chlor-äthyl)-benzol durch Chlorieren von Diäthylbenzol. Man erhält bessere Ausbeuten, wenn nicht im Sonnenlicht, sondern unter Bestrahlung mittels einer Glühlampe (250—500 W) bei Temp. zwischen 0 u. 60° in Ggw. von PCl_5 gearbeitet wird. (Schwz. P. 254 236 vom 16/10. 1946, ausg. 16/12. 1948. A. Prior. 16/10. 1945.) LANK. H 1010

Standard Telephon & Radio Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, Herstellung reiner dimerer α -Alkyl-p-alkylstyrole (I), dad. gek., daß die monomeren I, deren α - u. p-Substituenten nicht mehr als 5 C-Atome enthalten, zwischen 60° u. ihrem Kp. mit 0,5—10, bes. 2 bis 5 Gew.-%, akt. Bleicherden (II) behandelt werden, bis n_D^{20} des Reaktionsprod. konstant bleibt, worauf II entfernt u. das dimere I von den übrigen Bestandteilen getrennt wird. II ist bes. „Floridin“ (III), das durch Erhitzen auf 200—400°, vorzugsweise 325—375°, aktiviert wurde. — Erhitzt man z. B. 500 g rohes monomeres α -Methyl-p-methylstyrol (IV), n_D^{20} 1,5337, mit 2% III innerhalb 5 Min. von 100° auf 141°, bleibt n_D^{20} 1,5580 konstant. Durch fraktionierende Dest. erhält man ca. 81% reines dimeres IV, ca. 14% monomeres u. ca. 6% höhere Polymere. — 44,5 g rohes monomeres α -Methyl-p-äthylstyrol (V), n_D^{20} 1,5130, werden mit 4,6% III 63 Min. bei einer Anfangstemp. von 180° behandelt. n_D^{20} 1,5200 konstant. Ausbeute: ca. 15% reines dimeres V, ca. 79% monomeres u. ca. 9% höhere Polymere. — Die Dimeren sind farb- u. geruchlose Fl. geringer Viscosität. Kpp. > 300°; FF. < —25°; DD. ca. 1,0; n_D^{20} ca. 1,55; DKK. (bei 100 Hz bis 3 Megahz.) 2,5; Dielektr. Leistungsfaktor < 0,0001; mischbar mit organ. Lösungsm., ausgenommen niedrige Alkohole. — Weichmacher (bes. für Polystyrol), Imprägniermittel (für Kondensatoren), Kabelöle, Wärmeübertragungsl., Traföle, Lösungsmittel. (Schwz. P. 253 958 vom 6/9. 1945, ausg. 1/12. 1948. A. Prior. 21/12. 1943.) MÜLLER-MEININGEN. H 1410

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, p-Chlorphenoldichlorvinyläther, Öl, Kp., 124—126°, erhält man durch Erhitzen eines p-Chlorphenolalkalisalzes mit Trichloräthylen in Ggw.

eines Lösungsm. (aliph. Alkohole), zweckmäßig unter Druck. Der Äther wird durch 16std. Kochen mit W. oder durch 24std. Kochen mit verd., wss., alkoh. HCl oder durch 5std. Kochen mit 0,5-n. alkoh. KOH nicht verändert. Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen u. Schädlingsbekämpfungsmitteln. (Schwz. P. 249 117 vom 19/10. 1945, ausg. 16/3. 1948.)
KRAUSS. H 1460

Burton T. Bush, Inc., New York, N. Y., übert. von: Max Luthy, Ridgewood, und William S. Gump, Montclair, N. J., V. St. A., Herstellung von Bis-[3,5,6-trichlor-2-oxyphenyl]-methan (I). Man kondensiert 2,4,5-Trichlorphenol (II) mit einer Formaldehyd abgebenden Verb. bei Temp. zwischen 65 u. 150° u. einer Reaktionszeit von 5—30 Min. in Ggw. von Schwefelsäure mit wenigstens 93% H₂SO₄ oder Oleum, wobei man die letzteren in einer Menge von höchstens 1/3 von II anwendet. So erhält man aus einem Gemisch von 198 g II, 18,8 g Paraformaldehyd (III), das man bei 65° mit 65 g 20%ig. Oleum versetzt, Eingießen des Reaktionsgemischs in eine Lsg. von 100 g NaOH in 1 Liter W., Abfiltrieren, Ansäuern des Filtrats mit 62%ig. H₂SO₄ bis zur Erreichung eines pH von 10,3 das Na-Salz von I u. hieraus durch Ansäuern mit H₂SO₄ I vom F. 161—163° (aus Toluol). An Stelle von III kann Trioxan Verwendung finden. I kann wegen seiner baktericiden u. fungiciden Eig. als Zusatz zu Zahnpasten, Salben, Gummiswaren, Gesichtswässern u. Seifen verwendet werden. (A. P. 2435 593 vom 14/6. 1945, ausg. 10/2. 1948.)
STARGARD. H 2260

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-Äthyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-methyl-5-acetoxyindin (I) wird erhalten, wenn man 15 (Teile) 1-Methyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-äthyl-6-acetoxyindin in 150 Pyridin löst u. 4 1/2 Std. auf dem sd. Wasserbad erwärmt. Man verd. mit W. u. filtriert nach Abkühlung. Aus A. Kristalle von I, F. 150 bis 151°. Mit alkoh. KOH bei n. Temp. 1-Äthyl-2-(p-oxyphenyl)-3-methyl-5-oxyindin, F. 128—129° (Benzol). Dipropionat, F. 95—96°. — I auch durch Erwärmen einer Lsg. von 1 (Teil) 1-Methyl-2-(p-oxyphenyl)-3-äthyl-6-oxyindin (II) in 10 Pyridin nach Zusatz von Essigsäureanhydrid. — 1-Methyl-2-(p-oxyphenyl)-3-äthyl-6-oxyindan, durch Hydrierung von II in Ggw. von PdCl₂; F. 197—198°. (Schwz. PP. 250 213 u. 250 214 vom 30/8. 1945, ausg. 2/8. 1948. Schwed. Prior. 20/11. 1944. 250 215 vom 30/8. 1945, ausg. 16/8. 1948. Schwed. Prior. 20/11. 1944.)
LANK. H 2650

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-Äthyl-1-oxy-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 153°, erhält man aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester durch Rk. mit Äthyl-Mg- oder -Zn-Halogenid oder einer Äthylalkaliverb. u. anschließender Hydrolyse der Organometallverbindung. Zwischenprodukt. (Schwz. P. 249 115 vom 10/1. 1944, ausg. 1/4. 1948.)
KRAUSS. H 2850

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Richard D. Cramer, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von monomeren Additionsprodukten von einem Azodiameisensäureester (ROOC—N=N—COOR') von gesätt. aliph. einwertigen Alkoholen mit einem Polyfluoräthylen der Formel $\begin{matrix} \text{X} & \text{C} & \text{C} & \text{F} \\ & | & | & \\ & \text{F} & \text{F} & \end{matrix}$, worin X = H, F oder Cl ist, durch Erhitzen auf

$\begin{matrix} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ \text{X}-\text{C} & - & \text{C}-\text{F} \\ | & | \\ \text{ROOC}-\text{N} & - & \text{N}-\text{COOR}' \\ | & | \\ & \text{I} \end{matrix}$ 50—300°, bes. 140—250°, in Abwesenheit eines Polymerisationskatalysators. Das Additionsprod. hat die Formel I, worin R u. R' die Alkoholreste sind, z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl oder Amyl, ferner Dodecyl u. Octadecyl. Die neuen Additionsverbindungen z. B. als Zusatzmittel zu Schmierölen, bes. Transformatorenölen, u. als Zwischenprodd. zur Herst. von substituierten Äthylendiaminen u. von Dicarbonsäuren. (A. P. 2456 176 vom 30/12. 1944, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. 3040

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Den Haag, Holland, Herstellung heterocyclischer Sechsringverbindungen mit einem N-Atom im Ring. Man leitet einen aliph. Aldehyd, z. B. Acrolein (I), zusammen mit NH₃ in Dampfform über einen dehydratisierend wirkenden Katalysator, z. B. aktiviertes Al-Oxyd, wobei der Aldehyd u. das NH₃ vor der Vermischung einzeln erwärmt werden u. darauf geachtet wird, daß bei Mischung der Komponenten u. während der Zuleitung des Gemisches zum Reaktionsgefäß kein Aldehyd in fl. Form zugegen ist. — Aus I erhält man zu fast gleichen Teilen Pyridin u. β-Picolin, außerdem oberhalb 150° sd. heterocycl. Basen. (Schwz. P. 248 803 vom 2/5. 1946, ausg. 16/2. 1948. Holl. Prior. 25/2. 1944.)
BRÖSAMLE. H 3231

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Den Haag, Holland, β-Picolin. Es wird Allylalkohol mit NH₃ in Dampfform über Katalysatoren, z. B. Al-Oxyd u. Kupfer, geleitet. Man kann unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln. z. B. N₂, arbeiten. (Schwz. P. 249 122 vom 3/5. 1946, ausg. 1/3. 1948. Holl. Prior. 23/2. 1944.)
BRÖSAMLE. H 3231

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (γ-Aminopropyl)-isopropylidendioxyd (I) und Imino-di-(γ-propyl)-isopropylidendioxyd (II) entstehen im Gemisch aus (γ-Chlorpropyl)-iso-

propylidendioxyd u. fl. NH₃ im Autoklaven bei 130–140° unter 110 at. — I Kp.₁₁ 65–66°; Kp.₇₄₅ 168°. — II Kp.₁₁ 147–148°. — Farblose Fll., leicht lösl. in organ. Lösungsmm. (II) in kaltem W., in heißem W. ist nur I leicht löslich. Spalten mit sd. HCl Aceton ab. — Zwischenprodukt. (Schwz. P. 253 256 vom 4/10. 1945, ausg. 16/11. 1948.)

LANGER. H 3252

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, 2-Aminopyrazin. Man läßt Pyrazin in fl. NH₃ mit Metallamiden, z. B. K-Amid, reagieren. Arbeitet man in Ggw. von Nitraten, z. B. NaNO₃, so wird die Ausbeute erhöht. F. 117–118°. Zwischenprod. zur Herst. von *therapeut. Verbindungen*. (Schwz. P. 252 754 vom 13/5. 1946, ausg. 16/10. 1948. F. Prior. 26/7. 1945.)

BRÜSAMLE. H 3272

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., (Erfinder: E. Kuh und M. E. Hultqvist), Herstellung von 2-Aminopyrimidin. Man behandelt 2-Amino-4-chlorpyrimidin (I) in wss., bes. in sd. Dispersion mit feinverteiltem Zn in einem alkal. Medium, z. B. einer Lsg. von Alkaliphosphat. Zur Aufarbeitung filtriert man das Reaktionsgemisch, macht es durch Zusatz von NaOH stark alkal. u. kühlt ab. Ausbeute bis ca. 72%. I kann man durch Chlorieren von 2-Amino-4-oxypyrimidin erhalten. (Schwed. P. 123 487 vom 17/12. 1941, ausg. 7/12. 1948. A. Prior. 17/12. 1940.)

JÜRGEN SCHMIDT. H 3272

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Mario Scalera, Somerville, N. J., Charles T. Lester, De Kalb, Ga., und Elizabeth M. Hardy, Bound Brook, N. J., V. St. A., Herstellung von 4-Alkylmorpholin-SO₃-Additionsverbindungen durch Einleiten von 1 Mol SO₃ oder Cl·SO₃H oder Cl·SO₃C₂H₅ in eine Lsg. des Alkylmorpholins in einem wasserfreien Lösungsm., z. B. CHCl₃ oder Benzol. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. 4-Methyl-, 4-Äthyl-, 4-Propyl-, 4-Butyl- u. höher alkylierte Morpholine. Die Methyl- u. Äthylverb. ist bes. wichtig als Veresterungsmittel für Phenole, bes. für Leukoküpenfarbstoffe. — 10 (Teile) SO₃ werden langsam in eine Lsg. von 14,5 4-Äthylmorpholin in 150 Chlf. bei –10° durch Dest. eingeleitet. Das dabei gebildete 4-Äthylmorpholin-SO₃-Additionsprod. hat den F. 140–145°. — Ferner sind genannt 4-Methylmorpholin-SO₃ (F. 190–195°) u. 4-Allylmorpholin-SO₃ (F. 129–143°). (A. P. 2 454 978 vom 18/1. 1946, ausg. 30/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. 3282

Neville Co., Neville Island, Pa., übert. von: Lyle M. Geiger und Donald L. Marsh, V. St. A., Herstellung von in Wasser dispergierbaren Phenothiazinen (Thiodiphenylaminen) in Form eines mit W. benetzbaren trockenen Pulvers durch Vermischen von 98% Phenothiazin mit wenigstens 0,15 (Gew.-%) des Na-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure als Netzmittel u. wenigstens 0,05 Triäthanolamin als wasserlösl. Peptisiermittel. Als Netzmittel können auch andere Alkylbenzolsulfonate verwendet werden. (A. P. 2 455 054 vom 24/10. 1946, ausg. 30/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. 3292

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., Reinigen von rohem Cyanurchlorid. Man läßt die Dämpfe von rohem Cyanurchlorid in Ggw. von W. zur HCl-Abscheidung quer durch eine Schicht von CaCO₃ oder Aktivkohle, dann zwecks Entfernung von W. über ein nicht alkal. Trockenmittel, z. B. CaCl₂, strömen u. kondensiert sie. — Beispiel. (Schwz. P. 249 368 vom 22/9. 1945, ausg. 16/4. 1948. A. Prior. 16/9. 1943.)

NEBELSIEK. H 3313

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., (J. S. Mackay), Herstellung von Melamin. Man behandelt NH₃ u. Melamin (I) bildende Stoffe, bes. Dicyandiamid (II), unter solchen Temp.- u. Druckverhältnissen, daß I verdampft u. als Dampf abgezogen wird. Bei 50 at beträgt die Minimaltemp. ca. 350° u. beim Höchstdruck von 350 at ca. 450°. Die Gasphase soll ca. 20–30% I enthalten. Die von der Reaktionszone kommenden Dämpfe werden entspannt u. gekühlt, wobei unmittelbar festes I ausfallen soll. Als Ausgangsgemisch dient vorteilhaft eine 2–50%ig. Lsg. von II in fl. NH₃. Sehr reines Prod. in hoher Ausbeute. (Schwed. P. 123 562 vom 6/8. 1946, ausg. 14/12. 1948. A. Prior. 5/9. 1945.)

JÜRGEN SCHMIDT. H 3313

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Umkristallisieren von Melamin. Die melaminhaltigen Stoffe werden in geschlossenem Gefäß mittels W. von über 100°, vorzugsweise von 150 bis 180°, in Lsg. gebracht. Aus den so erhaltenen Lsgg. scheidet sich beim Abkühlen das Melamin aus. Zweckmäßig unterwirft man die Lsgg. noch heiß einer Druckfiltration. (Schwz. P. 249 861 vom 8/2. 1946, ausg. 18/5. 1948.)

BRÜSAMLE. H 3313

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

T. N. Patrick, Ätzfeste Farben auf Indigosolgrund. Mitt. über ätzfeste farbige u. weiße Muster auf vorgefärbtem Grund. Vf. beschreibt die chem. Beschaffenheit der Indigosole, die Art ihrer Anwendung, bes. ihre Oxydation mit NaNO₂. Das Ansetzen ätzfester Druck-

pasten, z. B. mit Küpenfarbstoffen, mit Na-Sulfoxylat/Formaldehyd u. K_2CO_3 . Wichtig ist eine gute Verdickung, wie TiO_2 , ZnO , Kaolin usw. können nach Bedarf zugesetzt werden. Für Weißeffekte ist es zweckmäßig, die Abdeckpaste vor dem Klotzen aufzudrucken. Für Bunttätzen werden Küpenfarbstoffe mit einer Gummi- oder Stärkeverdünnung verwendet. Zu hohe Zusätze von Glycerin u. Harnstoff sind zu vermeiden. Für das Trocknen, Dämpfen usw. werden Richtlinien gegeben. (Text. Wld. 98. Nr. 8. 131. 210—18. Aug. 1948.)
FRIEDEMANN. 7022

—, *Die Kontrolle der Lichtechtheitsprüflampen mittels hochlichtempfindlichem Papier.* Zur Standardisierung der Wirksamkeit der Lichtechtheitsprüflampen, bes. hinsichtlich der Strahlungsenergie, wird die Verwendung eines hochlichtempfindlichen Papiers empfohlen, über das Näheres nicht ausgesagt wird. Bedeutung besitzt das Verf. vor allem bei der Lichtechtheitsprüfung gefärbter Textilien. Das Papier wird zusammen mit dem zu prüfenden Material der Bestrahlung ausgesetzt. An Hand eines Standards läßt sich mit Hilfe des Papiers der Grad der Wirksamkeit der Lampe ermitteln. (J. Franklin Inst. 246. 167 bis 169. August 1948.)
P. ECKERT. 7028

Ju. N. Aronina, *Spektrophotometrische Untersuchungen der Oxydationsprodukte der Ursole.* (Vgl. C. 1949. II. 1451.) Die in Aceton gelösten Oxydationsprodd. der Ursole D u. A u. die Farbstoffe, die sich im Färbbad bilden u. an den Fasern der Pelzdecke fixieren, zeigen im Absorptionsspektr. nur unwesentliche Unterschiede. Das Absorptionsmaximum liegt bei 450—600 $m\mu$. Der Charakter der Spektralkurve u. das Absorptionsmaximum der Oxydationsprodd. hat viel gemeinsam mit denjenigen der Chinoniminfarbstoffe. (Лекции Промышленности. [Leichtind.] 8. Nr. 11. 23—24. Nov. 1948.) R. K. MÜLLER. 7036

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Pigmentemulsion*, die zum Färben oder Drucken von Stoffen (Textilmaterial, Papier u. Leder) geeignet ist, besteht aus einer pigmenthaltigen, wss., kontinuierlichen Phase u. einer dispergen Phase, die ein organ. Lösungsm. enthält, in dem ein Bindemittel, z. B. ein Harnstoff-Formaldehyd-Harz gelöst ist. — 5,0 (Gewichtsteile) eines Azofarbstoffes werden in 10,0 einer Alkydharzmischung, 1,4 Ölsäure, 2,0 Triäthanolamin, 0,5 Methylcellulose, 30 W. dispergiert, dann hierzu allmählich 10 einer Lsg. von 60 Harz in 40 Butanol u. 30 Xylol eingeführt. Es wird eine W.-in-Ölemulsion erhalten, welche bei längerem Rühren in eine Öl-in-Wasseremulsion übergeht u. mit W. in jedem Verhältnis verd. werden kann. (Schwz. P. 253 459 vom 17/7. 1946, ausg. 16/11. 1948. E. Prior. 19/7. 1945.)
v. SCHILLER. 7007

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., *Gefärbte Emulsion (I)*, die sich zum Bedrucken u. Färben von Materialien eignet, dad. gek., daß sie eine I vom Öl-in-W.-Typus ist, in welcher die kontinuierliche wss. Phase sowohl das Färbemittel als auch eine in W. dispergierbare filmbildende Substanz (II), die sich in eine wasserunlös. Substanz überführen läßt, enthält. Letzteres geschieht durch O_2 , einen Katalysator oder durch Hitze. I enthält ferner ein hydrophiles Koll. (III), welches sich mit II unter Bldg. eines hydrophoben durchsichtigen Films zu vereinigen vermag, wobei die Menge an III genügend groß sein muß, um I zu stabilisieren, u. andererseits nicht derart groß sein darf, daß die Festigkeit u. die Wasserwiderstandsfähigkeit des Films beeinträchtigt werden. III ist Methylcellulose, das Färbemittel ein anorgan. Pigment oder ein wasserlös. organ. Farbstoff. Die innere Ölphase ist ein KW-stoff von geringem Lösungsvermögen für synthetische Fasern u. frei von einer II. — Beispiele. (Schwz. P. 251 629 vom 11/6. 1945, ausg. 16/4. 1948. A. Prior. 29/10. 1941.)
v. SCHILLER. 7007

Jenő Kornis, Budapest, Ungarn, *Verdickungsmittel für Druckfarben.* Es besteht aus einem Gemisch von Stärkeabbauprodd. (Dextrin) u. Johannisbrotkernmehl, wobei der Zusatz des letzteren 1—20%, bezogen auf das Dextringewicht, beträgt. Das Gemisch wird in W. eingerührt u. durch Erhitzen auf 70—80° eingedickt. Es können noch Mittel zum Konservieren, zur Verbesserung der Farbtiefe, Ausgiebigkeit u. der leichten Auswaschbarkeit zugesetzt werden. Das Präp. wird in Pastenform oder getrocknet vermahlen in den Handel gebracht. (Schwz. P. 251 101 vom 2/6. 1943, ausg. 2/8. 1948. Ung. Prior. 30/9. 1942.)
v. SCHILLER. 7007

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bedrucken von Leder* unter Verwendung von Emulsionen, die als wss. Phase eine formaldehydhaltige Alkalicaseinatlg. u. als ölige Phase eine unter den angewendeten Bedingungen indifferente, mit W. nicht mischbare Fl. von mittlerem Kp. sowie Farbstoffe enthalten. Das bedruckte Leder wird getrocknet, mit einer wss. Lsg. behandelt, die CH_2O u. eine gerbend wirkende Metallverb. (Alaune) enthält, u. bei ca. 40° getrocknet. Die Emulsionen können noch weitere mit CH_2O härtbare Stoffe enthalten. Es werden bes. reib- u. naßechte Drucke erzielt. (Schwz. P. 249 849 vom 18/7. 1945, ausg. 1/5. 1948.)
v. SCHILLER. 7025

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Kondensationsprodukt aus Triäthylentetramin (I) und Dicyandiamid (II)*. Man erhitzt 146 (g) I mit 84 II 14—16 Std. auf 100—140°. Bas., gelbliches, wasserl. Produkt. Verbessert als solches oder in Form eines wasserl. Salzes oder Cu-Komplexes die Echtheit von Färbungen mit substantiven Farbstoffen. — Beispiel. (Schwz. P. 253 709 vom 3/12. 1946, ausg. 16/11. 1948.) LANGER. 7029

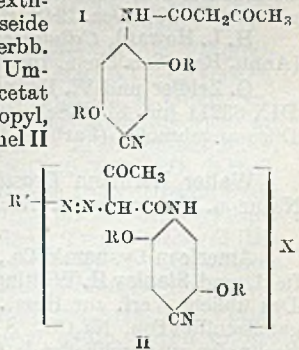
Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Präparat zum Verbessern der Echtheitseigenschaften von Färbungen und Drucken aus substantiven Farbstoffen*. Man vermischt 10,9 (Gewichtsteile) krist. Cu-Acetat, 17,4 NH₄Cl u. 39,1 entwässertes Na₂CO₃ mit 32,6 wasserl. Formaldehyd-Dicyandiamidinkondensationsprodukt. Dieses kann erhalten werden, wenn man Dicyandiamidin mit der vierfachen Menge 30%ig., techn. HCHO ca. 10 Min. auf 100° erwärmt u. das so erhaltene Prod. trocknet. Wenn man Baumwolle mit einem Farbstoff färbt, der erhalten wird, wenn man den diazotierten Aminoazofarbstoff aus 4-Diazo-1-oxybenzol-2-carbonsäure u. 1-Amino-2-äthoxynaphthalin mit dem ternären Kondensationsprod. aus 1 (Mol) Cyanurchlorid, 1 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure u. 2 4-Amino-4-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure kuppelt, u. während 1/2 Std. bei 20° in einer Flotte nachbehandelt, die durch Lösen von 6 (Gewichtsteilen) des Präp. in 2000 W. bereitet wurde, so erzielt man eine wesentliche Verbesserung der Waschechtheit der Färbung. (Schwz. P. 253 632 vom 29/6. 1945, ausg. 1/12. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 247 682; C. 1950. I. 1665.) V. SCHILLER. 7029

Celanese Corp. of America, übert. von: George W. Seymour und Victor S. Salvin, Cumberland, Md., V. St. A., *Herstellung von sauren gelben Farbstoffen* durch Rk. von 2-Nitrochlorbenzol-4-sulfonsäure (I) mit 1,5—2 Mol eines p-Alkylanilins in wss. Medium in Ggw. von MgO oder CaO. — Man erhitzt z. B. 48 (Teile) I, 43 p-Toluidin, 2000 W. u. 20 MgO 12 Std. unter Rühren u. Rückfluß auf 95°, filtriert heiß, destilliert mit Dampf u. scheidet durch Zusatz von 150 NaCl das Na, Mg-Salz der 2-Nitro-4'-methyldiphenylamin-4-sulfonsäure ab. (Ausbeute 84% d. Th.) — Die Farbstoffe färben Celluloseacetat oder andere organ. Cellulosederivv. aus wss. 70% A. enthaltender Lsg. in schönen gelben Tönen, die wasch-, säure- u. sehr lichtecht sind u. sich rein weiß ätzen lassen. Auch für andere Textilfarbstoffe, wie Wolle u. Nylon, sind sie verwendbar. (A. P. 2 443 666 vom 21/6. 1945, ausg. 22/6. 1948.) HOPPE. 7051

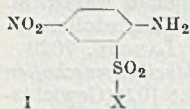
Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *1-(2',3'-Oxynaphthoyl)-amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol* entsteht, wenn man 18,8 (Teile) 2,3-Oxynaphthoesäure u. 16,7 1-Amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol in 120 Chlorbenzol bei 70—80° mit 5,5 PCl₃ versetzt. Blättchen (aus A.), F. 158—160°. Dient zur *Herst. von Azofarbstoffen*. (Schwz. P. 254 235 vom 8/3. 1946, ausg. 16/12. 1948.) LANGER. 7053

General Aniline & Film Corp., übert. von: William H. von Glahn und Herman A. Bergstrom, New York, N. Y., V. St. A., *Azokuppler*. Als Kuppler für Azofarben eignen sich Verb. der Formel I, bes. zum Färben u. Drucken von Textilmaterial verschied. Art, wie Baumwolle, Naturseide, Kunstseide (Viscose u. Acetat) u. dgl. Genannt ist als Vertreter dieser Verb. 4-Cyan-2,5-dialkoxyacetoacetanilid. Diese Verb. wird durch Umsetzen von 4-Amino-2,5-dialkoxybenzonnitril mit Äthylacetoacetat nach bekannter Meth. erhalten. R bedeutet Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl o.ä. Die Farbstoffe selbst genügen der allg. Formel II

R' = Phenyl, Toly, Naphthyl, Carbazolyl, 4-Chlor-o-tolyl, 5-Chlor-o-tolyl, 5-Chlor-o-anisyl, 4-Benzamido-2,5-diäthoxyphenyl, 4-Cyan-2,5-dimethoxyphenyl; 3,3'-Dimethoxydiphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Nitro-o-tolyl, 5-(N,N-Dimethylsulfamyl)-o-tolyl, Äthoxyphenyl u. dgl. R = Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl u. ähnl. — In einer mit Rührer, Thermometer, Destillierkolonne, Kühler u. Tropftrichter versehenen, 4 Liter fassenden Flasche werden von 700 Volumenteilen trockenem Xylol u. 2 Teilen wasserfreier Soda 100 Teile zur Trocknung des Lösungsm. abdest., dann werden 130 Teile Äthylacetoacetat hinzugegeben u. unter Rühren 178 Teile 4-Amino-2,5-dimethoxybenzonnitril, gelöst in 2000 Volumenteilen heißem Xylol, zugegeben u. 2 Std. erhitzt, auf 20° abgekühlt u. filtriert u. mit 350 Volumenteilen Xylol gewaschen. Das Prod. wird bei 90° getrocknet, gute Ausbeute von hoher Reinheit, F. 158—159°. — Weitere Beispiele: Das Färben der oben genannten Textilien geschieht, wie folgt: Man bereitet eine alkal. Lsg. von 3 Teilen 4-Cyan-2,5-dimethoxyacetoacetanilid in 1000 Teilen Wasser. Das zu färbende Gut wird 20 Min. in diese Lsg. getaucht u. anschließend das W. entfernt. Das so imprägnierte Gut wird anschließend 20 Min. in eine Lsg. von diazotiertem 4-Nitro-o-toluidin getaucht. Die Nachbehandlung des gefärbten Materials geschieht in üblicher Weise. — Beispiele. (A. P. 2 453 692 vom 22/8. 1947, ausg. 16/11. 1948.) WITTHOLZ. 7053



Eastman Kodak Co., übert. von: Joseph B. Dickey und James G. McNally, Rochester, N. Y., V. St. A., *Monoazofarbstoffe*. Diazotierte Arylamine der Formel I, worin X einen aliph. oder Tetrahydrofurfurylrest bedeutet, werden mit 1-(2,3-Dioxy-n-propyl)-amino-5-oxynaphthalin (II) oder 1-(2,3-Dioxy-2-methyl-n-propyl)-amino-5-oxynaphthalin (III) in saurem Medium gekuppelt. Die Prodd. eignen sich bes. zum Färben von Celluloseacetat, geben grünblaue, reinweiß ätzbare Töne u. zeichnen sich vor den ähnlichen Farbstoffen nach F. P. 787 692 (C. 1936, I. 1720) durch bessere Lichtechtheit aus. Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 5-Nitro-2-aminophenylmethylsulfon → II oder III; 5-Nitro-2-aminophenyl-β-methoxyäthylsulfon (erhältlich aus o-Chlorphenylsulfinsäure u. β-Methoxyäthylbromid, Nitrierung u. Rk. mit NH₃) → II; 5-Nitro-2-aminophenyltetrahydrofurfurylsulfon → II. — In einer Tabelle sind weitere Diazokomponenten I angegeben. (A. P. 2 434 150 vom 16/11. 1942, ausg. 6/1. 1948.) HOPPE. 7053



[XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Boido Jacquet und Bernard Jacquet, *Vergleich einiger Pigmente auf Eisenoxydbasis*. Vgl. eines natürlichen marokkan. Fe-Oxyds (Kettara) mit 2 anderen, einem südafrikan. u. einem synthet. sowie mit einem französ. Oker. Der Vgl. bezieht sich auf Fe₂O₃-Geh., Korngröße u. Kornverteilung (mit Granulometer bestimmt), Deckvermögen, Farbvermögen, u. dessen Veränderung bei Zusatz von Zinkweiß, Geh. an freier SiO₂ (mkr.) u. auf die Löslichkeit in Leinöl. Alle 4 Pigmente waren völlig unlöslich. (Peintures, Pigments, Vernis 24. 236—39. Aug. 1948. Bellevue, Labor. de Rech. sur les Peintures et Vernis.) FREE. 7092

J. H. Greaves, *Trocknende Öle, Trockenstoffe und Lacke*. Literaturübersicht für 1948. 34 Zitate. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 377—82. 1948. Youngusband, Barnes & Co., Ltd.) SCHEIFELE. 7096

H. L. Howard, *Lösungsmittel*. Literaturauszüge für 1948. 23 Zitate. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 396—98. 1948.) SCHEIFELE. 7100

P. Arthur Letts, *Oiticicaöl-Lacke*. Verh. von Cicoil (I) beim Verkochen mit Phenol u. Maleinatharzen, Zugabe von I bzw. einer Mischung aus I 40%, Ricinusöl (46 pois.) 40%, Leinölstandöl (20—40 pois.) zu Lacken. Orientierende Zus. einiger I-Lacke: a) Magerer Harzesterlack für Innenlackierung: I 75 (Teile), Leinölstandöl (40 pois.) 25; Harzester 100, Lackbenzin 120; b) fetter Phenolharzlack für außen: I 250, Ricinusöl (30 pois.) 150, hartes modif. Phenolharz 100, Lackbenzin 330; c) Bootslack: I 250, ölkreaktives Phenolharz 100, Leinölstandöl (40 pois.) 50, Lackbenzin 300; d) Ranzellack: I 100, hartes Phenolharz 100, Co-Acetat 0,15, Xylol 110, Co-Naphthenat (3% Co) 1,70; e) magerer Ofenlack: I 100, Traubenkernöl 50, weiches Phenolharz 100, Lackbenzin 160. (Ind. Verne 2. 295—99. Dez. 1948. Rio de Janeiro, Brasil Oitica S. A.) SCHEIFELE. 7106

H. L. Howard, *Celluloseester- und -ätherlacke*. Literaturauszüge für 1948. 17 Zitate. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 394—95. 1948.) SCHEIFELE. 7106

G. Zeidler und W. Heyne, Vff. weisen auf gewisse Mängel des Auslaufbechers nach DIN 53211 hin. Für Lacke mit niedriger Konsistenz erscheint ein Becher mit einer 2 mm-Düse angebracht. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2. 171—74. Okt. 1948.) WILBORN. 7106

Walter Hermann Droste, *Bewitterungsprüfung von Anstrichen*. Beschreibung der Natur- u. Kurzversuche. (Arch. techn. Messen 1948. V 8273—78. April.) WILBORN. 7158

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Alling P. Beardsley, Plainfield, und Stanley H. Whiting, Martinsville, N. J., V. St. A., *Ultramarin-(I)-Herstellung*. Das übliche Verf. zur Herst. von I durch Glühen eines pulverigen Gemenges der Ausgangsstoffe (Ton, Na₂CO₃, S oder Ton, Na₂SO₄, Kohle) in porösen Gefäßen in einem Brennofen u. anschließende Oxydation während der bis Wochen dauernden Abkühlzeit unter geringem Luftzutritt liefert trotz peinlicher Einhaltung der gleichen Bedingungen nicht reproduzierbare Ergebnisse; selbst innerhalb einer Charge, ja jedes einzelnen Gefäßes ergeben sich Partien verschied. Farbtönen u. verschied. Farbstärke. Gleichmäßigere Ergebnisse mit reinerem Blau u. wesentlich höherer Farbstärke werden durch folgende Änderungen des Verf. erreicht: 1. Die Ausgangsstoffe werden nicht als loses Pulver, sondern in Brikettform (D. mindestens 1,2) gegläht. Die Briketts werden durch Pressen des trockenen oder schwach mit W. angefeuchteten oder (bei Verwendung von S) des bis zum Schmelzen des S erwärmten Pulvers hergestellt. 2. Die Oxydation wird (ganz oder zumindest deren letzter, größter Teil) nicht durch Luft, sondern durch (gegebenenfalls mit indifferenten Gasen verdünntem) SO₂ in Abwesenheit wesentlicher Mengen von freiem O₂, Wasserdampf oder anderen stark sauren oder oxydierenden Gasen durchgeführt.

3. Das Erhitzen wird in zwei durch ein Abkühlen getrennten Perioden durchgeführt. Das erste Erhitzen erfolgt in indifferenten Atmosphäre bei Temp. bis höchstens 750°. Nach Abkühlenlassen in indifferenten Atmosphäre wird nochmals, aber nur auf 400—450°, erhitzt in SO₂-Atmosphäre, die mit genügenden Mengen indifferenten Gase als Träger für den sich entwickelnden S-Dampf verdünnt ist. (A. PP. 2 441 950, 2 441 951, 2 441 952, sämtlich vom 24/7. 1945, ausg. 25/5. 1948.) SCHREINER. 7093

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: William J. Kruppa, Middlesex, Alling P. Beardsley, Plainfield, und Stanley H. Whiting, Martinsville, N. J., V. St. A., *Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Ultramarin*. Die mit dem pulverigen Gesteine der Ausgangsstoffe gefüllten porösen Gefäße stehen auf Plattenwagen, die auf Schienen durch einen Tunnelofen geleitet werden. Sie durchlaufen dabei nacheinander eine Vorerhitzungs- (A), eine Erhitzungs- (B), eine Glüh- (C) u. eine Abkühlzone (D). Am Ende von A sind 300°, am Ende von B 750° erreicht, die in C aufrechterhalten werden; in D wird von 750° bis auf 100° abgekühlt. Durch besondere Mittel ist der Gasübertritt zwischen C u. D prakt. fast ganz unterbunden, zwischen C u. B etwas erschwert. Vom Ende her wird Kaltluft im Gegenstrom zur Charge durch D geleitet u. am Anfang von D abgesaugt. Diese vorerhitzte Luft wird neben (u. als Verbrennungsluft für) die von beiden Seiten in A, B u. C geführten Öl- oder Gasbrenner eingeleitet. Zwischen A u. B werden die Verbrennungsabgase abgesaugt. Menge u. Geschwindigkeit von Brennstoff- u. Luftzufuhr u. Absauggeschwindigkeit werden so eingestellt, daß in C ein geringer Überdruck, in A u. B ein geringer Unterdruck herrscht u. dabei die oben angegebenen Temp. erreicht werden (die abgesaugten Gase also 300° heiß sind). Länge der einzelnen Zonen u. Geschwindigkeit des Materialdurchganges sind den Erfordernissen des zugrunde liegenden Herstellungsverf. anzupassen. Grund- u. Aufbau einer geeigneten Anlage. (A. P. 2 442 173 vom 24/7. 1945, ausg. 25/5. 1948.) SCHREINER. 7093

H. L. San et M. Venugopalan, *Practical Applications of Recent Lac Research*. 2nd edn. Madras: Orient Longmans Ltd. 1948. (II + 123 S.) 6,8 Rs.

XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

C. T. Steck und Hermann Wiedmer, Zürich, Schweiz, *Plastische Masse*, bes. für *medizin. u. orthopäd.* Zwecke (Unterlagen, Bett, Stütze, Auflage für Arm-, Bein- oder Brustprothese, Fußstütze, Schuheinlage), bestehend einer pastenförmigen, bei Raumtemperatur verformbaren M. aus Elasto-, Thioplasten, *Polyvinylchlorid*, Polyisobutylen, Mischpolymerisat, *Chlorkautschuk*, *Kunstkautschuk* oder Thiokol, gegebenenfalls mit der erforderlichen Menge an Weichmachern u. Faserstoffen (Asbest, Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Kapok, Kunstseide, Ramie, Seide, Wolle). (Schwz. P. 251 130 vom 27/6. 1946, ausg. 1/5. 1948.) SALZMANN. 7171

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Polymerisation von Vinylverbindungen*, bes. Vinylchlorid (I) in 33—50%ig. Phase, dad. gek., daß diese 0,1—1,0 Gew.% eines Emulgators, 0,01—0,1% einer Perverb., wie H₂O₂ oder (NH₄)₂S₂O₈, u. mindestens ein in der wss. Phase lösl. Cu-Salz, z. B. CuSO₄, enthält, wobei das Gesamtgewicht an Cu 0,01—0,5 (Gewichtsteile) je 10⁶ der wss. Phase + I beträgt. — Z. B. werden 200 I. 3600 W., 2,6 Na-Salz einer hochsulfonierten Ölsäure, 2,5 (NH₄)₂S₂O₈, 0,006 CuSO₄ · 5 H₂O, 3,4 NaOH u. 22 Äthylpalmitat unter Druck in einen Rührautoklaven aus rostfreiem Stahl eingebracht u. solange unter ständigem Rühren auf 50° erhitzt, bis der Anfangsdruck von ca. 5 at nach 5³/₄ Std. auf 2,5 at gefallen ist. Die erhaltene *Polyvinylchlorid* (II)-Emulsion kann als solche verwendet oder in bekannter Weise auf festes II aufgearbeitet werden. (Schwz. P. 252 139 vom 14/6. 1946, ausg. 1/10. 1948.) MÜLLER-MEININGEN. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Polymerisieren von Vinylchlorid* (I) sowie Gemischen aus I mit anderen polymerisierbaren, olefin. Verb. erfolgt in wss. Medium in Ggw. eines in W. lösl. Persulfates u. einer in W. lösl., mol. O₂ aufnehmenden Verb., wie SO₂, Hydrosulfite, Pyrosulfite, Hydrazine, Thioglykolsäure u. entsprechende Salze. Das wss. Medium kann schwach sauer oder schwach alkal. sein. Ist I nicht oder nicht vollständig gelöst, kann man Emulgierungsmittel zusetzen. (Schwz. P. 248 487 vom 29/9. 1945, ausg. 1/3. 1948. E. Prior. 4/6. 1941.) G. KÖNIG. 7173

Anglo-Iranian Oil Co. Ltd., Eric William Musther Fawcett, Eric Sylvester Narracott und Albert Millien, England, *Herstellung plastischer Massen aus Polyvinylhalogeniden*, wie Polyvinylchlorid (I) oder Copolymeren, z. B. von I u. Vinylacetat, Methacrylat, Vinylidenchlorid. Man verwendet als Weichmacher, partielle Weichmacher u./oder Füllmittel KW-stoffe vom Mol.-Gewicht 200—800, bes. 250—750, vom Siedebereich 250—800°, u. von erhöhtem Kohlenstoffgeh. (mindestens 0,6 C-Atome pro H-Atom), die im allg. un-

gesätt. sind u. bis zu 2 Doppelbindungen pro Mol. enthalten. Sie werden aus Mineralölfractionen oder -rückständen mit einem selektiven, polaren Lösungsm. oder einem Gemisch von Lösungsm., von denen mindestens eins polar ist, extrahiert, bei mäßig erhöhter Temp. (150–300°, bes. 190–230°) während ca. 60 Std. mit höchstens 15 Gew.-% S behandelt u. dann mit den Polymeren vermengt. — Z. B. wird eine Mineralölfraction vom Siedebereich 435–485° in mehreren Phasen u. im Gegenstrom mit 200 Vol.-% eines Gemisches aus 85 (Volumenteilen) SO₂ u. 15 Bzl. bei von 60 auf –4° abfallenden Temp. extrahiert, das Lösungsmittelgemisch verdampft u. der Rückstand 48 Std. mit 5 Gew.-% S bei 190° behandelt. 45 (Teile) des Prod. werden 20 Min. bei 120° mit 100 I, 45 Dibutylphthalat u. 4 Pb-Silicat gemischt u. 20 Min. bei 140° homogenisiert, die erhaltene Folie unter Druck bis auf eine Dicke von 1,25 mm geformt. — Ausgezeichnete elektr. u. mechan. Eigenschaften. (F. P. 932 295 vom 16/8. 1946, ausg. 17/3. 1948. E. Prior. 6/1. 1944.)

DONLE. 7173

Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G.m.b.H., Weil, Herstellung von perlförmigen Vinylpolymerisaten bestimmter Teilchengröße, dad. gek., daß die zu polymerisierende Verb. in ein auf die Reaktionstemp., z. B. 60°, vorerhitztes Dispersionsmittel, z. B. W. oder die Lsg. eines Emulgators, eingerührt, die Polymerisation bei gleicher oder um wenige Grad höherer konstanter Temp. (64–65°) z. B. $\frac{1}{4}$ –1 Std. fortgesetzt u. schließlich durch Temperaturerhöhung (z. B. auf 90°) die Rk. zu Ende geführt wird. — Z. B. werden 7 kg Vinylacetal (I), in denen 35 g Benzoylperoxyd gelöst sind, unter gutem Rühren in 7 Liter einer auf 60° erwärmten 3%ig. Polyvinylalkohol-Lsg. eingetragen, wobei die Temp. auf 64–65° steigt u. sich I im Rückflußkühler kondensiert. Durch Kühlen senkt man die Temp. auf 62° u. hält sie $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach Abstellen der Kühlung steigt sie wieder an. Schließlich wird 1 Std. auf 90° erwärmt. Man erhält *Polyvinylchlorid* der Teilchengröße 0,8 mm. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 253 957 vom 20/3. 1945, ausg. 1/12. 1948.)

MÜLLER-MEININGEN. 7173

Comp. Française de Raffinage, Soc. An., Paris, Frankreich, Plastifikatoren (I) für Polymerisate (Polyvinylchlorid) sind Verbb. aus mindestens 2, durch Halogene substituierten arom. Kernen, die mittels einer oder mehrerer CH₂-Gruppen verbunden sind. Diese Verbb. können auch mit anderen I angewandt werden. Die einfachsten Verbb. sind *Dichloridibenzyl* u. *Trichlorphenyläthylidibenzyl*. (Schwz. P. 250 379 vom 14/7. 1945, ausg. 16/6. 1948. F. Priorr. 12/2. 1944, 23/1. u. 31/5. 1945.)

G. KÖNIG. 7173

Comp. Française de Raffinage Soc. An., Paris, Frankreich, Trockenschmierung reibender Flächen. Man verwendet Stearate des Ba, Pb u. Zn bes. für *Grammophonplatten* aus Kunststoffen, z. B. aus *Polyvinylchlorid*, indem man die Schmiermittel der Kunststoffmasse vor dem Pressen zusetzt und die Platten mit einer Lsg. des Schmiermittels in einem verdampfenden Lösungsm. dünn überzieht. (Schwz. P. 250 376 vom 18/11. 1944, ausg. 1/6. 1948. F. Priorr. 18/9. 1943 u. 11/2. 1944.)

DERSIN. 7173

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Bedrucken von Folien aus wasserunlös. Polymerisaten, bes. Vinylpolymerisaten, erfolgt mit wss. Druckansätzen, die für die Färbung von Acetat-kunstseide geeignete Farbstoffe enthalten. Hierbei ist eine genügende Benetzung der Folie sicherzustellen. Als Netzmittel eignen sich capillarakt. Stoffe, die anionakt. oder kationakt. oder ionogen sind, z. B. Seifen, künstliche Waschmittel, ferner Stoffe, die eine quellende Wrkg. auf die Folie ausüben (manche Terpenalkohole, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron). Die Zugabe von Antischaummitteln, wie Lackbenzin, Chlorbenzol, Terpentinöl, Petroleum, auch von Verdickungsmitteln, wie Traganth, kann vorgesehen werden. (Schwz. P. 251 649 vom 18/1. 1946, ausg. 1/9. 1948.)

G. KÖNIG. 7173

Lonza Elektrizitätswerke & Chemische Fabriken Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Kunststoffe gewinnt man aus Polyvinylacetat durch Erhitzen auf Reaktionstemp. (160°) bei hohen Drucken (300 at) mit einer Mischung aus Polyvinylchlorid (I) u. Polyvinylacetat (II) oder einem Copolymerisat aus I u. II. Die Mischungen werden mit Lösungsm. solvatisiert u. das Lösungsm. vor der Druckerhitzung entfernt. Mindestens eine der Komponenten soll ein Plastiziermittel enthalten. Nach Bedarf können dem Kunststoff noch Füllstoffe, Farbstoffe, Streckmittel u. Weichmacher zugesetzt werden. Er wird als Folie, Kunstfaser, Preßartikel u. Isoliermasse angewandt. (Schwz. P. 253 413 u. 253 414 vom 24/4. 1945, ausg. 1/11. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 248 215.**)

G. KÖNIG. 7173

Axel V. Blon, Zürich, Schweiz, Kunststoff für Folien, Fasern, Isoliermaterialien, Preßartikel erhält man durch Erhitzen von Polyvinylacetat u. Polyvinylacetat auf Temp. von ca. 180° bei 300 at. Durch diese Behandlung verändern sich die Lösungseigenschaften. Zweckmäßig solvatisiert man die Ausgangsstoffe u. entfernt das Lösungsm. vor dem Erhitzen. Man kann auch Plastiziermittel, Füllstoffe, Farbstoffe oder Weichmachermittel zusetzen. (Schwz. P. 248 215 vom 24/4. 1945, ausg. 16/1. 1948.)

G. KÖNIG. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Polymerisation von Monoolefinen in Ggw. von peroxyd. Katalysatoren, dad. gek., daß deren Wrkg. durch

Mitverwendung von 0,1–5 Gew.-% mehrere Wertigkeitsstufen bildender Schwermetallverbindungen, die in red. Form anwesend sind (z. B. als FeSO₄), beschleunigt wird. Als Reduktionsmittel verwendet man entweder „akt.“, die z. B. Fe(III)-Verb. schnell direkt reduzieren, z. B. Sulfoxylate oder Ascorbinsäure, oder „latente“, die allein Fe(III)-Verb. nicht reduzieren, mit H₂O₂ jedoch unter Bldg. wirksamer Reduktionsmittel reagieren, wie Glucose, Aldehyde u. Ketone. — 50 ccm Vinylacetat in 500 ccm W. werden unter langsamem Rühren mit 25 ccm H₂O₂, 50 ccm Zn-CH₂-Sulfoxylat u. 5 Tropfen 1%ig. Fehaltiger (NH₄)₂SO₄-Lsg. versetzt. Temp. 24,4°; p_H 2–5. Nach 18 Min. (Temp. 39,8°) liegen 95,8% *Polyvinylacetat* vor. — Analoge Umwandlung von Styrol in *Polystyrol*. — Tabellen. (Schwz. P. 251 650 vom 9/2. 1946, ausg. 1/10. 1948. A.Prior. 9/2. 1945.)

MÜLLER-MEININGEN. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Polymerisation von Monoolefinen* in wss. Medium bei Ggw. von 0,1–1,0 Gew.-% NH₄-, Na- oder K-Persulfat (I) u. 0,1–1,0% eines in W. lösl. Na-Salzes einer S-Oxysäure (II) mit Reduktionseigg., z. B. eines Sulfits, Hydrosulfits, Sulfoxylats, Pyro-, Bisulfits, Metabisulfits oder Thiosulfats oder deren Additionsverb. mit Aldehyden oder Ketonen, dad. gek., daß ein in W. lösl. Metallsalz, das die katalyt. Eigg. von I u. II verstärkt, z. B. CuII-, CrIII- oder FeIII-Sulfat, V-Chlorid, Ti-Sulfat oder AgNO₃, zugesetzt wird [0,01–100 (Teile) je 10⁶ wss. Medium]. Es kann in Lsg. oder Dispersion, gegebenenfalls in Ggw. eines Emulgators gearbeitet werden, wobei das wss. Medium schwach sauer sein soll. — Es werden z. B. 4,06 Acrylnitril (III), 0,79 Na₂S₂O₃, 0,593 Citronensäure u. 4,70 Na₂HPO₄ · 2 H₂O in 80 W. bei 30° gelöst, eine Lsg. von 0,14 (NH₄)₂S₂O₈ in 20 W. zugegeben, 20 Min. auf 30° gehalten u. filtriert. Ausbeute nach Waschen mit W. u. Trocknen: 0,81 *Polyacrylnitril* (IV) = 20% d. Th. Durch Zusatz von CuSO₄ · 5 H₂O (V) steigt die IV-Ausbeute. Oder man beschickt ein Reaktionsgefäß nacheinander mit 78 einer wss. 0,163%ig. (NH₄)₂S₂O₈-Lsg., 1,5 CuSO₄-Lösung (0,1% Cu), 22,3 III u. 78 wss., 0,25%ig. Na-Metabisulfit-Lsg. u. rührt in N₂-Atmosphäre bei 30°, wobei sich granuliertes, weißes IV abscheidet. Isolierung durch Eiskühlung, Filtrieren, Waschen mit W. u. Trocknen bei 70° im Luftofen. Ausbeute nach 20 Min. Reaktionsdauer bei 30°: 13,3, nach 90 Min.: 20,0 IV = 60 bzw. 90% d. Th. (Schwz. P. 252 761 vom 10/9. 1946, ausg. 16/10. 1948. E. Prior. 18/9. 1945.)

MÜLLER-MEININGEN. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Polymerisation von Acrylsäurenitril* in wss. Medium erfolgt in Ggw. von in W. lösl. Persulfaten u. einem in W. lösl. Ag-Salz, wie AgNO₃, Ag₂SO₄, Ag-Acet. in Mengen von 0,01 Gew.-%, bezogen auf das wss. Material. Kleine Mengen anderer polymerisierbarer Stoffe können zugesetzt werden. (Schwz. P. 248 488 vom 26/1. 1946, ausg. 1/3. 1948.) G. KÖNIG. 7173

Friedrich Schmocker, Trimbach, Schweiz, *Färben von Polymerisat-Kunststoffen für künstliche Zähne, Zahnprothesen*. Der Farbstoff wird mit dem Kunststoffpulver, einem Polymerisat oder Mischpolymerisat, gründlich mechan. verrieben u. gelöst. Man verwendet z. B. 200 (g) polymeres Methacrylsäuremethylesterpulver u. 0,6 Farbstoff, die in 3,5 Benzylalkohol u. 6,5 Phenylcellosolve gelöst werden. (Schwz. P. 250 909 vom 7/3. 1946, ausg. 12/2. 1948.) SALZMANN. 7173

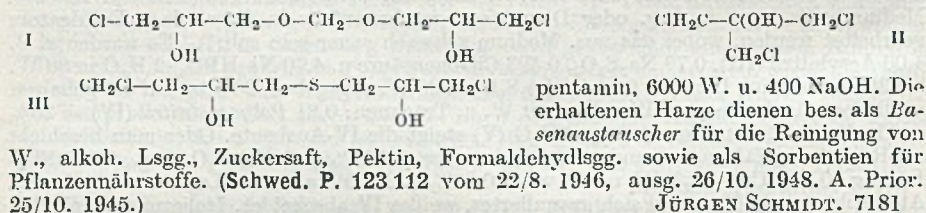
Friedrich Schmocker, Trimbach, Schweiz, *Halbbare Paste aus Polymerisaten*, bestehend z. B. aus 100 (g) polymerem Methacrylsäuremethylester. 300 monomeren Methacrylsäuremethylester, 100 Diäcetonalkohol u. 3 im Monorem lösl., organ. Fe-, Cu- oder Zn-Salz, wie Kupfersalicylat. Die M. ist anscheinend für *Zahnprothesen* verwendbar. (Schwz. P. 250 908 vom 7/3. 1946, ausg. 2/2. 1948.) SALZMANN. 7173

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: William F. Parsons, Rochester, N. Y., und John R. Dann, Boulder, Colo., V. St. A., *Kitt für Linsen- und Prismenherstellung*, bestehend aus dem Teilpolymerisat einer Mischung aus 1. einer Vinylverb. mit einer CH₂-CH-Gruppe wie Vinylcarbonsäureester, z. B. Vinylacetat, -propionat oder -butyrat, Acryl- u. Methacrylsäureester, z. B. Methyl- bis n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Styrol, 2. einem Divinylbenzol, Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder α-Äthacrylsäureanhydrid u. 3. einer Diallylverb. oder einer Di-2-alkallylverb. mit einer Kette von 11–14-Atomen zwischen den 2 Allylgruppen, z. B. Bisallyl- oder Bis-2-alkallylcarbonat des Diäthylenglykols oder Triäthylenglykols. Die Verb. 1. u. 3. werden im Gewichtsverhältnis 8 : 2 bis 2 : 8 polymerisiert u. 0,25–6 Gew. % (der Verb. 1.) der Verb. 2. einpolymerisiert. — Zu einer Mischung aus gleichen Teilen n-Butylmethacrylat u. Diäthylenglykolbisallylcarbonat gibt man 3 Gew.-% Benzoylperoxyd, filtriert, gibt nun 1,5 Volumenprozent (dieser Mischung) einer Mischung aus 75 Gew.-% Divinylbenzol u. 25% Äthylvinylbenzol zu u. polymerisiert 16 Min. bei 70° unter CO₂. Die erhaltene weiche, gelartige M. dient als Kitt. Die Linsen werden nach dem Verkitten erhitzt, wobei der Kitt härtet. Bisallylcarbonat des Diäthylenglykols erhält man durch Kondensation von Allylchlor-

carbonat mit Diäthylenglykol, während Allylchlorcarbonat durch Einw. von Allylkohol auf überschüssiges COCl₂ in Bzl. in der Kälte erhalten wird. (A. PP. 2 445 535 u. 2 445 536 vom 19/3. 1945, ausg. 20/7. 1948.)

PANKOW. 7173

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., (Erfinder: L. A. Lundberg), *Herstellung von harzartigen Stoffen.* Aliphat. Polyhalogenide mit einer OH-Gruppe in β -Stellung zu jedem Halogenatom werden mit einem oder mehreren Alkylpolyaminen, bes. im Verhältnis von ca. 1,5–5 zu 1, u. in Ggw. von starkem Alkali bei Raumtemp. umgesetzt. Das sich hierbei bildende Prod. läßt man vorzugsweise zu einem Gel erstarren u. trocknet dann durch Erwärmen. Die Gelbildung kann man auch durch Erwärmen mit starkem Alkali fördern. Inerte Lösungsm. werden gegebenenfalls bei der Harzbildung verwendet. Als Polyamine sind geeignet: z. B. 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diamino-n-butan, 1,3-Diamino-n-butan, 1,5-Diamino-n-pentan, 1,6-Diamino-n-hexan, 1,10-Diamino-n-decan, 1,6-Diamino-3-methyl-n-hexan, 3,3'-Diaminodipropyläther, Triäthylentetramin, Pentaäthylhexamin usw. An Polyhalogeniden sind genannt: Glycerindichlorhydrin (IV), 1-Oxy-2,6-dichlorcyclohexan, Tri-(β -oxy- γ -chlorpropyl)-amin, 1,6-Dichlor-2,5-dioxy-n-hexan, Di-[3-chlor-2-oxypropyl]-harnstoff, 3,3'- u. 2,2'-Dipropyläther, ferner die Verb. I, II, III. — Z. B. kondensiert man ein Gemisch aus 2258 (Teilen) IV, 1890 Tetraäthyl-



JÜRGEN SCHMIDT. 7181

Masonite Corp., Wausau, Wis., V. St. A., Erfinder: W. H. Mason, R. M. Böhm, W. E. Koonce, G. C. Howard und L. T. Sandborn, *Herstellung von Preßkörpern aus Lignocellulose.* Man geht von Holzmassen aus, die vorteilhaft nur 1–11% Feuchtigkeit enthalten, erhitzt diese mit gesätt. Wasserdampf, wobei jedoch kein wesentlicher Verlust an Lignin auftreten darf, während die wasserlös. Bestandteile entfernt werden. Anschließend verpreßt man oberhalb 120° u. 70 at solange, bis ein glasartiges amorphes Prod. erhalten wird. Z. B. wird die Erhitzung mit Dampf bei 70 at u. 285° durchgeführt, worauf die Entfernung der Dämpfe durch plötzliches Entspannen bewirkt wird. Die Erhitzungsdauer darf unter diesen Bedingungen nur ca. 12 Sek. betragen. Bei niedrigen Drucken u. Temp. muß entsprechend länger erhitzt werden. Die Prodd. dienen als *Wand- u. Fußbodenplatten.* (Schwed. P. 123 125 vom 22/3. 1937, ausg. 26/10. 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7205

Marcel Steck, Zürich, Schweiz, *Preßmasse für Installationsmaterial, Verpackung, Flaschenverschlüsse,* bestehend aus alkal., bei Atmosphären- oder Überdruck (2–5 at), mit konz. Mineralsäure (konz. oder verd. Säure), wie gegebenenfalls auch durch alkal. Nachbehandlung aufgeschlossenem Torf. Preßdruck 100–600 kg/cm², Temp. 100–200°. (Schwz. P. 251 129 vom 26/4. 1946, ausg. 16/7. 1948.)

SALZMANN. 7205

III. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Samuel H. Maron und Benjamin Madow, *Zubereitung getrockneter Latexfilme.* Die Meth. beruht auf der Einw. einer CO₂-W.-Dampf-atmosphäre auf alkal. Latex in den ersten Stadien der Ausbildung einer Oberflächenhaut, die sich dann als porös u. für die Wasserdampfung als durchlässig erweist. Die Folge dieser Permeabilität ist die Glätte der gebildeten Filme, die frei sind von Sprüngen, Furchen u. Blasen, im Gegensatz zu den mit gebräuchlichen Mitteln erhaltenen Filmüberzügen. Die nach dieser Technik hergestellten Filme besitzen höhere Dehnbarkeit als die ohne CO₂-Feuchtigkeitsbehandlung gewonnenen Kontrollen. Nach der Meth. lassen sich ohne Schwierigkeiten Überzüge mit Kautschukfilmen aus GR-S, Hycar, Neopren u. Naturlatex von 0,05 inch. Dicke u. einer Fläche von 32×14 inch. erzeugen. (Analytic. Chem. 20. 545–47. Juni 1948. Cleveland, Ohio, Case Inst. of Technol.)

FREYTAG. 7222

J. C. Madigan, E. L. Borg, R. L. Provost, W. J. Mueller und G. U. Glasgow, GR-S 65, ein Mischpolymeres von geringer Wasseraufnahme. Beschreibung der im Dezember 1944 aufgenommenen Fabrikation von GR-S 65, einem GR-S, das durch Koagulation mit verd. H₂SO₄ unter Zusatz von Leim stärker wasserabstoßend ist als GR-S, u. bes. für Draht- u. Kabelisolierung Verwendung findet. (Ind. Engng. Chem. 40. 307–11. Febr. 1948. Naugatuck, Conn., U. S. Rubber Co.)

BEHRLEF. 7224

—, *Die Tieftemperatur-Polymerisation von synthetischem Kautschuk.* Das bekannte Verf. zur Herst. von synthet. Kautschuk bei tiefen Temp. wird in seinen Einzelheiten besprochen, bes. hinsichtlich wirtschaftlicher Gesichtspunkte, des Polymerisationsgrades, der Gefrierschutzmittel, der Reaktionsbeschleuniger, der Versuchs- u. Großanlagen u. der Eig. der erzeugten Polymeren. Ferner werden Betrachtungen über die Aussichten, die geplante Produktion u. die noch anzustrebenden Verbesserungen des Verf. angestellt. (Ind. Chemist 24, 789—94. Dez. 1948.) OVERBECK. 7224

J. C. Madigan, L. H. Howland, E. R. Burns und C. V. Bawn, *Mischpolymere mit geringer Wasserabsorption.* Aus GR-S wurden zwei neue Typen entwickelt, u. zwar GR-S 60, ein Mischpolymerisat mit verbesserter Verarbeitbarkeit, erhalten durch Zusatz von Divinylbenzol als Vernetzungsmittel (C. 1947. 548) u. GR-S 65, ein Mischpolymerisat mit verringerter Wasserabsorption, erhalten durch Koagulation des GR-S-Latex in einem H₂SO₄ u. Leim enthaltenden Fällungsbad. — Ferner wurden zwei neue Typen entwickelt: X 392, entsprechend GR-S 65, aber unter Verwendung eines nicht verfarbenden Stabilisators vom Kresylsulfid-Typ, u. X 393, entsprechend GR-S 60, aber unter Verwendung des Kresylsulfid-Stabilisators u. Koagulation im Säure-Leim-Fällungsbad. Es ergab sich, daß X 392 u. X 393 die Vorteile von GR-S 60 u. GR-S 65, geringe Wasseraufnahme u. gute Verarbeitbarkeit vereinigen u. darüber hinaus sich nicht verfärben. — 5 Abb., 7 Tabellen. (Ind. Engng. Chem. 40. 2384—87. Dez. 1948. Naugatuck, Conn., United States Rubber Co.) SCHNELL. 7224

Palmer B. Stickney und La Verne E. Cheyney, *Weichmacher für Kautschuk und Harze.* Vff. erörtern die wesentlichen Eig. von Weichmachern u. den Mechanismus der Weichmachereff. an linearen, wenig u. stark vernetzten Polymerisaten. Als wichtige Faktoren werden die Beweglichkeit der Polymerisatkette, die polare Wechselwrg. der Gruppen an der Makromolekülkette u. die Maskierung dieser Wechselwrgg. durch Weichmachermoleküle angesehen. Als bes. wesentlich für die Wirksamkeit der Trennung der Ketten wird die Form der Weichmachermoll. in bezug zur Makromoleküleinheit hervorgehoben. Bei nichtpolaren Polymeren ist die Weichmachung in der Hauptsache ein Entropiceffekt, da keine sek. Valenzbindungen aufgespalten oder neu gebildet werden. (J. Polymer Sci. 3. 231—45. Apr. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) SCHÄFF. 7226

Palmer B. Stickney, La Verne E. Cheyney und Paul O. Powers, *Einfluß der Trübungspunkte von Cumaronindenharzen auf ihre Verwendung bei der Kautschukbehandlung.* Die Wrg. von Cumaronindenharzen (I) als Weichmachungsmittel in Kautschuk wird gewöhnlich mit ihrem F. verknüpft. Durch Einverleibung wechselnder Mengen verschied. I in typ. Rezepte eines Kautschuks vom Nitriltyp (*Chemigum N-3*), eines Kautschuks vom Styrol-Butadienotyp (*GR-S 38*) u. von *Naturkautschuk* ließ sich zeigen, daß der Trübungspunkt, d. h. die Temp., bei der ein erhitztes Gemisch des Harzes u. eines bestimmten Mineralöles sich beim Abkühlen trübt, besser geeignet ist als der F., um als Index der plastizierenden Wrg. des Harzes zu dienen. Es existiert ein mit dem Harztyp wechselnder Trübungspunkt, bei welchem über einen begrenzten Konzentrationsbereich keine Veränderung der Plastizität eintritt. (Ind. Engng. Chem. 40. 267—72. Febr. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) BEHRLE. 7226

A. H. Sharbaugh, *Die Vulkanisation von Naturkautschuk mit Dampf und Hochfrequenzheizung.* Es wird gezeigt, daß die Dehnung u. Zugfestigkeit von Naturkautschukvulkanisaten, welche durch dampfbeheizte Pressen bzw. durch Hochfrequenzheizung vulkanisiert worden waren, übereinstimmende Werte aufweisen, wenn gleiche Vulkanisationszeiten u. -Temp. eingehalten werden (höchste Zugfestigkeit bei 185,5 kg/cm² nach 1 Std. bei 137°). Die chem. Analyse des gebundenen S zeigt keine Unterschiede in der Zus. der nach beiden Methoden hergestellten Kautschukvulkanisate. Dielekt. Messungen an beiden Vulkanisatypen beweisen, daß die polaren Gruppen, die sich bei der Vulkanisation bilden, gleichartig sind. Auf Grund dieser Befunde tritt also bei der Hochfrequenzvulkanisation keine Zeiteinsparung bzw. Qualitätsminderung des Vulkanisats ein. (Ind. Engng. Chem. 40. 1254—58. Juli 1948. Schenectady, N. Y., General Electr. Res. Labor.) SCHÄFF. 7228

Jasco Inc., La., übert. von: Rober A. Gerlicher, Cranford, N. J., V. St. A., *Tieftemperaturpolymerisation* eines olefin., Isobutylen (I) bzw. I und ein Diolefin, wie Butadien, Isopren, Pentadien oder Dimethylbutadien, enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches. Das Gemisch wird in Chargen oder kontinuierlich nach Zusatz eines Verdünnungsmittels, wie CH₂Cl, in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators bei einer Temp. zwischen 0 u. —110° zu einem festen, hochmol., nur schwach ungesätt. Prod. polymerisiert. Aus I u. einem Diolefin, bes. 70—99 (Teilen) I u. 1—30 Diolefin, werden Interpolymere hergestellt (Mol.-Geww. 65000—200000), die durch Behandeln mit Schwefel gehärtet werden können. Die Mol.-Geww. der aus I ohne Diolefin erhaltenen Prodd. liegen zwischen 100000 u. 450000.

Das mit Rührwerk versehene Reaktionsgefäß hat die Form einer Schale mit kon. verlaufender Wandung. Die Randpartie des Deckels ist nach oben konvex gewölbt. Das während der Polymerisation durch das Rührwerk in Rotation versetzte Reaktionsgemisch steigt die ganze Gefäßwand empor u. fällt nach dem Passieren der den Deckelrand umlaufenden konkaven (von unten aus gesehen) Rinne in die Mitte des Reaktionsgefäßes zurück. Dadurch, daß während der Polymerisation die ganze Wand des Reaktionsgefäßes dauernd überspült wird, wird die Bldg. einer Kruste auf derselben vermieden, deren Entfernung sonst ein Öffnen der App. in gewissen Zeitabständen erforderlich macht. — Zahlreiche Abb. (A. P. 2 436 767 vom 31/12. 1941, ausg. 24/2. 1948.) ASMUS. 7225

Firestone Tire & Rubber Co., (Erfinder: Lloyd Bebb), Akron, V. St. A., Herstellung von *Kunstkautschuk* (I), dad. gek., daß man eine 0,5–10%ig. Al-Salzlösung mit einer eine lösl. Alkali- oder NH₄-Fettsäureseife u. einem polymerisierbaren Butadien (II)-KW-stoff, gegebenenfalls in Mischung mit einer Vinylverb., enthaltenden Dispersion mischt, in der die ausfallende Al-Seife sich gleichmäßig verteilt. — Z. B. werden 50 g II mit 30 ccm 10%ig. Na-Stearatlg. (+ 1 g Diazoaminobenzol) im Autoklaven bei Raumtemp. geschüttelt u. der anfallende Latex unter schnellem Rühren langsam mit geringem Überschuß an 40%ig. Al₂(SO₄)₃-Lsg. versetzt. I zeichnet sich durch bes. gute Dehnbarkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen Ausblasen aus. Verwendung für *Reifenmängel*, *Vollgummi-reifen* u. dgl. — 2 weitere Beispiele. (Schwz. P. 252 759 vom 24/9. 1945, ausg. 16/10. 1948. A. Prior. 15/4. 1944.) MÜLLER-MEININGEN. 7225

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

G. R. A. Short, *Ätherische Öle, isolierte Riechstoffe und ihre Derivate*. Überblick über die Forschungsergebnisse der letzten Jahre auf dem Gebiet der äther. Öle (ihre Zus., Eigg. u. Ausbeuten), die aus äther. Ölen isolierten Stoffe bzw. Deriv. (Konst., Synth., physiol. Wrkg.) sowie neue Vorschläge zur Analyse von Riechstoffen u. äther. Ölen. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 620–32. 1948. W. J. Bush & Co. Ltd.) SEIFERT. 7262

C. A. Gardner und E. M. Watson, *Die westaustralischen Varietäten von Eucalyptus oleosa F. Muell. ex Miq. und ihre ätherischen Öle*. Ausführliche botan.-systemat. Beschreibung der Varietäten longicornis, obtusa, borealis, Kochii, plurissima u. glauca von *Eucalyptus oleosa*. Die Ausbeute an äther. Öl aus den Varietäten borealis, Kochii u. plurissima, sowie die physikal. u. chem. Eigg. dieser äther. Öle werden besprochen. (J. Roy. Soc. Western Australia, Inc. 34. 73–86. 1947/1948.) SEIFERT. 7262

—, *Enzyme und Fermente*. Hinweis auf die Bedeutung der Enzyme für die Hautkosmetik. (Parfümerie mod. 40. 58–60. Febr. 1948.) FREYTAG. 7284

Erwin Kotter, *Die bekanntesten zur Herstellung von Körperpflegemitteln benötigten Drogen*. Aufstellung einer Reihe von Drogen, die in der Kosmetik benötigt werden, die nach Herkunft, Gewinnung u. Verwendung beschrieben werden, wie gerbstoff-, alkaloidglykosid- u. saponinhaltige Drogen. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 18–21. März 1948. Wien.) GRAU. 7284

Pierre A. Dubois, *Über den Qualitätsbegriff in der Kosmetik*. Hinweis auf Mißstände in der Industrie kosmet. Prodd. u. Vorschläge zu ihrer Behebung. (Ind. Parfümerie 3. 310 bis 312. Okt. 1948.) FREE. 7284

Pierre Velou, *Das Problem der Meßgrößen in der Kosmetik*. Die für die Unters. der Kosmetica gebräuchlichen Methoden (chem., physikal., physiol., technol. u. biol.) werden hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit unter Anführung zahlreicher Literaturstellen einer Prüfung unterzogen. Die Schaffung genormter Untersuchungsmethoden wird gefordert, um eindeutige Qualitätsbegriffe festlegen zu können. (Ind. Parfümerie 3. 313–20. Okt. 1948.) FREE. 7294

R. G. Harry, *Cosmetic materials*. London: Hill. 1948. (479 S.) s. 35.—

XV. Gärungsindustrie.

L. R. Bishop, *Die Gärungsindustrien*. Übersichtsarbeit. 287 Literaturangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 546–77. 1948. Watney Combe, Reid and Co. Ltd.) HÄVECKER. 7500

Walter Kilp, *Verarbeitung von Milomehl*. Bericht über Erfahrung in der Herst. von Maischen aus Milomehl, das erst nach Aufschluß im Hochdruckverf. vergoren werden kann. Milomehl enthält Gärungshemmstoffe, die wahrscheinlich den Gerbstoffen nahe stehen. Übelriechende Gärungsgase wurden nicht festgestellt (vgl. auch C. 1950. II. 953). (Alkohol-Ind. 2. 142–43. Dez. 1948. Biberach/Riß.) GRAU. 7536

M. A. Bonis und Moroy, *Die künstliche Alterung von Branntweinen*. Die bes. durch Oxydation bedingte Alterung von Branntweinen kann künstlich durch physikal. Verff., wie Einw. von Wärme, Kälte u. Elektrizität u. durch O₂ bzw. sehr schwache Oxydationsmittel beschleunigt werden. Verwendung von K- oder Ca-Permanganat ist nach Ansicht der Vff. unzulässig. Ein höherer Geh. als 0,1 mg Mn als KMnO₄/Liter Branntwein deutet auf Verwendung von Permanganat als Alterungsmittel hin. Bezeichnungen wie „sehr alt“, „besonders alt“ u. dgl. dürfen für künstlich gealterte Branntweine nicht verwendet werden. (Ann. Falsificat. Fraudis 41. 380—83. Juli/Sept. 1948.) GRAU. 7530

Richard Kutscha, *Vergleichende Betrachtungen über verschiedene Analysen derselben Malze. Eine Eigenkritik aus einer langjährigen Praxis*. An Hand von zahlreichen Tabellen wird in Fortsetzung der C. 1949. II. 260 referierten Arbeit zu Mängeln u. Zufällen bei Kontrollanalysen Stellung genommen. (Brauwissenschaft 1948. 78—81. Nov.)

SCHINDLER. 7540

M. Verzelle und P. Eugene, *Die Entwicklung der Bittersäuren während der Hopfenreifung*. Unters. über den Geh. des Hopfens an Humulon (I) u. Lupulon (II) während der Zeit der Reife zeigten, daß bes. der Geh. an I in den letzten 2 Wochen vor der endgültigen Reife stark ansteigt. Die Verteilung von I u. II in derselben Pflanze ist ungleich; während der Geh. an I von unten nach oben ansteigt, ist es bei II umgekehrt. Insgesamt steigt die Menge von I + II nach der Spitze zu an, nur bei gleichmäßig belichteten Pflanzen fällt der Unterschied fort. Das Verhältnis I : II ändert sich jedoch von Ernte zu Ernte sehr stark u. ist nach Ansicht der Vff. sehr vom Sonnenlicht abhängig. Bei der Trocknung des Hopfens darf die Temp. 50° nicht übersteigen, da sonst die Verluste an I bedeutend sind. Zur Vermeidung weiterer Verluste ist es nötig, den getrockneten Hopfen eine gewisse Feuchtigkeit aufnehmen zu lassen. (Fermentatio [Gand] 1948. 95—104. Okt./Dez. Gent, Univ., Labor. Chimie Organique.) GRAU. 7540

W. H. Stark, S. L. Adams, Paul Kolachov und H. F. Willkie, *Die Gewinnung von 2,3-Butylenglykol aus Getreide*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 1054 referierten Arbeit. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 7—13. Febr. 1948. Louisville, Ky., Jos. E. Seagram & Sons, Inc.) GRAU. 7578

R. Storc und A. Angeloni, *Bestimmung von Vitamin B₆ in Bier*. Bier enthält bemerkenswerte Mengen von Vitamin B₆ (I), dessen mikrobiol. Best. mit *Neurospora sitophila* (II) gegenüber der mit *Saccharomyces carlsbergensis* vorteilhafter ist. Da I ein Komplex aus Pyridoxin, Pyridoxal u. Pyridoxamin ist, verhalten sich verschied. Mikroorganismen hinsichtlich ihres Wachstums sehr unterschiedlich, so daß das Wachstum abhängig ist von der Konz. eines der 3 Komponenten. II hingegen zeigt bei gleicher Konz. der drei B₆-Vitamine gleiches Wachstum, das schnell vor sich geht u. gewichtsmäßig genau erfaßt werden kann. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 89—94. Juni 1948.) GRAU. 7600

A. Ss. Wetscher, *Refraktometrische Kontrollmethoden in der Weinbereitung*. Angabe von Formeln u. Anwendungsbeispielen für die Best. des Weinextrakts bei bekanntem Alkoholgehalt, die Best. der Zucker bei der Kontrolle der Champagnerherst. u. die Best. von Zucker u. A. im Gärungsverf. der Würzen u. Weine. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht UdSSR] 8. Nr. 6. 19—21. Juni 1948. Krassnodar, Inst. der Nahrungsmittelind.) FÖRSTER. 7606

Heinrich Scholler und Max Seidel, München-Solln. *Züchtung von Mikroorganismen*, bes. von Hefe u. hefeartigen Pilzen. Man führt ständig einen Teil der fl. Kultur in mindestens zwei über die Hauptmenge geschlossenen Kreisläufen herum, wovon in mindestens einem eine Belüftung erfolgt, während man in einem weiteren Kreislauf einen Teil der verbrauchten Lsg. sowie auch einen Teil der Mikroorganismen von der in diesem Kreislauf herumgeführten fl. Kultur abtrennt. (Schwz. P. 253 466 vom 13/11. 1944, ausg. 16/11. 1948.) NEBELSIEK. 7507

Enzymic Malt Co. Ltd., Ipswich, England, *Herstellung von gesäuertem Malz*. Das Malz (I) wird mehrmals in Milchsäurelsg. eingeweicht, wobei jeweils nach einer Einweichung die vom gesäuerten I abgetrennte Fl., die einen stärkeren Säuregrad angenommen hat, durch Zusatz einer aus Getreide hergestellten Nährfl. auf ihr Ausgangsvol. zurückgeführt u. nach einer Milchsäuregärung zum Einweichen einer neuen Charge I verwendet wird. (Schwz. P. 250 066 vom 3/4. 1944, ausg. 1/6. 1948.) KETTNER. 7541

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

M. Ingram, *Konservierungseffekt von freiem oder gebundenem Schwefeldioxyd*. Auf Grund von näher beschriebenen Laboratoriumsverff., die mit Tabellen u. Kurven belegt sind, wurde am Wachstum von Hefe in Dextroselsg. u. Frucht-(Orangen-)säften festgestellt, daß die konservierende Wrkg. nur von der Menge (Konz.) des freien SO₂ (mit

Jod titrierbar) abhängig ist. Die Konz. der Zuckerlsgg. beeinflusst dagegen die Wrkg. nicht wesentlich. (S. Soc. chem. Ind. 67. 18—21. Jan. 1948.) SCHINDLER. 7634

James G. Horsfall, *Fungicide in der Nahrungsmitteltechnik*. Die Voraussetzungen für ein ideales Fungicide werden definiert u. zwei Theorien der Wirkungsweise der Fungicide erörtert. Von den neueren organ. Fungiciden werden genannt: *Tetrachlorbenzochinon*, *Phenylmercuritriäthanolammoniumlactat*, *Zn-* u. *Ferridimethylthiocarbamat*, *Na-Athylenbis-dithiocarbamat* in Mischung mit DDT, *ZnSO₄* u. Kalk. (Ind. Engng. Chem. 40. 681—82. April 1948. New Haven, Conn., Agric. Exp. Stat.) RIEMSCHEIDER. 7634

Artturi L. Virtanen, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Konservierung von Nahrungsmitteln und Viehfutter*. Die Abhängigkeit biochem. Vorgänge vom p_{H} hat Vf. in seinen Verss. zur Konservierung von Nahrungs- u. Futtermitteln verwendet u. bestätigt. Im einzelnen wurden behandelt: die Bakterientätigkeit in der Butter u. ihr Einfl. auf den Geschmack, die Vorgänge bei der Konservierung von Grünfütter u. die Methoden zur Fleischkonservierung. (Milchwissenschaft 3. 353—61. Dez. 1948. Helsinki, Biochem. Inst.) GRAU. 7635

Jean Bure, *Zu einem vernünftigen Brot*. Ernährungsphysiol. Überlegungen bzgl. Ausmaßgrad u. Beimengungen. (Ann. Falsificat. Fraudes 41. 167—74. April/Juni 1948.) HAEVECKER. 7674

Alfred Rotsch, *Rohstoff-Fragen der Dauerbackwaren- und Kuchenherstellung*. Die backtechn. Wrkg. geringer Fettmengen wird gesteigert, wenn das Fett in emulgierter Form zugesetzt wird. Seine Wrkg. als Mürbungsmittel beruht darauf, daß es in der Backhitze in fein verteiltem Zustand die Stärkekörner umhüllt u. am allzu starken Verquellen hindert. Einen gleichen oder ähnlichen Effekt zeigen nur Stoffe wie Wachs, Lecithin, Paraffin, Vaselin, höhere Fettkohole u. deren Deriv. sowie ähnliche Substanzen mit längerer C-Kette, die offenbar das charakterist. ablehnende Verh. dieser Stoffe gegen W. bedingt. Ernährungsphysiol. von Bedeutung ist von diesen Stoffen nur das Lecithin. Die backtechn. Wrkg. dieser Stoffe auf die Mürbheit der Gebäcke hängt von ihrer Emulgierbarkeit ab, die wiederum durch die Konsistenz, also durch den F., bedingt ist. Je niedriger dieser ist, desto leichter vermag die Substanz den Teig zu durchdringen. — Backergebnisse bei 100%ig. Fettaustausch durch Kandisablauf, Malzextrakt, Malzmehl, Magermilchpulver, Rübenpektin, Quellmehl u. Sojamehl. Einsparung anderer Backzutaten, bes. Zucker. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 171—74. Aug. 1948. Detmold, Reichsanstalt für Getreideverarbtg.) THOMAS. 7674

Frank Wokes und **Gordon Nunn**, *Vitamin C in Kartoffeln*. Der mittlere Wert der Abnahme des Vitamin C-Geh. der Kartoffel beim Lagern von August bis Mai nach den Untersuchungsergebnissen verschied. Autoren wird graph. dargestellt. Demnach sinkt der Geh. bis Januar etwa von 30 auf 10 mg je 100 g Kartoffel u. nimmt dann nur noch wenig ab. In eigenen Unterss. wurde gefunden, daß diese Abnahme offenbar nicht mit der Temp. während des Lagerens zusammenhängt, wahrscheinlich aber mit der Feuchtigkeit der Umgebung u. dem damit zusammenhängenden Wassergeh. u. der Entw. von Keimen bei der Kartoffel. Hierbei wurde eine deutliche Abnahme des Vitamin C-Geh. der Kartoffel beobachtet. (Nature [London] 162. 900—01. 4/12. 1948. King's Langley, Herts, Ovaltine Res. Labors.) SCHWAIBOLD. 7678

Henri Cheffel und **Gustave Roebben**, *Neue Methoden in der Tomaten-Konservenindustrie (ganze Tomaten, Tomatenpüree und Tomatensaft) in den Vereinigten Staaten*. Monographie. Besprechung der verschied. Tomatensorten u. ihrer Kulturen, Transport u. Vorbereitung, Handelsnormen der Pflanzen, der für die Konserven ganzer Früchte u. für Püree u. ähnliche Prodd. bestimmten Tomaten u. für andere Tomatenkonserven. (Établ. J.-J. Carnaud, Forges Basse-Indre, Lab. Rech., Bull. 1948. Nr. 8. 1—95.) GRAU. 7690

H. Cheffel, *Industrielle Verwertung der Früchte, Konfitüren, Marmeladen und Gelees*. Monographie über Herst. von Konfitüren, Marmeladen u. Gelees, chem. Zus. der verwendeten Früchte, Pektin u. seine Eigg. in Abhängigkeit von Konz., Zuckergeh., Salzen, Temp. u. anderen Faktoren, Aufbewahrung u. Konservierung der Früchte, gesetzliche Bestimmungen, auch des Auslandes, Kontrolle im Labor. — Ausgedehnte Literaturübersicht. (Établ. J.-J. Carnaud, Forges Basse-Indre, Lab. Rech., Bull. 1948. Nr. 7. 1 bis 144.) GRAU. 7702

A. R. Deschreider, *Untersuchung über die Behandlung von Treestern bei der Pektinherstellung*. Verss. mit französ. u. amerikan. Apfeltrestern zeigten, daß die Waschung der Trester vor der Pektin (I)-Extraktion am günstigsten bei 20° erfolgen soll, da man reineres u. weniger gefärbtes I erhält. Die Extraktion von I bei 90° für die Dauer von 50 Min. gibt zwar schwächere I-Konz., aber besser gelierendes I. Angabe der verschied. Bestimmungsarten der gelierenden Kraft u. der Beziehungen zwischen Viscosität u. gelierender Kraft. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 14—18. Febr. 1948. Labor. Centr. du Minist. du Ravitaillement et des Importations.) GRAU. 7702

Raimund Nesen, *Die Eiweißstoffe der Butter*. Die durchgeführten Unterss. hatten den Zweck, die bisher in der Literatur nur als „Eiweißstoffe“ oder ähnlich bezeichneten Bestandteile der Butter analytisch aufzuteilen. Nach einer näher beschriebenen Meth. wurde neben dem *Gesamt-N-Gehalt* (I) eine unlösliche *Casein-N* (II)-, lösliche *Albumin-N* (III)- u. eine *Rest-N* (IV)-Fraktion erhalten, wobei I im Mittel 0,554 (0,166—1,131), II 0,588 (0,121—1,02), III 0,026 (0,013—0,055)% betrug. Das Verhältnis W.: I, bisher mit 100:3,0 u. darüber angegeben, wurde fast ausschließlich darunter gefunden, u. zwar für die 1. Qualität 100:2,66; 2. Qualität 100:2,81. Ferner werden Verss. erwähnt, die ergeben, daß nach einer dreimonatigen Lagerung bei 8—9° keine Verschiebung zwischen II, III u. IV nachzuweisen war. (Milchwissenschaft 3. 190—93. Juli 1948. Bützow-Meckl.)
ROTHE. 7758

Nis Petersen, *Kontinuierliche Herstellung gesäuerter und vitaminisierter Butter ohne Säurewecker. (Über schwedische Versuche und Erfahrungen.)* Unter Hinweis auf die wirtschaftlichen Vorteile der kontinuierlichen Butterherst. (z. B. nach der Alfameth.) wird das in die Fabrikation leicht einzugliedernde schwed. Verf. der Säuerung u. Aromatisierung der Butter durch Aromamischungen aus Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure u. Diacetyl erörtert. In den technol. krit. besprochenen Prozeß kann die Vitaminisierung der Butter mit Vitamin C ohne Schwierigkeiten einbezogen werden. Ohne biol. Säurewecker hergestellte Erzeugnisse haben zufriedenstellende Qualität. (Molkerei-Ztg. 2. 229. 17. 7. 1948.)
TÄUFEL. 7758

M. Hübschmann, *Kombinierte Säurewecker in der Käsebereitung*. Durch Anwendung einer Mischung von Thermobakterien u. Streptobakterien u. einer Mischung von Streptokokken kann ein hochwertiger Käse erhalten werden. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 8. 9—10. Aug. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. der Käseind.)
FÖRSTER. 7760

Walter L. Nelson, John K. Loosli, Glen Lofgreen und Naomi Yager, *Verbleib von Carolin in Alfalfa-Mehl. Einwirkung des Blanchierens, Verpackens und der Lagertemperatur*. Laboratoriumsverss. ergaben, daß Alfalfamehl bei wasserdampfdichter Verpackung (Papier- oder Metallfolie) mit oder ohne Zugabe von CaO als Trockenmittel mehr *Carolin* (I) verliert als bei Aufbewahrung in Leinensäcken. Bei Feuchtigkeitsaufnahme u. Lagerung bei 4—5° findet eine Erhöhung von I statt. Blanchieren mit u. ohne Na-Sulfit vor dem Trocknen zeigt die gleiche Wrkg. wie Nichtblanchieren u. scheint während einer Lagerzeit von 6 Monaten den I-Verbleib nicht zu verbessern. Vorher in kalte Na-Sulfitlg. getauchtes, anschließend mit Wasserdampf behandeltes u. dann getrocknetes Material weist nach 6monatiger Lagerung einen geringeren I-Geh. auf, als es bei anderen Verff. der Fall ist. Jedoch zeigt das blanchierte Mehl einen höheren I-Geh. als unblanchierte Proben. Lagerung bei Zimmertemp. verursacht in allen Fällen einen I-Abfall. (Ind. Engng. Chem. 40. 2196—98. Nov. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)
GRAU. 7786

W. Diemair und L. Acker, *Zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Kindernährmittel*. Aufzählung u. Besprechung der für die Unters. von Kindernährmitteln als geeignet befundenen u. nochmals überprüften Verfahren. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 190—92. Sept. 1948. Frankfurt/M., Univ., Institut für Lebensmittelchemie.)
THOMAS. 7792

M. Delarouzee, *Berechnung des Ausmahlungsgrades des Mehles aus dem Aschegehalt des Brotes, Einfluß von Kochsalz*. (Ann. Falsificat. Fraudes 41. 174—78. April/Juni 1948.)
HAEVECKER. 7800

V. Kyzlink und D. Kríštofová, *Die neuere technologische Bewertung der Obstpektine*. Übersicht unter bes. Berücksichtigung der Meth. von DEUEL zur Best. des reinen Pektins u. der Erkenntnisse bei der Esterifizierung des Pektinmoleküls. (Chem. Obzor 23. 1—6. 30/1. 1948. Prag.)
STEINER. 7814

L. Schachinger, *Mitteilungen aus dem Institut für Lebensmitteltechnologie, München*. Hinweis darauf, daß die refraktometr. Best. der Trockensubstanz von Obstsäften unter Benutzung der Saccharosetabellen, unabhängig von der Anwesenheit von Mono- oder Disacchariden, zu richtigen Ergebnissen führt. Bei sehr geringem Geh. an Trockensubstanz ist mit relativ großer Ungenauigkeit zu rechnen, bei 30% Zucker beträgt der Fehler ca. 0,4%. Das pyknometr. Verf. ist genauer. Best. der Trockensubstanz ist an Hand der Saccharosetabellen möglich. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 167. Aug. 1948.)
TÄUFEL. 7818

E. Kröller, *Eine Methode zur einfachen und exakten Vanillinbestimmung in Puddingpulvern usw.* In Puddings u. Aromen kann Vanillin quantitativ bestimmt werden, wenn mit Benzol oder Chlf. ausgeschüttelt u. zum salzsauer gemachten Filtrat methanol. Pyrogallollsg. gegeben wird; es entsteht ein roter Farbstoff, der eine colorimetr. Best. ermöglicht. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 145—46. Juli 1948. Frankfurt/M., Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt.)
ROTHE. 7822

M. Ingram und J. M. Bryan, *Die elektrometrische Chloridbestimmung in Fleischprodukten*. 2. Mitt. *Der Einfluß des Erhitzens auf die Bildung von Silber-Proteinverbindungen*. (1. vgl. J. Soc. chem. Ind. 64. [1945.] 196.) Beschreibung einer Modifikation der l. c. angegebenen elektrometr. Titrationsmeth. für Chloride in Fleischprodd. unter Anwendung von AgNO₃ in Ggw. von HNO₃ u. Verwendung einer Ag-AgCl-Bezugselektrode. Unter Berücksichtigung der folgenden Vorsichtsmaßregeln ist eine rasche u. genügend genaue Chloridbest. möglich: Um die Beeinflussung der Elektrode durch HNO₃ zu vermeiden, soll die Konz. bei den Titrationen nicht höher als 0,8 n sein. Die Absorption von Ag-Ionen durch Proteine läßt sich weitgehend zurückdrängen, indem man den Kaltwasserextrakt vor der Titration 30 Min. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt; längeres Erhitzen eines Heißwasserextraktes führt zur hitzebeständigen Bldg. von Ag-Verbb., die dem vorhandenen Chlorid entspricht. Bei dem hohen Protein-Chlorid-Verhältnis (150:1) u. der kurzen Erhitzungsdauer ist der Bestimmungsfehler ungefähr 1%, der in der Praxis noch geringer wird. Vorerhitzen von Fleischextrakt steigert die Empfindlichkeit der Meth. durch Erhöhung der Potentialänderung während der Titration, ganz bes., wenn die HNO₃ vor dem Erhitzen zugesetzt wird. — Eine Tabelle zeigt den Einfl. der Erhitzungszeit auf die je Gramm Protein absorbierte Ag-Menge. (J. Soc. chem. Ind. 67. 359—61. Sept. 1948. Cambridge, Low Temp. Res. Station.) ROTTER. 7850

M. E. Schulz, *Spezifisches Gewicht und Luftgehalt der Butter*. Zur Best. des Luftgeh. in Butter wurde eine indirekte Meth. entwickelt, die von der Erkenntnis ausgeht, daß das spezif. Gewicht der Butter prakt. kaum vom Geh. an W., Mineralstoffen u. Eiweißstoffen der normalen Butter abhängt, sondern vielmehr durch den Geh. an Luft beeinflusst wird. Hiernach wird Butter mittels eines 3—4 cm langen Bohrings ausgestochen u. in verschied. Lsgg. mit genau bekanntem Alkoholgeh. (spezif. Gew. 0,85—0,95) gekocht. Nach diesen Unters. beträgt der Luftgeh. der FRIEZ-Butter im Mittel 7 (5—10%); Alfa-Butter allg. 0%; Butterfertiger-Butter zwischen 3 u. 5%. Die Anwendung dieses Verf. auf Käse führte zu keinen brauchbaren Resultaten. (Milchwissenschaft 3. 196—201. Juli 1948. Nürnberg., Wissenschaftl. Labor. d. Bayer. Milchversorgung G. m. b. H.) ROTHE. 7858

M. Giovannozzi, *La Fermentazione dei Tabacchi*. Roma: Società Anonima Editrice Dante Alighieri (Albrighi, Segati e C.). 1948. (113 S. m. 33 Abb.) L. 205,—.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

M. Molinari, *Selbstoxydation von Fetten und Antoxydantien mit besonderer Berücksichtigung von Propylgallat*. Schrifttumsbericht (26 Arbeiten) über die Selbstoxydation von Fetten u. deren Verhinderung durch sog. Antoxydantien. Richtlinien für ein gutes Antoxydans. Sehr gute Erfolge wurden erzielt mit *n-Propyl-3.4.5-trioxybenzoesäure* in Mengen von 0,05—0,2%. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 70—72. Aug./Sept. 1948.) GRIMME. 7878

D. B. Pratt jr., *Infrarotbehandlung von Weizenkeimen*. Zur Verhinderung der Oxydation der in Weizenkeimen enthaltenen Öle u. einer daraus resultierenden Geschmackschädigung erwies sich die Infrarotbestrahlung zur Inaktivierung der fettspaltenden Enzyme als wirksamer als die Hydrierung u. als Zusatz von Antioxydationsmitteln u. das Rösten. Bei der Bestrahlung werden nur 5—10% der wärmeempfindlichen Stoffe zerstört. Die Keime werden auf einem Blech in Einkernschicht unter 28 Infrarotlampen (250 W, 4 in. Entfernung) durchgeleitet, so daß sie 15 Sek. lang einer Temp. von 450—500° F ausgesetzt sind. (Food Ind. 20. 86—88. Febr. 1948. Chicago, Ill., Eckhart Milling Co.) KALIX. 7894

Juan M. Martinez Moreno, *Über die Reinigung von Pflanzenölen durch Lösungsmittel*. Besprechung einer Arbeit von MARTINENGI u. CARDILLO betreffend die sog. Vorreinigung von Pflanzenölen mit selektiven Lösungsm., vor allem *Furfurol*. Die Ergebnisse lassen noch keine klare Entscheidung zu. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 68—70. Aug./Sept. 1948.) GRIMME. 7894

Paolo Rizzuti, *Über die kontinuierliche Entsäuerung von Olivenöl durch Alkohol*. Beschreibung eines Laboratoriumsapp. (Abb.) zur kontinuierlichen Entsäuerung von Olivenöl, bei welchem Öl u. Alkohol sich im Gegenstrom durchlaufen. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 24. 78—82. Juli/Aug. 1947.) GRIMME. 7894

Juan M. Martinez Moreno, *Kontinuierliches Verfahren zur Entsäuerung von Olivenöl durch Alkohol*. In Verfolg früherer Arbeiten von RIZZUTI (vgl. vorst. Ref.) berichtet Vf. über seine großtechn. Verss. (Abb.), welche auf dem gleichen Prinzip beruhen. Beigegeben sind Rentabilitätsberechnungen im Vgl. zu anderen Methoden. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 45—47. Juni. 58—60. Juli 1948.) GRIMME. 7894

Per Soltoft, *Über die Konsistenz von Gemischen gehärteter Fette*. Für die Konsistenz von Fettstoffen gilt näherungsweise die Gleichung von BINGHAM: $D = (1/\eta) (\tau - f)$ (D = Geschwindigkeitsgradient, η = Viskosität, τ = Tangentialspannung, f = Konstante) — Vf. hat eine Meth. ausgearbeitet, nach der die Geschwindigkeiten gemessen werden, womit der Fettstoff durch ein enges Rohr (1–5 mm) unter verschied. Druck (Druckluft) grepßt wird; vorausgesetzt ist jeweils gleiche Vorbehandlung. Druck P u. Auslaufgeschwindigkeit V werden in einem Koordinatensyst. zu Auslaufkurven der Fettstoffgemische (Konsistenzkurven) verarbeitet. Mit dieser Technik werden 32 verschied. Gemische von Erdnußöl u. gehärtetem Erdnußöl (F. 30, 40, 50°) bei 16, 20, 24 u. 28° gemessen. Es ergibt sich, daß der Geh. der Gemische an festen Fettstoffen bei bestimmter Temp. Unterschiede ihrer Konsistenz bestimmt, die Änderung der Viskosität der fl. Bestandteile die Konsistenzänderung bei Temperaturänderung. Gemische gleicher Konsistenz können sehr verschied. F. haben. Die Meth. wird mit anderen Verf. verglichen. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 202–05. 10/4. 1948. Kopenhagen.)

R. K. MÜLLER. 7902

H. Czetsch-Lindenwald, *Hautwaschmittel*. Angabe von Prüfungsmethoden für Seifen u. synthet. Hautwaschmittel, wie Best. der Netzwrkg. u. der Schaumfähigkeit u. Kontrolle des Schmutztragvermögens. Vf. gibt ein von ihm ausgearbeitetes Verf. zur Prüfung der Wrkg. der Waschmittel auf die Haut an, das zur Erkennung des Hautfettes mit Eosin arbeitet. Der Farbstoff verteilt sich bei völliger Entfettung gleichmäßig über die Haut u. zieht in aufgelegtes Flißpapier gleichmäßig ein, während bei noch vorhandener Fettschicht marmorierte Bilder entstehen. Es wurde gefunden, daß das natürliche Hautfett fast allen künstlichen Fettungen überlegen ist. Einige Öl-in-Wasseremulsionen sind durch Waschmittel gleichfalls schwer zu entfernen. Bestimmte Hautstellen lassen sich äußerst schwer entfetten. Weitere Verss. ließen vermuten, daß Schmutz an sich schon die Haut schädigen kann, u. das Waschen mit Sulfonaten den Schaden mehr verstärkt als das Waschen mit Seife. Aufstellung einer Theorie des Hautschutzes durch natürlichen Säure- u. Fettmantel. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 3–7. März 1948. Sachsen-dorf, Pan-Chemie Wolfsberg.)

GRAU. 7912

D. T. C. Gillespie, *Wollwachs*. Eine Übersicht über Eigenschaften, Gewinnung und Verwendung. Eingehende Übersicht über Ausbeuten von Wollwachs bei verschied. Schaff-rassen, Verf. zur Gewinnung, Zus. von Fett u. Unverseifbarem. Löslichkeiten in verschied. organ. Lösungsm., konstante Reinigungsverf. u. Verwendung. — 422 Literaturzitate. (J. Textile Inst. 39. P. 45–85. Febr. 1948.)

GRAU. 7924

Pablo H. Hope und Javier de la Mora, *Wachse des Zuckerrohrs*. Verss. zur Gewinnung der in Zuckerrohrpreßkuchen enthaltenen Wachse. Extraktion mit heißem Bzl. gibt im Vgl. zu anderen Lösungsm. (CS₂, CCl₄, PAe.) mit 13,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Filterkuchen, die beste Ausbeute. Durch Erhitzen mit A. können Fette u. Sterine, die im Rohwachs in einer Menge von ca. 10% enthalten sind, abgetrennt werden. Es wird ein hartes Wachs erhalten, das nach Aufhellung mit Aktivkohle eine braungelbe Farbe, einen hohen F. von 72–76° u. gute Gieß eig. aufweist. Sonstige Eig.: D. 0,963–0,973; VZ. 30–33; JZ. 14–18; SZ. 7–13; Unverseifbares 56–62%; prakt. geruchlos. In Betracht der hohen Ausbeute aus den Preßkuchen wäre die techn. Gewinnung als Ersatzstoff für Carnauba oder ähnliche Prodd. lohnend. (An. Escuela nac. Ci. biol. 5. 59–64. 15/11. 1948. Mexico, Nat. Hochsch. f. biol. Wiss., Labor. f. Pflanzenphysiol. u. -biol.)

REITZ. 7924

Öl- und Chemie-Werk Akt.-Ges., Hausen bei Brugg, Schweiz, *Waschmittel*. Um die Waschwrkg. zu steigern, werden den Seifen oder anderen Waschmitteln die Umsetzungsprodukte aus Alkalicellulose u. Monochloressigsäure oder deren Alkalisalzen, worin neben den Alkalisalzen der Celluloseglykolsäure die bei der Rk. gebildeten wasserlös. Nebenprodukte noch mindestens zum Teil vorhanden sind, zugesetzt. Bes. geeignet sind hierfür die nach dem Schwz. P. 247 440 erhaltenen Rohprodukte. (Schwz. P. 252 999 vom 5/5. 1943, ausg. 16/10. 1948.)

v. SCHILLER. 7913

Lever Brothers & Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire, England, *Reinigungsmittel für weiße Textilwaren*. Es besteht aus mindestens einer reinigend wirkenden Komponente u. einer kleinen Menge einer substantivten, blau fluoreszierenden Substanz, welche ein Deriv. einer Diaminobenzoylaminostilbensulfonsäure oder eines Salzes derselben ist, das durch Substitution mindestens eines der H-Atome in den beiden an die Endringe gebundenen NH₂-Gruppen durch organ. Reste, die keine direkt an einen arom. Kern gebundene NH₂-Gruppen enthalten u. die die Verb. nicht gegen Licht u. O₂ unbeständig machen, z. B. 4,4'-Di-p-methylaminobenzoylaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Di-p-acetylaminobenzoylaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Di-p-benzoylaminobenzoylaminostilben-2,2'-disulfonsäure oder 4,4'-Di-p-ureidobenzoylaminostilben-2,2'-disulfonsäure. Es

werden 0,001—0,1 Gew.-% der Verbb. z. B. dem Seifenprod. als Lsg. oder Suspension während der Herst. zugesetzt. (Schwz. PP. 252 517 u. 252 518 vom 3/4. 1946, ausg. 16/10. 1948. E. Prior. 12/4. 1945.)
V. SCHILLER. 7913

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Franz Schütz, Paula Sarten und Heinz Meyer, Beiträge zur Holzchemie. 3. Mitt. (1. vgl. C. 1943. H. 1634: 2. vgl. Cellulosechemie 22. [1944.] 1 u. 114.) Einleitend äußern sich Vff. hinsichtlich der Entw. der Theorien über den Aufbau des Holzes u. gehen dann anschließend auf den Einfl. der Aufschlußart auf die Lignin (I)-Bldg. ein. Behandelt werden dann die I-Bestimmungsmethoden, wobei darauf hingewiesen wird, daß die analyt. Daten nicht dafür sprechen, daß das Puffurol an der Bldg. des I in größerem Ausmaß beteiligt ist. Im weiteren Verlauf der Ausführungen wird die I-Best. auf ganz junges, noch nicht verholztes Pflanzenmaterial (Fliederjungtriebe) angewandt. Die Jungtriebe werden weiterhin einer Extraktion mit W. u. Wasserdampf sowie einer Kalischmelze unterzogen. Durch oxydative Dampfextraktion wird eine totale Aufslg. des Holzes erzielt. Fernerhin wird die oxydative Dampfextraktion auch auf Buchenholz u. auf Zellstoffe ausgedehnt. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 115 bis 125. Mai 1948. Stein-Odermünde, Feldmühle AG, u. Lülldorf/Rh., Papier- u. Zellstoffwerke.)
P. ECKERT. 7952

K. Freudenberg, Diskussionsbemerkung zum Vortrag des Herrn Fr. Schütz. (Vgl. vorst. Ref. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 125. Mai 1948.)
P. ECKERT. 7952

Günther Becker und Bruno Schulze, Zur Prüfung der vorbeugenden Wirkung von Holzschutzmitteln gegen Insekten. Die Nachprüfung der Ergebnisse der nach dem DIN-Entwurf 52621 durchgeführten Maßnahmen ergab die Richtigkeit der vorbeugenden Behandlung. (Mitt. Reichsinst. Forst- u. Holzwirtschaft. 1948. Nr. 6. 1—12. Juni. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)
GRIMME. 7952

F. Moll, Nochmals chemischer Holzschutz. (Vgl. C. 1947. 1810.) Die von MINZLAF empfohlene Holzimprägnierung mittels eines diffundierenden Öl-Salz-Gemisches (im Handel unter dem Namen *Tutzal*) ist nicht neu, sondern wurde bereits vor Jahrzehnten von den RÜTGERS-Werken propagiert. Diese Verff. bieten jedoch keinen Dauerschutz. (Forstwirtschaft.-Holzwirtschaft. 2. 189. 1/15. 6. 1948.)
GRIMME. 7952

Gerda Theden, Die Eindringvorgänge bei den Holzschutzverfahren. Aufklärender Bericht über die Vorgänge bei den verschiedenen Holzschutzverff. durch Imprägnieren mit konservierenden Mitteln. Besprochen werden die Kesseltränkung, das Tauchen, die Trogränkung, das Osmotieren, Streichen, Einstelltränkung u. die verschied. Saftverdrängungsverfahren. (Forstwirtschaft.-Holzwirtschaft. 2. 185—88. 1/15. Juni; 204—07. 1/15. Juli 1948. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)
GRIMME. 7952

M. G. Karnik und S. C. Devadatta, Untersuchungen über die Quellung von Cellulose. 1. Mitt. Vff. untersuchen u. bestimmen die Quellungs- u. Schrumpungsverhältnisse von Cellophan u. Baumwollgarn in H₂SO₄ (I) u. H₃PO₄ (II) verschiedenster Konz. bei einer Temp. von 40°. Die Versuchsergebnisse werden an Hand von Kurven besprochen. Herausgegriffen seien kurz folgende Befunde: Die Quellung von Cellophan in I nimmt bis zu einer I-Konz. von 61,5% ständig zu, um dann wieder abzunehmen. Die zur Erzielung einer maximalen Quellung erforderliche Zeit verringert sich mit steigender Konzentration. Bei Konz. über 69,8% löst sich die Cellulose auf. Die prozentuale Schrumpfung nimmt mit steigender Konz., u. zwar bis zu 63,86%, zu u. nimmt dann wieder ab. Die zur Erreichung der maximalen Schrumpfung erforderliche Zeit steigt bis zu einer Konz. von 39,72% an, nimmt aber in höheren Konzentrationsbereichen wieder ab. Der höchste Schrumpfungswert von 57,18% wird bei einer Konz. von 63,86% erreicht. Die Quellung u. Schrumpfung in II nehmen bis zu einer Konz. von 82,80% zu, dann ab. Bei diesem Wendepunkt beträgt die Quellung des Cellophans 4000% u. die Garnschrumpfung 55,4%. In allen Konzentrationsbereichen quillt die Cellulose bei 40° stärker als bei 25°. Weitere Einzelheiten im Original. — 4 Tabellen, 5 Abbildungen. (J. Univ. Bombay [N. S.] 17. Sect. A. 40—47. Nov. 1948.)
P. ECKERT. 7954

Ingvar Jullander, Die Behandlung von Papier mit Kieselsäureestern. Zu den Verss. wurden der Tetramethyl- sowie der Tetraäthylester u. der polymere Äthylester verwendet. Als Substrat diente Filterpapier. So wurde beispielsweise das Filterpapier dem Kieselsäureesterdampf ausgesetzt, das behandelte Papier in einen Trichter gebracht u. dieser mit W. gefüllt. Im Falle des Äthylesters betrug die Behandlungsdauer 16 Std. bei 120°, wobei ein Papier gewonnen wurde, das 11 Std. wasserbeständig blieb. In einem weiteren Beispiel wird die Behandlung des Papiers mit einem polymeren Ester beschrieben. Außer

der Hydrophobierung werden auch die technolog. Eigg. des behandelten Papiers in günstigem Sinne beeinflußt. (Nature [London] 162. 300—01. 21. Aug. 1948. Upsala, Inst. of Physical Chemistry.) P. ECKERT. 7986

M. Brissaud, *Die Analyse von Holz und Cellulosemassen*. Bei der Analyse von Holz u. Cellulosemassen bemüht man sich sehr, die Arbeitsverf. zu normen, ihre Genauigkeit zu erhöhen u. ihr Anwendungsgebiet zu vergrößern. Andererseits werden die Analysenverfahren durch die Unters. über die hochpolymeren Stoffe u. die Einführung neuer Reagenzien, wie NaClO₂, wissenschaftlicher gestaltet u. für einen größeren Bereich anwendbar gemacht. Im einzelnen behandelt Vf. die Zus. der Holzgewebe, die Probenahme, die Best. der Begleitstoffe (Feuchtigkeit, Asche, Proteine, Harze, Wachse, Öle, Fette usw.), die Best. der Hauptstoffe, bes. des Lignins, die Best. der Polyholoside, die Trennung der Hemicellulose u. der Cellulose u. die Unters. der Cellulosemassen. (Chim. analytique 30. 201—05. 223—31. Okt. 1948.) WESLY. 8004

Fleischers Kjemiske Fabrikker A/S, Bergen, Norwegen, *Beizen von Holz*. Man setzt der zum Beizen dienenden Farbstoff-Lsg. die Oberflächenspannung herabsetzende capillaraktive Stoffe zu, z. B. Alkylnaphtalinsulfonate, Äthylenoxyd-kondensationsprodd. oder Fettkoholsulfonate. (Schwz. P. 249 441 vom 8/5. 1946, ausg. 1/4. 1948. N. Prior. 3/5. 1944.) DERSIN. 7953

Fred Fahrni, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Preßholzplatten*. Zerkleinertes Holz, Hobel- oder Sägespäne u. dgl. werden durch Erhitzen in einem Strom eines mit W. nicht mischbaren Lösungsm., z. B. Trichloräthylen (I), entwässert, dann mit einer Lsg. von Hartwachs in I imprägniert, worauf das überschüssige I durch Erhitzen verdampft u. durch Kondensation wiedergewonnen wird. Schließlich werden die imprägnierten Holzteile zu Platten verpreßt. (Schwz. P. 247 989 vom 26/10. 1943, ausg. 3/1. 1948.) DERSIN. 7953

Alfred Schneider, Stettlen bei Bern, Schweiz, *Feinverteilte Cellulose* erhält man aus cellulosehaltigen Prodd. (Abfälle der Echtpergamentpapiere, holzfreies Papier) durch Abbau mit einem gasförmigen Mittel (HCl). Anschließend kann man mit NaOH oder NH₃ neutralisieren. Verwendung als Füllmittel für Kunstharze, für Klebstoffe, fl. Tapete. (Schwz. P. 249 120 vom 6/6. 1946, ausg. 1/3. 1948.) KRAUSS. 7957

Frans Bloemen, Paris, Frankreich, *Herstellung von Zucker durch Hydrolyse cellulosehaltigen Materials*. Um eine Teilvorhydrolyse zu erreichen, schwemmt man das zerkleinerte Material in einer Fl. auf, die mindestens teilweise aus einem wenig mit W. mischbaren Butanol (n-Butyl-; Isobutylalkohol) besteht, leitet in diese Aufschwemmung HCl-Gas derart ein, daß man eine Lsg. mit einem Säuregeh. zwischen 37 u. 50% erhält, u. trennt nach der stattgefundenen Teilhydrolyse den nicht hydrolysierbaren, festen Rückstand von den teilweise hydrolysierten Produkten. Das Butanol dient als Wärmeüberträger zwecks leichterem Wiedergewinnung der HCl aus den diese zurückhaltenden Rückständen der Teilhydrolyse durch Verdampfung. (Schwz. P. 251 375 vom 16/3. 1945, ausg. 2/8. 1948. F. Prior. 10/4. 1943 u. 28/8. 1944.) HEINSEN. 7969

Rudolf Eickemeyer, München, Deutschland, *Entfernen von Kuchen bildenden Rückständen aus Perkolatoren bei der Holzverzuckerung*. Um eine plötzliche Entspannung des dem im unteren Teil des Perkolators sich bildenden Rückstandskuchen anhaftenden W. bei Öffnung des Verschlusses zu vermeiden, wird kurze Zeit vor dem Öffnen des Entleerungsverschlusses u. auch während des Entleerens Dampf von unten nach oben durch das Gefäß gedrückt. Auf diese Weise wird der Unterschied der Drucke ausgeglichen u. ein Zerreißen des mehr oder weniger festen Kuchens verhindert. (Schwz. P. 250 651 vom 30/1. 1945, ausg. 1/9. 1948.) HEINSEN. 7969

William Heinecke, New York, N. Y., V. St. A., *Druckfarbe für Schablonendruck mit Seidengaze*. Eine wasserlös., schnelltrocknende Farbe, die beim Schablonendruck auf Papier u. Pappe die Oberfläche nicht zum Aufquellen bringt, wird aus einem Harz (I), einem Alkali, einem Füllmittel, einem Farbstoff u. einem Gemisch von Lösungsmm. (II) mit verschied. Kpp. gemischt. Als I verwendet man sauer reagierende Natur- oder Kunstharze, wie Schellack, Sandarak, Dammir, Kopal, Mastix oder Isopropyl-6-methyl-3.6-endoäthylenharz („Petrex, Nevillac“ usw.), als Alkali vorzugsweise Alkylamine u. als II Isopropylalkohol + Hexanol oder Octylalkohol u. Glykole zur Regelung der Verdampfungsgeschwindigkeit u. Trockenzeit. Ein erfindungsgemäßes Gemisch besteht z. B. aus 100 (g) Schellack, 8 Diäthanolamin, 200 Isopropylalkohol, 50 Octylalkohol, 125 Bentonit u. 75 Rußschwarz. Trockenzeit 15 Sekunden. (A. P. 2 450 959 vom 11/8. 1945, ausg. 12/10. 1948.) KALIX. 7989

Marcel Steck, Zürich, Schweiz, *Korkersatzmasse*. Torf wird einem Aufschlußverf. unterworfen, indem man ihn z. B. mit der fünf- oder zehnfachen Menge seines Trockengewichtes mit W. versetzt, mit 2—5% NaOH oder NH₄OH u. bei n. oder geringem Über-

druck von 2–5 atü kocht. Nach dem Aufschluß wird die M. neutralisiert u. durch Filterpressen abgepreßt. Die Filterkuchen werden unvollständig getrocknet u. sodann in hydraul. Pressen bei erhöhter Temp. entwässert. Das Material ist mechan. leicht auf Formteile zur Herst. von Korken, Rohren u. Platten für Isolierzwecke bearbeitbar. (Schwz. P. 253 718 vom 26/4. 1946, ausg. 16/11. 1948.)
V. SCHILLER. 7999

XVIIIb. Textilfasern.

M. K. Sen und H. J. Woods, *Kristallitorientierung in Jute und Ramie*. Die Orientierung der Cellulosekristallite in Jute (I) u. Ramie (II) (handelsüblich geröstet, keine weitere Behandlung) wurde durch Photometrie der Äquatorreflexe (002) u. kombinierter Reflexe aus (101) u. (101) der Röntgenaufnahmen verglichen. Die durchschnittliche Orientierung ist in I mit f_x (Orientierungsfaktor nach HERMANS) = 0,93 (Wurzel), 0,97 (Mitte), 0,94 (Spitze) fast ebenso groß wie bei II mit f_x = 0,96. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5. 155–60. Dez. 1948. Leeds, Univ., Dep. of Textile Industries.)

ZAHN. 8052

L. Thoria, *Veränderungen in der Viskosität und dem Reifegrad von Viscose durch Zugabe von Reagenzien*. Die Viskositätsänderungen von Viscose (I) durch Zusatz von 16 verschiedenen Chemikalien wurde untersucht u. gefunden, daß lediglich Pyridin, Na_2SO_3 u. NaNO_2 die Viskosität von I erniedrigen. Während nun Pyridin u. Na_2SO_3 die Geschwindigkeit der I-Reife je nach der angewandten Konz. entsprechend verzögern, zeigt NaNO_2 keinen Einfl. auf das Reifen von I. Die maximale Erniedrigung von nur 3% in der Viskosität von zum Spinnen geeigneter I wird durch 2% Pyridin oder 0,17% NaNO_2 erreicht. Andere Konz. an diesen Chemikalien bewirken entweder eine geringere Viskositätsänderung oder sie verzögern das Erreichen spinnfähiger Lösungen. Die Ergebnisse werden diskutiert. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 63–70. 1948. Bombay, Indian Central Cotton Committee. Technol. Labor.)

H. G. FRÖHLICH. 8074

Th. Kleinert und V. Mössmer, *Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen*. 3. Mitt. *Untersuchungen an Viscosospinnfasern*. (2. vgl. C. 1945. I. 1202.) Die für natürliche Faserzellulosen früher gefundene Beziehung, daß die Menge der aus Kettenlängenfractionen mittels HJ abspaltbaren flüchtigen Jodide mit steigendem Polymerisationsgrad zunimmt, kann auch für Viscosospinnfasern bestätigt werden. Es ergeben sich Beziehungen zwischen den Ausgangszellstoffen u. den textilen Eigg. der daraus hergestellten Kunstfasern, weil weitgehend gereinigte Zellstoffe, die in den Kettenlängenfractionen nur einen geringen, annähernd linearen Anstieg der Werte für die abspaltbaren, flüchtigen Jodide zeigen, unter gleichen Herstellungsbedingungen Spinnfasern mit verbesserten textilen Eigg. ergeben (vgl. auch C. 1950. I. 361). (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 84–86. Mai/Juni 1948. Lenzing/Oberösterreich, Lenzinger Zellwolle- u. Papierfabrik A.-G.)

WESL. 8074

Albert Schaeffer, *Die vollsynthetischen Faserstoffe*. Kurze Übersicht über Darst., chem. Verh., Beschaffenheit u. Färbung von durch Polykondensation u. Polymerisation gewonnenen Fasern. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 48–52. Juli 1948.)

H. G. FRÖHLICH. 8080

C. E. Black III und Malcolm Dole, *Dichte von ungerecktem, gerecktem und getempertem Nylon*. Die D. von ungereckten u. gereckten Fäden aus Nylon (I) beträgt bei 25° 1,1339 u. 1,1384. Erhitzen von I unter N_2 bis kurz unter den F. erhöht die D. nichtgereckter u. gereckter I-Fäden auf 1,1564. Die D. nimmt bes. rasch zu, wenn beim Tempern die Temp. von 210° erreicht wird. Folgende Methoden wurden für die Best. der D. verwendet: Isotherme Schwebemeth. in n-Butylbromid-Bzl. bei verschied. Mischungsverhältnis; Schwebemeth. in reinem n-Heptylbromid oder m-Nitrotoluol unter Variation der Temp.; Pyknometrie mit Heptan als Flüssigkeit. (J. Polymer Sci. 3. 358–64. Juni 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.)

ZAHN. 8080

P. Herrent und G. Inoff, *Die potentiometrische Titration der Viscose*. Die potentiometr. Titration von Viscose (I) mittels n/10 AgNO_3 -Lsgg. ist geeignet, den Reifegrad der I exakt zu bestimmen. Es wurde nämlich beim Auftragen der EMK.-Werte gegen den Reifegrad der I gerade beim optimalen Reifegrad derselben ein scharf ausgeprägtes Minimum gefunden. In diesem Zusammenhang wird der experimentelle Beweis für die Bldg. von Na_2COS_2 (Na-Dithiocarbonat) während der Reife erbracht. Ein ausführliches Reaktionsschema für die Rkk. des CS_2 mit der NaOH wird gegeben. Die Ergebnisse sind beschrieben. (J. Polymer Sci. 3. 487–99. Aug. 1948. Tubize, Belgien, Union des Fabriques Belges de Text. Artificiels.)

H. G. FRÖHLICH. 8112

Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Holland, *Kontinuierliche Behandlung flockiger Textilien mit Flüssigkeiten in Abwesenheit von Luft*. Man führt sie auf einem Förderband in eine Behandlungskammer, deren Eintritts- u. Austrittsstelle durch Flüssigkeitsver-

schlüsse von der Außenluft getrennt sind. Gase u. Dämpfe können aus der Kammer bei geringem Unterdruck entfernt werden. Ist die Behandlungs-Fl. sauerstoffempfindlich, so führt man inerte Gase oder Gase mit geringem O₂-Geh. zu. Handelt es sich um die Zers. frisch gesponnener, bereits getrockneter Xanthogenatfasern mit Säure, so wird die in dem Eintrittsverschluß befindliche Fl. frei von Säure gehalten. Soll CS₂ aus frischen Cellulosehydratfasern entfernt werden, so kühlt man den Eingangsverschluß durch Zuführung von Wasser. Bei der Bleichung von Proteinfasern mit Na-Hydrosulfit werden als Verschlußflüssigkeiten stark verd. Lsgg. verwendet. — Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 939 529 vom 6/1. 1947, ausg. 17/11. 1948. Holl. Prior. 27/3. 1946.) DONIÉ. 8025

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Halbester*. Man setzt 1 (Mol) N-(β -Oxyäthyl)-stearinsäureamid mit 1 Maleinsäure (I) oder dessen Anhydrid, zweckmäßig bei 90—120°, um, wobei man bei Verwendung von I vorteilhaft eine geringe Menge einer starken Säure zusetzt. Das Na-Salz des Halbesters ist ein in W. schäumendes, klar lösl. Pulver u. wird als *Textilhilfsmittel*, z. B. als *Weichmachungsmittel* für Cellulosefasern, verwendet, bes. in Mischung mit dem Di-Na-Salz der N-Benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoldisulfonsäure. (Schwz. P. 248 209 vom 9/4. 1945, ausg. 16/1. 1948.) KRAUSS. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Polyglykolester*. 375 (Gew.-Teile) Kokosfettsäure u. 18 feingemahlene CH₃COONa werden in einem Druckgefäß auf 150° erhitzt, worauf man unter Rühren 295 Äthylenoxyd in kleinen Anteilen bei 150—155° in der Weise einpreßt, daß der Druck nicht über 10 atü steigt. Wenn der Überdruck verschwunden ist, rührt man eine Std. bei der angegebenen Temp. nach u. läßt erkalten. Das Prod. bildet ein Öl u. wird von W. von 40—50° zu einer opaleszierenden Lsg. aufgenommen. Als *Textilhilfsmittel* verwendbar. (Schwz. P. 248 685 vom 13/9. 1944, ausg. 16/2. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 244 048.**) v. SCHILLER. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Ölsäure (I) bzw. Stearinsäurepolyglykolester (II)* erhält man durch Rk. von 1 (Mol) Ölsäure mit 3 Äthylenoxyd bzw. 1 Stearinsäure mit 2 Äthylenoxyd bei 120—180°, bes. 150—165°, zweckmäßig in Ggw. eines Katalysators (Alkalihydroxyde, Alkalisalze organ. Säuren, Na-Acetat, -Butyrat). Beide Ester lösen sich in W. von 40—50° opaleszierend, der 1. ist ein Öl, der andere eine feste Masse. Verwendung als *Textilhilfsmittel*, z. B. zur Erzielung eines Krachgriffes auf Zellwolle oder zu deren Avivage. (Schwz. PP. 248 686 u. 248 687, beide vom 13/9. 1944, ausg. 16/2. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 244 048.**) KRAUSS. 8029

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Textilhilfsmittel* sind Kondensationsprod. aus Dicyandiamid (I) u. CH₂O (II), die in 2 Stufen hergestellt werden. In der 1. Stufe wird I mit nicht weniger als 1/2 u. nicht mehr als 2 Moll. II in prakt. wasserfreiem Medium erhitzt, wobei unter Abspaltung von W. die Rk. eintritt. Man kann auch ein Lösungsm. (Pyridin) anwenden. Alkal. Katalysatoren (NaOH, Borax) beschleunigen die Umsetzung. In der 2. Stufe wird das Reaktionsprod. der 1. Stufe erhitzt, bis es bas. Eigg. aufweist. Es ist in organ. Säuren lösl., unlösl. in W. u. organ. Lösungsmm. u. stellt eine amorphe, unschmelzbare, weiße bis gelbliche M. dar. Lsgg. des Kondensationsprod. erhöhen die NaBechtheit von Cellulosefasern u. verleihen den Fasern erhöhte Affinität für saure Farbstoffe. (Schwz. P. 253 455 vom 7/8. 1946, ausg. 16/11. 1948.) G. KÖNIG. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Dicapronsäureester des α - β -Lioxypropylpyridiniumchlorids*. Man setzt 1 Mol α - β -Dioxypropylpyridiniumchlorid mit 2 Mol Capronsäurechlorid um. Die neue quaternäre Verb. bildet eine halbfeste M., die von W. zu einer stark schäumenden Lsg. von hoher Netzfähigkeit aufgenommen wird. — *Netzmittel*. (Schwz. P. 249 005 vom 13/8. 1943, ausg. 1/4. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 243 598.**) BRÖSAMLE. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Quaternäre Trimethylammoniumverbindung*. Man suspendiert 2,5 (Gew.-Teile) α - β -Dioxypropyltrimethylammoniumchlorid (aus Glycerin- α -monochlorhydrin durch Erhitzen mit Trimethylamin) in 20 trockenem Pyridin, läßt 4 Capronsäurechlorid unter Rühren hinzufießen u. erhitzt in 1 Std. auf 98°. Das Pyridin wird unter Vakuum abdest. u. der Rückstand mit PAc. behandelt usw. Die neue Verb. ist ein Öl, das von W. zu einer klaren, schäumenden Lsg. aufgenommen wird. Verwendung als *Netzmittel*. (Schwz. P. 249 006 vom 13/8. 1943, ausg. 1/4. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 243 598.**) v. SCHILLER. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Quaternäre Ammoniumverbindung*. Man suspendiert 3,4 (Gew.-Teile) Tetra-(β -oxyäthyl)-ammoniumchlorid in 20 trockenem Pyridin, läßt 4,0 Capronsäurechlorid langsam unter Rühren hinzufießen u. erhitzt 1 Std. auf ca. 98° usw. Das neue quaternäre Ammoniumchlorid bildet eine ölige M., die von W. zu einer klaren, schäumenden Lsg. aufgenommen wird. Verwendung als *Netzmittel*. (Schwz. P. 249 007 vom 13/8. 1943, ausg. 1/4. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 243 598.**) v. SCHILLER. 8029

Soc. An. d'Innovations Chimiques „Sinnova“ ou „Sadie“, Meaux-Beauval, Frankreich, *Gesättigte α -Sulfonsäuren* erhält man durch Erhitzen gesätt. aliph. Carbonsäuren oder

deren Ester mit Chlorsulfonsäure (I), zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsmittels. Beispiel: 1 Mol Capron-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- oder Stearinsäure wird in 500 cem CCl₄ mit 1,1 Mol I so lange erhitzt, bis die Gasentw. aufhört. Nach dem Verjagen des Lösungsm. erhält man in W. lösl. Prodd., deren Alkalisalze schäumen u. deren Estersalze netzend wirken. Verwendung als *Netz-, Dispergier-, Emulgiermittel* für die Leder-, Kautschuk- u. Textilindustrie. (Schwz. P. 249 370 vom 26/3. 1945, ausg. 1/4. 1948. F. Prior. 28/9. 1943 u. 27/6. 1944.) KRAUSS. 8029

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Henri Guérin und Marthe Bastick, *Über die Kohlen aus der Umgebung von Contrexéville*. Auf Grund der durchgeführten Analysen sind die Kohlen teils als echte Kohlen teils als ein Mischling zwischen Braun- u. Steinkohlen zu betrachten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1249—50. 8/12. 1948.) ROSENDAHL. 8126

Heinz Lent, *Die Verbrennung von Steinkohlen mit hohem Aschen- und Wassergehalt*. Heute lassen sich Steinkohlen mit Ballastgehalt von 30—35% in Kesselgroßfeuerungen mit Wirkungsgraden von 88% u. höher verbrennen. Der Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Ballastkohle hat den der Verbrennung von bester Steinkohle nahezu eingeholt. Bei der Verwendung ballasthaltiger Kohle kann durch gute, kurzflämmige Verbrennung, hohe Vorwärmtempp., gute Luftverteilung, lange, der geringen Brenngeschwindigkeit der Kohle angepaßte Brennwege, ausreichend bemessene Strahlungssteile u. große Teilung der nachgeschalteten Heizflächen die rauchgasseitige Verschmutzung beherrscht werden. (Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer 1948. 32—42. Nr. 2/3.) WESLY. 8128

R. J. Piersol, *Brikettieren von Illinois-Kohlen ohne Bindemittel*. Ausführliche Übersicht über Patente u. Schrifttum mit zahlreichen Tabellen u. Abbildungen. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Bull. 1—198. 1948.) ROSENDAHL. 8136

M. L. Hughes, *Verteilung des Brennstoffes in Gaserzeugern*. Diskussion zu der C. 1947. E. 149 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 158. 456—62. April 1948.) HABEL. 8148

M. L. Hughes, *Untersuchungen über die Gasströmung in Gaserzeugern*. Diskussion zu der C. 1947. E. 149 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 158. 456—62. April 1948.) HABEL. 8148

Alphonse Graff, *Die Vorteile der Kokereigasverwendung in Industrieöfen*. Allg. Erörterung der techn. u. wirtschaftlichen Möglichkeiten u. Vorteile der industriellen Verwendung von Kokereigas in Luxemburg. (Rev. techn. luxembourg. 40. 183—94. Okt.-Dez. 1948.) TRAUSTEL. 8156

Louis Fassina, *Neue Reinigungsmittel für die chemische Reinigung von Leuchtgas*. Die FASSINA-Reinigungsmasse besteht hauptsächlich aus einem körnigen Gemisch von Fe(OH)₃, Mn(OH)₂ u. feuchten Sägespänen in solcher Menge, um das Gemisch porös zu halten und um zu verhindern, daß sich die Reinigungsmasse, wenn sie bei der Verwendung mit S u. Teer beladen wird, zu einer kompakten M. zusammenballt. Die höheren Kosten, verglichen mit den üblichen Reinigungsmassen, werden durch höhere Reinigungswrkg., geringere Manipulierungskosten u. kleineren Raumbedarf der Reinigungsanlagen ausgeglichen. Die Reinigungsmasse läßt sich ohne Ausnahme aus den Reinigern unmittelbar an Ort u. Stelle regenerieren. (Chim. et Ind. 59. 350—56. April 1948.) K. O. MÜLLER. 8172

J. Kesper, *Die kontinuierliche Teerdestillation mittels modernen Röhrenofens unter besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in Bergwerks- und Kokereibetrieben*. Ausführliche Schilderung an Hand von Skizzen des Systems KOPPERS. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 180—82. Okt. 1948. Clausthal.) ROSENDAHL. 8176

Je. W. Rakowski und G. N. Makarow, *Zur Frage der Bildung des Steinkohlenteeres während der Verkokung von Kohlen*. Da bei der Verkokung der Kohlen der prim. entstehende *Tiefemperaturteer* beim Durchstreichen der höheren Schichten in Ggw. von Koks u. Kokereigas der Pyrolyse unterworfen wird, führen Vff. Verss. über die Pyrolyse von Tiefemperaturteer in größerer Laboratoriumsapp. in Ggw. von Koks im strömenden Gas durch. Es wird entweder mit N₂ oder mit Gasrückführung bei 680—720° gearbeitet. Die Verss. zeigen, daß die Gaszugabe die Koksbildung zurückdrängt u. bes. bei der Gasrückführung (KW-stoffgas) die Ausbeute an Pyrolysat u. Bzn. stark anwächst. Die gasförmigen KW-stoffe nehmen an den Rkk. der Pyrolyse teil u. beeinflussen stark Ausbeute u. Zus. der kondensierbaren Pyrolysenprodukte. (ДОКАЗЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 321—23. 11/7. 1948.) v. FÜNER. 8176

W. Schwartz und Adelheid Müller, *Erdölbakteriologie*. Es wird unter Anführung der entsprechenden Literatur auf das Vork. von Bakterien im Petroleum hingewiesen. Nachgewiesen werden konnten im Petroleum aerobe Paraffinspalter, desulfurizierende u. denitrifizierende Bakterien u. anaerobe Cellulose vergärende Bakterien. Vff. äußern sich über die Bakterien u. die Erdölgenese, gehen dann auf den Abbau der KW-stoffe durch

Mikroorganismen ein, unter Anführung der entsprechenden Spezies, u. sprechen abschließend über die Bedeutung der Erdölbakteriologie. (Erdöl u. Kohle 1, 232—40. 1948. Mahlum b. Bockenem, Mikrobiol. Labor.) P. ECKERT. 8188

R. P. Trainer, N. W. Alexander und Frederick Kunreuther, *Anlage für katalytisches Cracken in Gegenwart nicht fest angebrachter Beschleuniger*. Vff. beschreiben eine Versuchsanlage mit einer Kapazität von 450 kg je Tag, mit deren Hilfe man die wirtschaftlichen Belange u. die Abänderungen der verschied. Verff. untersuchen kann. Die physikal. Bedingungen u. die Führung der Verff. werden im Hinblick auf die instrumentellen Einrichtungen, die Grenze der Kapazität u. der mechan. Einrichtungen beim Arbeiten mit beweglichen Beschleunigern erörtert. Es werden techn. Beispiele für die Inbetriebnahme, die analyt. Unterss. u. die nötige personale Besetzung angeführt. (Ind. Engng. Chem. 40. 175—82. 14/1. 1948. Houston, Tex., Shell Oil Co.) ROSENDAHL. 8196

C. Weizmann, E. Bergmann, H. Steiner und M. Sulzbacher, *Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöl*. Erdölanteile gleichen KW-stoffmaterials werden beim Cracken in gepackten Röhren bei 630—650°, leichtem Überdruck u. einer Geschwindigkeit von 0,05—0,5 m/Sek. zu 95% in fl. arom. KW-stoffe u. hocholefin. Gase übergeführt. Eine metall. Packung aus Cu ist am wirksamsten. Der größte Anteil an S, N u. O im Ausgangsöl wird in H₂S, NH₃ u. H₂O übergeführt. Die KW-stoffe werden zunächst zu sehr kleinen, ungesätt. Moll. zerschlagen, aus denen dann die Aromaten wieder aufgebaut werden. In dieser Reaktionsfolge spielt Butadien die entscheidende Rolle. Vff. erörtern die verschied. Faktoren, wie z. B. thermochem., in ihrer Wrkg. auf den Ablauf der Umsetzung u. die Zus. der Erzeugnisse. (J. Soc. chem. Ind. 67. 114—18. März 1948.) ROSENDAHL. 8196

J. A. Tebboth, *Über die Zersetzung von Kohlenoxyd über Nickelbeschleunigern. Der Reaktionsmechanismus zwischen 250 und 450°*. Ni-Beschleuniger (I), die aus gefällttem Ni-Carbonat hergestellt wurden, zeigten zwischen 250 u. 450° wenig Wirksamkeit, dagegen konnte die Ggw. von Th-Kieselgur die Wrkg. dieser I wesentlich steigern. Die Bldg. von C trat bei den I zwischen 250 u. 450° ein, jedoch am besten zwischen 325 u. 350°. Das Ni solcher I wird bei 250° in Ni₃C übergeführt, während oberhalb dieser Temp. die Bldg. unvollständig war. Die Zers. des Ni₃C beginnt in Ggw. von Th-Kieselgur bei 250° u. verläuft stürmisch bei 350°. Die Menge des umgesetzten C nimmt mit steigender Temp. ab, doch ist sie bei 450° nicht vollständig. Wenn solche I zur Synth. von CH₄ aus CO u. H₂ benutzt werden, so sind die Bedingungen am günstigsten beim Eintritt des Gases in das Beschleunigerbett. (J. Soc. chem. Ind. 67. 62—66. Febr. 1948. Greenwich, Coal Res. Station.) ROSENDAHL. 8200

W. Mühlendyck und E. Roth, *Über Versuche zur Verwertung von Benzolvorlauf*. Benzolvorlauf (I) ist ein industrielles Abfallprodukt. Er enthält beträchtliche Mengen CS₂, Mercaptane, Cyclopentadien u. andere reaktionsfähige Stoffe. Wegen seiner hohen Polymerisations- bzw. Kondensationsneigung konnte er bisher industriell nicht nutzbar gemacht werden. Vff. beschreiben Verss., für I eine prakt. Verwendung zu finden. Danach ließen sich aus I mit verschied. Verff. keine brauchbaren Harze herstellen. Durch katalyt. Hydrierung bei 200 at u. 300° gelang es, aus I einen brauchbaren Motortreibstoff von im wesentlichen arom. Charakter zu erhalten, dem nicht mehr der unangenehme Geruch des I anhaftet. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 272—73. Okt. 1948. Duisburg-Hamborn u. Sonneberg, Thür.) GERHARD GÜNTHER. 8202

Terje Enkvist, unter Mitarbeit von Keijo Mäkelä, G. Sprengling und Voitto Katajapuro, *Schmieröl aus Holzteer und Tallöl*. 5. Mitt. *Die Eigenschaften von aus Stubbenteer katalytisch hergestelltem Schmieröl*. (4. vgl. Suomen Paperi- ja Puutavaraletti [Finn. Paper Timber J.] 31. [1949.] 44, 61.) Durch Erhitzen von Stubbenteer auf 300° in Ggw. von Fe- oder FeCl₃-Katalysatoren, anschließende Dest. mit überhitztem Wasserdampf unter fraktionierter Kühlung u. Waschen mit warmer NaOH wird ein Schmieröl erhalten, das eine höhere Viscosität besitzt als ein ohne Katalysator u. ohne Wasserdampfdest. gewonnenes. Es kann sowohl ohne als auch mit Zusatz von mineral. Schmieröl (1:1) Verwendung finden. Erhitzen mit 1% S auf 150° erhöht die Oxydationsbeständigkeit des Öls. Es kann entfärbt werden durch kurzes Erhitzen mit 20% Bleicherde auf 300° oder durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf in Ggw. von 7% Ätznatron. In letzterem Falle sinkt die Viscosität. Es hat einen mäßigen Geh. an Reten, das durch O enthaltende, schwer verseifbare, viscose Bestandteile am Auskristallisieren verhindert wird. Dadurch, sowie durch die fraktionierte Kühlung wird die Viscosität verbessert. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 57. 80—96. 1948.) BECKMANN. 8220

Anne L. Conrad, *Bestimmung aromatischer Verbindungen in Erdölerzeugnissen. Chromatographische Methode*. Die vom VE entwickelte Meth. besteht darin, daß die Best. der Aromaten mit Hilfe von Adsorption an Silicagel u. Fluorescenz mit UV-Reizung durchgeführt wird. Das Verf. ergibt reproduzierbare Werte von ±2% u. ist in höchstens

45 Min. durchgeführt. Olefine u. andere KW-stoffe stören dabei nicht. (Analytic. Chem. 20. 725—26. Aug. 1948. Cleveland, Ohio, Standard Oil Co.) ROSENDAHL. 8252

O. Widmaier und F. Mauss, *Bestimmung der Oxydationsprodukte in Benzinen*. Die Überprüfung der Bestimmungsmethoden für Peroxyde (I) führt zu dem Ergebnis, daß außer der Meth. von TANNER u. BROWN (J. Inst. Petrol. Nr. 270 [1946.] 341, bei der mit überschüssigem Mohrschen Salz in N-Atmosphäre red. u. mit $K_2Cr_2O_7$ zurücktitriert wird, auch eine von den Vff. modifizierte Arbeitsweise nach YULE u. WILSON (vgl. C. 1932. I. 1467) genau Resultate liefert. Sie beruht auf Red. der I durch $Fe(CNS)_2$ nach: $3 Fe(CNS)_2 + \frac{1}{2} O_2 = 2 Fe(CNS)_3 + FeO$ u. Titration des $Fe(CNS)_3$ mit $TiCl_3$. In Abänderung der Originalmeth. wird das Aceton in der $Fe(CNS)_2$ -Lsg. durch A. ersetzt. Es werden folgende Lsgg. benutzt: 1. 5 g NH_4CNS , 5 g $FeSO_4$, 500 ccm A., 500 ccm W., 5 ccm konz. H_2SO_4 u. ein Stückchen Fe-Draht. 2. 10—11 ccm einer ca. 15%ig. Lsg. von Fe-freiem $TiCl_3$ mit W. zu 1 Liter aufgefüllt u. mit 0,01n $FeCl_3$ -Lsg. genau eingestellt. Für die Best. werden 10 ccm Bzn. 5 Min. mit 50 ccm $Fe(CNS)_2$ -Lsg. bei 60° geschüttelt u. mit $TiCl_3$ -Lsg. titriert. Der Peroxyd-(P.O.)-Index bezeichnet die Anzahl mg aktiven O_2 pro Liter. Er ist bei einer Probemenge von 10 ccm gleichbedeutend mit der Anzahl verbrauchter ccm 0,01n $TiCl_3$ -Lsg. Die Resultate sind nur dann zuverlässig, wenn die Benzinprobe (10 ccm) soweit mit A. verd. wird, daß der P.O.-Index (ccm $TiCl_3$ -Lsg.) weniger als 1 beträgt. Anwesenheit von Diolefinen beeinträchtigt die Ergebnisse nicht. Zur Best. der Aldehyde (II) schüttelt man 5 ccm Bzn. mit 15 ccm einer 0,5%ig. Lsg. von $NH_2OH \cdot HCl$ u. 10 ccm A. in einem Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm Inhalt bei 15—20°. Nach Eintritt der Schichtung wird die freigewordene HCl mit 0,1n KOH titriert (Indicator: Methylorange). Werden mehr als 5 ccm KOH verbraucht, ist Verdünnung mit einem beliebigen II-freien KW-stoff nötig. Bei durch ster. Hinderung bedingter Unregelmäßigkeit des Umschlags ist nach der Titration noch 1—2 Min. zu schütteln. Carbonsäuren (III) werden in bekannter Weise mit 0,1n KOH titriert. Liegen alle 3 Oxydationsprodd. gemeinsam vor, erhält man mit den angegebenen Methoden bei rascher Ausführung ziemlich genaue Werte für I. Die Werte für II u. III stimmen weniger gut, aber meistens noch ausreichend überein. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 151—60. 183—91. Juni/Juli 1948. Station Nationale Claude-Bonnier.)

FREE. 8254

Thomas-Owston Wilton, Worthing, England, *Teerdestillation*. Die durch eine Dehydratation u. partielle Dest. erhaltenen, leicht flüchtigen Prodd. werden mit dem Destillationsrückstand einer vorausgehenden Dest. gemischt, dann unter Druck sehr hoch erhitzt, in einer besonderen Kammer entspannt, die mit einer Kondensationskammer für die durch die Entspannung entstandenen Dämpfe in Verb. steht, wodurch ein Unterdruck erzeugt wird u. wodurch die leichtflüchtigen Bestandteile im wesentlichen entfernt werden, so daß man einen harten Teer erhält. — Vorr., Zeichnung. (Schwz. P. 253 477 vom 12/12. 1945, ausg. 16/11. 1948.) KRAUSS. 8177

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., *Herstellung stabiler Emulsionen*. Man mischt Mineralöle mit öllösl. Emulgatoren, z. B. Seifen, Polyäthylenglykolmonoestern, organ. Säuren oder Polyäthylenglykolmonoalkyläthern, die ein Alkylradikal mit wenigstens 8 C-Atomen enthalten, u. setzt geringe Mengen (0,1—5%) Salze der allg. Formel $MP(n-2)X(3n-5)$ zu, in der M ein Alkalimetall u. X ein Element der Gruppe VIb des period. Syst. bedeutet, z. B. Na—Tetraphosphat. Man kann ferner ein Lösungsm. zusetzen, das zugleich den KW-stoff u. das Polyphosphat löst, z. B. Mono- u. Polyglykole, Ester, Äther u. Ketone. (Schwz. P. 251 395 vom 28/11. 1945, ausg. 2/8. 1948. A. Prior. 7/10. 1944.) DERSIN. 8193

Svenska Skifferoljeaktiebolaget, Örebro, Schweden, (Erfinder: F. Ljungström), *Vergasung von Ölschiefer in situ unter Zuführung von Wärme durch in dem Ölschiefer angebrachte Kanäle*. Man nutzt die in bereits abgeschwelden Teilen vorhandene Wärme in der Weise aus, daß man durch Bohrungen, die in diesen Teilen liegen, Gase einführt, die sich dort erwärmen, in die noch nicht ausgeschwelden Teile überströmen, dort die Schwelung des Ölschiefers bewerkstelligen u. aus diesen Teilen durch andere Bohrungen abgezogen werden. Als solche Wärmeträgergase dienen bes. die beim Schwelen erzeugten Gase, die über Tage von den erschwelden Ölen durch Kühlung u. Auswaschen getrennt wurden. (Schwed. P. 123 138 vom 30/1. 1945, ausg. 9/11. 1948.) JÜRGEN SCHMIDT. 8181

Svenska Skifferoljeaktiebolaget, Örebro, Schweden, (Erfinder: F. Ljungström), *Zuführung der Vergasungswärme zu Ölschieferlagerstätten durch abgeteufte, gegen den Schiefer abgedichtete Rohre*. Bei der Gewinnung von Ölen aus Ölschiefer (I) durch Verschelung in der Lagerstätte die erforderliche Wärme zuzuführen, sind außer den Abzugsbohrungen Heizbohrungen vorgesehen, die lediglich der Zufuhr der notwendigen Wärme dienen. Diese werden mit Gas beheizt. Hierbei ist eine richtige Verteilung der Verbrennungswärme notwendig, so dürfen z. B. die über dem I liegenden Kalkschichten nicht unnötig

erhitzt werden. Auch muß eine Überhitzung des I verhindert werden. Die Heizbohrungen werden daher mit getrennten Zuführungen von Gas u. Verbrennungsluft ausgerüstet, wobei die Gaszuführungen mit mehreren Austrittsöffnungen in verschiedener Höhe versehen werden, so daß eine stufenweise Beheizung vorgenommen werden kann. Man kann auch mehrere Gaszuführungsrohre vorsehen, die dann in verschied. Tiefen enden, wodurch eine Regelung der Beheizung ermöglicht wird. (Schwed. P. 123 137 vom 23/2. 1943, ausg. 9/11. 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8181

Svenska Skifferoljeaktiebolaget, Örebro, Schweden, (Erfinder: F. Ljungström), Thermoelektrische Gewinnung von Schieferöl. Man gewinnt das Öl durch direkte Erhitzung des Ölschiefers in der Lagerstätte. Hierzu wird die erforderliche Vergasungswärme durch Bohrlöcher zugeführt, in die elektr. Widerstandsheizungen eingebaut sind. Die Widerstände werden dabei in Schutzhülsen eingeführt, wobei der Zwischenraum zwischen dem Widerstand u. der Schutzhülse durch fein- u. grobkörnigen Quarz (ca. 2% grobkörniger Quarz) ausgefüllt wird. Die Zumischung des grobkörnigen Quarzes soll dazu dienen, ein Zusammendrücken der Schutzhülse zu verhindern. Wichtig ist eine sehr dichte Lagerung des isolierenden Quarzes. Er wird daher zur Füllung des Zwischenraumes mit W. unter ständigem Vibrieren eingefüllt. Man erzielt dann eine wirkungsvolle Übertragung der elektr. erzeugten Wärme auf den Ölschiefer. (Schwed. P. 123 136 vom 4/12. 1941, ausg. 9/11. 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8181

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Aaron Wachter, Berkeley, Calif., V. St. A., Verhinderung der Korrosion bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von HF, z. B. bei der Alkylierung, Polymerisation, Kondensation, Dehydrierung u. Isomerisierung, durch Einleiten eines Halogenids eines Metalles der 4. u. 5. Gruppe des period. Systems an mehreren Stellen der Metallwandungen der Reaktionskammer. Hierfür geeignete Metallhalogenide sind z. B. $AlCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, AsF_5 u. SbF_5 . Beim Arbeiten mit HF in fl. Phase sind bes. bevorzugt SbF_5 , AsF_5 , $BiF_3 \cdot 3HF$. (A. P. 2 452 812 vom 14/1. 1944, ausg. 2/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8201

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Otto Gerbes, Goose Creek, Texas, V. St. A., Herstellung von Katalysatoren zum Isomerisieren von Paraffinkohlenwasserstoffen in der Dampfphase unter Verwendung von $AlCl_3$, welches auf einem porösen, festen Trägerstoff niedergeschlagen ist, in Ggw. von wasserfreiem Halogenwasserstoff. In die Reaktionszone wird wasserfreier Halogenwasserstoff eingeleitet u. dort mit Eisenoxyd in Abwesenheit von $AlCl_3$ umgesetzt. Es bildet sich Eisenhalogenid u. W.; letzteres wird durch Einleiten eines gasförmigen Mediums entfernt u. dann wird wasserfreies $AlCl_3$ u. das wasserfreie KW-stoffgemisch zugeleitet, um die Isomerisierung bei 200–340° F durchzuführen. Das Eisenoxyd kann mit Bauxit als Katalysatorträgermaterial gemischt sein. — Zeichnung. (A. P. 2 436 564 vom 8/5. 1944, ausg. 24/2. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8201

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Alan C. Nixon und Orris L. Davis, Berkeley, Calif., V. St. A., Herstellung von katalytisch wirksamem Aluminiumoxyd, bes. für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, z. B. für die Isomerisierung von Olefinen, wie Diisobutylen, u. für die Hydroformierung von Petroleumfraktionen, sowie für die Spaltung u. Reformierung von KW-stoffen, u. zum Depolymerisieren von Olefinpolymeren. Letztere werden dabei z. B. in Gasolin-KW-stoffe übergeführt. Die Depolymerisation kann gleichzeitig mit der Isomerisierung der Depolymerisationsprodd., z. B. von Diisobutylen ausgeführt werden, so daß dabei außergewöhnlich hochwertige Motortreibmittel gewonnen werden. — Man geht aus von einer Tonerde, welche ein großes Adsorptionsvermögen u. eine große katalyt. wirksame Oberfläche besitzt. Diese Tonerden werden als α -Tonerden bezeichnet, welche aus den β - u. γ -Tonerden nach HABER (Naturwiss. 13. [1925.] 1007), zu welchen auch die hydratwasserhaltigen Tonerden gehören, durch Erhitzen erhältlich sind. — Die ausgewählte Tonerde wird in feinverteilter Form, z. B. von 8–14 Maschen, mit einer 5–20%ig. wss. Lsg. von Sulfaminsäure oder von sulfaminsauren Salzen, z. B. von Ca, Mg, Be, Zn, Cd, Hg oder Al, durch Verrühren u. Eintauchen getränkt, wobei der Ton mit der Lsg. ca. 5 Std. bei gewöhnlicher bis Siedetemp. in Berührung bleibt. Danach wird die überschüssige Lsg. abgetrennt u. die Tonerde bei 100–175° getrocknet. Für manche Zwecke, z. B. zur Verwendung als Isomerisierungskatalysator, ist es erforderlich, den Katalysator auf höhere Temp., z. B. 1–6 Std. auf 300–700°, bes. 450–550°, zu erhitzen. Der Katalysator soll im allg. weniger als 0,1% Na enthalten. — Akt. Tonerde „Alorco“ Grade A, welche 47,6% Al_2O_3 , weniger als 0,02% Cl_2 , 0,46% Na u. 1,7% W. enthält, wird mit der gleichen Gewichtsmenge Sulfaminsäure $2\frac{1}{2}$ –5 Std. verrührt u. getränkt. Danach wird mit W. gewaschen, 24 Std. bei 120° getrocknet u. 2–6 Std. bei 500° gebrannt. Der Katalysator enthält 0,05% Na. (A. P. 2 450 766 vom 26/5. 1947, ausg. 5/10. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8201

Gulf Research & Development Co., übert. von: Joseph B. Mc Kinley, Pittsburgh, und Harry J. Elder, Springdale, Pa., V. St. A., Destruktive Hydrierung von schweren Kohlen-

wasserstoffölen zwecks Gewinnung von *Gasolin* unter Verwendung von $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ als Katalysator, welcher in dem Öl in eine feine Verteilung von 0,1–1 Gew.-% gebracht wird. Diese Suspension wird unter Durchleiten von Stickstoff auf ca. 300° F erhitzt, um eine wesentliche Menge der vorhandenen HCl (ca. 50%) aus der Kontaktmasse freizumachen unter Bildung eines Hydrierungskatalysators, welcher in dem Öl fein verteilt ist. Dieses Gemisch wird bei 855° F u. bei einem Druck von 2275 lbs./sq.in. in Ggw. von H_2 der Druckhydrierung unterworfen. Dabei entsteht ein KW-stoffgemisch, welches fraktioniert wird. — Z. B. entstehen aus einem Steinkohlenteer 8,6 (%) KW-stoffgase, 19,3 Gasolin, 33,2 Gasöl, 38,6 Schwerölrückstände u. 0,3 Koks. — Die beim Erhitzen des Katalysators frei werdende HCl wird zur Herst. von neuem Katalysator verwendet, indem MoO_3 mit HCl auf 400–500° F. erhitzt wird. (A. P. 2 446 602 vom 17/2. 1947, ausg. 10/8. 1948.)
M. F. MÜLLER. 8201

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Paul H. Johnson, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Erhöhung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen in paraffinischen Motortreibmitteln* vom Kp. 200–400° F durch kurzes Erhitzen auf 1000–1200° F unter einem Druck von mehr als 200 lbs./sq.in. in einem Zeitraum von ca. 0,05–1 Sek. in Abwesenheit eines Katalysators. Dabei werden teilweise Olefine gebildet. Das erhaltene KW-stoffgemisch wird mit einem festen granulierten Katalysator, welcher die exotherme Aromatisierung u. Polymerisationsreaktion fördert, eine kurze Zeit von 0,5–2 Sek. unter Vermeidung eines Temperaturanstiegs von mehr als 50° F zur Rk. gebracht u. dabei an arom. KW-stoffen angereichert. — Zeichnung. (A. P. 2 439 934 vom 30/10. 1944, ausg. 20/4. 1948.)
M. F. MÜLLER. 8205

Aktiebolaget Hässle Apotekare Paul Nordströms Fabriker, Hässleholm, Schweden, *Brennöl* mit Zusatz zur Verhinderung von Korrosionen in Aufbewahrungsbehältern, Rohrleitungen von Verbrennungskraftmaschinen. Als Korrosionsschutzmittel dienen Salze, Ester einer arom. Oxy-carbonsäure mit mindestens einer NO_2 -Gruppe, z. B. der Mono- bzw. Dinitrooxybenzoesäure, oder der Mono- bzw. Dinitrooxyphthalsäure. Bes. geeignet sind die NH_4 - u. Li-Salze, gelöst z. B. in A. oder in einem in den Ölen lösl. organ. Lösungsmittel. (Schwz. P. 254 241 vom 13/5. 1946, ausg. 1/12. 1948. Schwed. Prior. 12/5. u. 6/6. 1945.)
REICHELT. 8205

Sol B. Wiczer, Washington, D. C., V. St. A., *Klopffestmachen von Gasolin* durch Zusatz einer geringen Menge einer Verb. von der Formel $(\text{R})_3\text{Pb}-\text{R}'-\text{Pb}-(\text{R})_3$, worin R eine Methyl- oder Äthylgruppe ist, R' ist eine Methyl- oder Äthylgruppe. Eine solche Verb. ist z. B. die Verb. $(\text{CH}_3)_3\text{Pb} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (I) oder $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$. — 534 g $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ u. 660 Äthylendibromid werden in Ggw. von 6 g AlCl_3 3 Std. bei 80° erhitzt. Dabei entsteht die Verb. I u. $(\text{CH}_3)_3\text{Pb} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$. — Br. (A. P. 2 447 926 vom 21/7. 1943, ausg. 24/8. 1948.)
M. F. MÜLLER. 8209

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Pharis Miller, Mountainside, N. J. V. St. A., Als *Antiklopffmittel* für Motorkraftstoffe verwendet man Verb. von der Zus. $[\text{X}_x\text{M}(\text{N})_n]$, worin M ein Metallatom, X ein x-mal vorhandener elektronegativer Substituent ist, wobei x der komplexen Wertigkeit des Metallatoms M entspricht, u. N eine am Metallatom haftende Molekülgruppe darstellt, die auch als neutrale Gruppe existenzfähig ist, z. B. CO oder ein Metalloxyd, NH_3 , Amine oder organ. N-haltige Basen, u. n eine ganze Zahl ist. Als geeignete Verb. sind angeführt: $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnCl}_2$; $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2\text{SnCl}_2$; $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2\text{SbCl}_3$; $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SOCl}_2$; $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$; $[\text{CdX}]\text{Fe}(\text{CO})_4$, worin X NH_3 oder Pyridin bedeutet; $\text{H}[\text{PtX}_3\text{CO}]$, worin X Cl, Br, J oder SCN ist; $\text{K}[\text{COP}(\text{SCN})_3]$; $\text{K}_3[\text{CO}(\text{CN})_5\text{CO}]$; $[\text{C}(\text{O})_3\text{Co}]_2 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$; $[\text{C}(\text{O})_3\text{Co}] \cdot \text{Ag} \cdot \frac{1}{2} \text{CO} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hg}(\text{OAc})_2$; $[\text{Br}_3\text{Co}(\text{CO}) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Eine Lsg. von 1 g $\text{RhCl}_3 \cdot \text{RhO} \cdot 3 \text{CO}$, rote Kristalle, F. 125°, erhältlich durch Überleiten von CO über $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Sublimation, in 50 ccm Xylol, die einem Liter eines Motorbenzins mit der Oktanzahl (OZ.) 65 zugesetzt wird, erhöht dessen OZ. um 4,9 Einheiten (C. F. R. Motormethode). (A. P. 2 434 578 vom 5/5. 1945, ausg. 13/1. 1948.)
STARGARD. 8209

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Harold von Brammer und Albert C. Ruggles, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Stabilisieren von Bleitetraäthyl (I)* u. hiermit verbleiten *Kraftstoffen*. Als Stabilisatoren verwendet man *1,4-Diaminobenzole*, in denen 1 H-Atom jeder Aminogruppe durch den Rest einer sek. oder tert. Alkylgruppe substituiert ist. Geeignete Verb., z. B. *1,4-N,N'-Di-sec.butylaminobenzol*, *1,4-N',N'-Di-tert.butylaminobenzol*, *1,4-N,N'-Diisopropylaminobenzol*, *1-N-sec.butylamino-4-N'-isopropylaminobenzol*, stabilisieren nicht nur I in Form von „Ethyl Fluid“, sondern auch dessen Lsgg. in KW-stoffen, selbst im Gemisch mit chlorierten KW-stoffen, z. B. Bzl., Toluol, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, CCl_4 oder Benzin. 1–10 Gew.-% derartiger Stabilisatoren, bezogen auf reines I, bzw. ein Geh. von 0,001–0,01% in bezug auf verbleite Kraftstoffe reicht aus, um Zers. u. Abscheidungen zu vermeiden. (A. P. 2 436 838 vom 10/5. 1944, ausg. 2/3. 1948.)
STARGARD. 8209

Usines de Melle, Saint-Léger-Lès-Melle (Erfinder: **Henri-Martin Guinot** und **Maurice Mention**), Frankreich, *Herstellung von Schmierölen durch Polymerisation von Olefinen*. Man leitet in ein durch Polymerisation von Butylen erhaltendes, bei 20 mm Druck unterhalb 200° sd. Öl, in dem AlCl_3 als Katalysator suspendiert ist, Butylen oder Amylen bei 40–120° ein u. zerlegt das Reaktionsprod. durch fraktionierte Dest. in ein bei 20 mm oberhalb 200° sd. Öl u. höher sd. Fraktionen, die als Schmieröle geeignet sind. (Schwz. P. 249 558 vom 4/2. 1943, ausg. 1/5. 1948. F. Prior. 22/4. 1942.) DERSIN. 8221

Gulf Research & Development Co., übert. von: **Dayton P. Clark jr.**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von geschwefelten Schmierölen* zwecks Verwendung als Schneidöle, oder Hochdruckschmieröle durch Behandlung von fetten Ölen oder Mineralölen mit Schwefel in Ggw. eines Katalysators von der allg. Formel $\begin{matrix} \text{AR-N-R''} \\ | \\ \text{R'} \end{matrix}$, worin R' u. R''

gleich H oder niedermol. aliphat. Reste oder monocycl. aromat. Reste sind. AR ist ein Benzolring mit einer niedermol. Alkoxy- oder einer monocycl. Aryloxygruppe in Ortho- oder Parastellung. Z. B. wird ein fettes Öl auf 300° F erhitzt, darauf mit 0,1–2,0% *N-Benzyl-p-phenetidin* u. allmählich mit Schwefel versetzt. Reaktionstemp. 310–320° F. — In gleicher Weise wird Spermöl, Baumwollsaatöl oder Sojaöl, ferner Mineralöl, wie Texasöl oder leichte Paraffine, wie Octadecan, behandelt. — Geeignete Katalysatoren sind z. B. p-Anisidin, N-Benzyl-p-anisidin, N-Dibenzyl-p-anisidin, o-Anisidin, p-Phenetidin, o-Phenetidin, p-Phenoxyanilin. (A. P. 2 454 034 vom 20/7. 1945, ausg. 16/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8221

Cities Service Oil Co., Bartlesville, Okla., übert. von: **Robert G. Mastin**, Okmulgee, Okla., V. St. A., *Herstellung eines Dampfturbineschmieröles* aus einem raffinierten Mineralöl durch Zusatz von 0,5–1,0% eines Oxydationsverhinderers in Form des *1-Phenyl-3,5,5-trimethylpyrazolin* u. des *1-Phenyl-3-isobutenyl-5,5-dimethylpyrazolin*. (A. P. 2 454 075 vom 2/4. 1947, ausg. 16/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8221

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

G. Herzberg und **G. R. Walker**, *Initialzündung hochbrisanter Sprengstoffe*. Es werden Verss. über die Ausbreitung von Detonationswellen mitgeteilt u. an Hand einiger Spiegelkameraufnahmen gedeutet. — Die untersuchten hochbrisanten Explosivstoffe (E) (NENO, DINA, T. N. T., Tetryl u. Cyclonit) wurden in festem (zylindr. u. hemizylindr. Pastillen) oder fl. (unterkühlt) Zustand in mit Propan gefüllten, weiten Glasröhren zur Detonation gebracht. Bei Änderung von Abstand u. Lage des Zünders (Z) zum E wurde gefunden, daß das Zentrum der Detonationswelle in einer für den jeweiligen E charakterist. Entfernung (2–7 mm) vom Z liegt. — Deutung: Der an der Oberfläche des E anliegende Z löst zunächst eine Detonation niedriger Ordnung (I) aus, die nach relativ kurzer Laufzeit schließlich innerhalb eines beschränkten Bereichs, der dann das Zentrum der eigentlich kugelig Detonationswelle bildet, in eine Detonation höherer Ordnung (II) übergeht. I scheint einen notwendigen Einleitungsprozeß für jede Detonationszündung darzustellen. — Durch Verwendung sehr flacher Explosivkörper gelang der Nachweis, daß die Reaktionsumwandlung I → II auch an mehreren Stellen zu verschied. Zeitpunkten erfolgen kann. Grobe Körnung des E bremst die Detonation, so daß sie entweder ganz abklingt oder schließlich ein neues Detonationszentrum höherer Ordnung bildet. (Nature [London] 161. 647–48. 24/4. 1948. Williams Bay, Wis., Yerkes Observat., u. Saskatoon, Sask., Univ. of Saskatchewan, Dep. of Physics.)

KNAUEL. 8304

W. H. Simmons, A. Forster und **R. C. Bowden**, *Die Herstellung von R. D. X. in Großbritannien*. 1. Mitt. *Die geschichtliche Entwicklung*. Überblick über die Entw. der industriellen Herst. von Hexogen (R. D. X., Cyclonit, Cyclotrimethylentritramin) in Großbritannien. (Ind. Chemist 24. 429–32. Juli 1948. Bridgwater, Woolwich, Royal Ordnance Factory, Chem. and Develop. Res. Dep. u. Roy. Ordn. Fact., Explos.) FREIWALD. 8304

W. H. Simmons, A. Forster und **R. C. Bowden**, *Die Herstellung von R. D. X. in Großbritannien*. 3. Mitt. *Herstellung des Sprengstoffs*. (2. Vgl. Ind. Chemist 24. 530–44. Aug. 1948.) Vff. beschreiben einige Eig. von R. D. X. (Hexogen, (I)) u. die in den I-Fabriken üblichen Sicherheitsmaßnahmen unter Hervorhebung der „Sauberkeit“. Unter Sauberkeit wird das Fehlen von I-Grieß verstanden. Die Nitrierung u. die dazu benötigten techn. Einrichtungen u. Instrumente sowie App. werden eingehend beschrieben. (Ind. Chemist. chem. Manufacturer 24. 593–601. Sept. 1948.)

FREIWALD. 8304

W. Taylor und **C. R. L. Hall**, *Charakteristische Abfeuerungswerte elektrischer Zünder bei niedriger Spannung*. Vff. behandeln die fabrikator. Ausführung bzw. Prüfung elektr. Zünder in Einzel- u. Reihenverss., um Fehlzündungen, Versager, vorzeitige Zündungen

auszuschalten. Es handelt sich um Glühdrahtzünder, welche durchweg in einer Mischung von Mononitroresorcin u. KClO_3 liegen. Umgeben sind die Gemische von mehreren Lagen von Nitrocellulose, abgedichtet ist mit einer Lage von Neopren. Ermittelt wurden die Zeiten, in denen der Glühdraht in Abhängigkeit von der Amperezahl zum Glühen erregt wird, u. diejenigen, die zur Durchzündung der ganzen Zündanlage notwendig sind. Die so ermittelten Kurven schneiden sich in einem Punkt. Prakt. ergibt sich so für jede Art von Zündern eine bestimmte Anordnung des Erregeraggregates, die hinsichtlich des Ausbaus von Zündmaschinen beachtet werden muß. Bes. betont wird, daß die Beachtung der abgeleiteten Beziehungen für die Reihenzündung wesentlich ist. (Iron Coal Trades Rev. 156. 1365—68. 25/6. 1948. London.) LANGHANS. 8308

Brynjulf Ottar, Raketennmotoren auf der Grundlage flüssiger Treibstoffe. Bei Raketennmotoren wird statt fl. O_2 auch HNO_3 oder konz. H_2O_2 als O_2 -Lieferant verwendet, als Brennstoff wurde bei V 2 75%ig. A. benutzt, bei anderen Motoren Bzn.; Hydrazinhydrat + 57% Methanol + 13% W. + etwas $\text{KCu}(\text{CN})_2$ (C-Stoff); Anilin oder Dimethylanilin; Butyläther + 15% Anilin (Visol); 43% Triäthylamin + 57% m-Xylidin (Tonka). Ohne O-Zusatz wirkt Nitromethan („Einfachtreibstoff“). Techn. Einzelheiten über den Raketennmotor. (Tidsskr. Kjemii, Bergves. Metallurgi 8. 109—16. Sept. 1948.) R. K. MÜLLER. 8310

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., Sprengstoff für Sprengkapseln. Die Zers. von *Pb-Nitroaminoguanidin*, auch *DP-NAG* genannt, die bei längerem Lagern durch abgespaltenes NH_3 autokatalytisch erfolgt, wird durch Zusatz von 0,1—5% eines NH_3 u. W. bindenden Mittels verhindert, z. B. durch die wasserfreien Sulfate u. Nitrate von Cu, Ni u. Co. Bes. geeignet ist *wasserfreies* CuSO_4 . (Schwz. P. 249 380 vom 22/9. 1945, ausg. 1/4. 1948. A. Prior. 11/2. 1944.) KALIX. 8305

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, Detonationssichere Zündkomposition. Die Komposition enthält ein feinverteiltes Gemisch von KNO_3 , Bleimennige u. Si, z. B. im Verhältnis 40—20% KNO_3 , 40—50% Bleimennige u. 20—30% Si. Die Mischung besteht vorteilhaft aus durch Bindemittel, z. B. thermoplast. Art. zusammengehaltenen Körnchen. (Schwz. P. 248 483 vom 9/2. 1946, ausg. 16/2. 1948. E. Prior. 6/10. 1943.) HORN. 8309

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, Wasserdichte, nicht detonierende Zündschnur. Die gepulverten Oxydations- u. Reduktionsmittel [Si u. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, gegebenenfalls unter Zusatz von KNO_3 u./oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, bes. nicht weniger als 1,4 Teile Bleimennige auf 1 Teil KNO_3 u. Si im stöchiometr. Überschuß] werden zusammen oder nacheinander mit einem wasserunlös., thermoplast. Bindemittel (plastiziertem, polymerisiertem Methylmethacrylat, polymerisiertem Polyvinylacetal, Polystyrol, polymerisiertem Äthylen) zwischen 90 u. 125° verarbeitet. Die Mischung wird bei ca. 125° in einer Strangpresse um einen weichen Metalldraht (0,914—0,121 mm Cu) gepreßt. (Schwz. P. 251 397 vom 9/2. 1946, ausg. 1/9. 1948. E. Prior. 6/10. 1943.) STEIL. 8309

Aktiebolaget Siefert & Fornander, Kalmar, Schweden, Zündhölzchen. Der Zündkopf des Zündhölzchens besitzt eine Schutzhaut aus einem wachsartigen Stoff. Zur Herst. dieser Haut wird auf die Zündköpfe eine Lsg. eines wachsartigen Stoffes, z. B. Paraffin, in einem flüchtigen organ. Lösungsm., z. B. Petroleum, aufgetragen, worauf das Lösungsm. zum Verdampfen gebracht wird. (Schwz. P. 252 757 vom 1/10. 1946, ausg. 16/10. 1948.) HORN. 8315

Alfred Stettbacher, Spreng- und Schießstoffe. Atomzerfallselemente und ihre Entladungserscheinungen, Zürich: Rascher. 1948. (IX, 183 S.) Sfr. 17.—

XXI. Leder. Gerbstoffe.

G. Alexa und Const. Strub, Beitrag zur Kenntnis der rumänischen pflanzlichen Gerbstoffe. 1. Mitt. *Sumach*. Sumachblätter von *Rhus cotinus* aus Breazu (Distrikt Jassy) wurden von Anfang Mai bis Anfang Oktober monatlich geerntet u. die Gerbstoffgehh. bestimmt. Diese stiegen von 4,18% im Mai auf 15,75% im Oktober an. Der Sumach entspricht in seiner Qualität etwa bestimmten Varietäten von span. Sumach. — 2 Tabellen. (Bull. École polytechn. Jassy 3. 426—30. Jan./Juni 1948. Jassy, Labor. Chimie techn. organ. École Polytechn. u. Inst. National rech. techn.) O. ENGEL. 8336

G. Alexa und Const. Strub, Beitrag zur Kenntnis der rumänischen pflanzlichen Gerbstoffe. 2. Mitt. *Kermek*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Wurzeln von *Statice latifolia* u. von *Statice gmelini* enthalten einen Gerbstoff, der als *Kermek* bezeichnet wird. In der Gegend von Breazu (Distrikt Jassy) wurde von Mai bis Oktober Kermek gesammelt u. analysiert. Es wurden folgende Gerbstoffgehh. gefunden: Mai 8,28 (%), Juli 7,81, August 8,60, Sep-

Amber 7,21 u. Oktober 7,04. Die Nichtgerbstoffanteile sind stets etwas größer als die Gerbstoffanteile. (Bull. École polytechn. Jassy 3. 431—34. Jan./Juni 1948.)

O. ENGEL. 8336

Otto Gerngross und Cahit Öncü, Über türkische und griechische Valoneen. 1. Mitt. *Zusammenhang zwischen Sorte und Gerbstoffgehalt.* Vff. untersuchten 35 verschied. Muster des Bechers (Valonea) gewisser Eichen u. stellten 3 Bechertypen fest (Abb.). Die einzelnen Typen zeigten beträchtlichen Gerbstoff (I)-Unterschied (Type I am I-reichsten, ca. 33%). Die Handelsware ist Mischung der 3 Typen u. zeigt ziemlich einheitlichen I-Geh. (26,4 bis 29,3%). Zwischen Größe u. I-Geh. der Becher besteht kein Zusammenhang. Angabe zahlreicher Analysenwerte (Schüttelmethode). (Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara 1. 59 bis 88. 1948. Ankara, Univ., Inst. f. techn. Chemie u. Inst. f. landw. Technol.)

HERRMANN. 8336

A. Lambrette, Behandlung der Kunstleder. Appretur, Färbung. Die Herst. von Kunstledern auf Gewebebasis u. die dabei verwendeten Maschinen werden beschrieben. Für einseitig u. zweiseitig überzogene Gewebe werden Vorschriften für die Grundierung u. die Färbung der Gewebe gegeben. Eine größere Zahl von Farb-, Lack- u. Pigmentmischungen für den Deckstrich in den gebräuchlichen Farben wird mitgeteilt. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt (Tiba) 25. 47—52. Juli 1948.)

O. ENGEL. 8352

A. Küntzel und R. Bosse, Über die analytische Bewertung synthetischer Gerbstoffe. Bei synthet. Gerbstoffen hat die Gerbstoffanalyse zwei Schwierigkeiten, erstens führt der Trockenrückstand der unentgerbten u. der mit Hauptpulver entgerbten Lsg. zu keinem definierten Endpunkt, u. zweitens wird bei manchen synthet. Gerbstoffen die analysenstarke Lsg. nicht völlig entgerbt, so daß mit wesentlich geringeren Konz. gearbeitet wird, um völlig entgerbte Nichtgerbstofflsg. zu erzielen. Verss. mit Tanigan extra C (I) (Trockensubstanz 1,8 g/Liter) ergeben, daß die Nichtgerbstofflsg. mit längerer Trockendauer einen prozentual höheren Trockenverlust erleidet als das Gesamtlösliche. Wird die Analysenlsg. vorher neutralisiert, so wird nach 16- bis 20std. Trockendauer Konstanz erreicht. Der Geh. an Nichtgerbstoffen ist höher, die Anteilzahl etwas geringer. — Hinsichtlich der zweiten Schwierigkeit, daß die Nichtgerbstofflsg. mit Gelatinelsg. Fällungen bzw. Trübungen geben, wurden Analysen mit I bei stärkeren Konz. durchgeführt. Aus dem Verlauf des aufgestellten Kurvenbildes u. aus der Beschaffenheit des Hauptpulverkuchens schließen Vff., daß die positive Gelatine-Rk. nicht durch Gerbstoffe, sondern durch Halbgerbstoffe hervorgerufen wird. Die Halbgerbstoffe können im Gegensatz zum ursprünglichen I BlöBe nicht in Leder überführen. Vff. zeigen in weiteren Verss., bes. Dialysierverss., daß die gelatinefällenden Bestandteile zu großteilig sind, um von Hauptpulver oder BlöBe in größerem Maße gebunden zu werden, d. h. überkondensiert sind. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt Heft 1. 59—67. 1947.)

GIERTH. 8364

A. Küntzel und R. Bosse, Weitere Untersuchungen über die analytische Bewertung synthetischer Gerbmittel. (Vgl. vorst. Ref.) Durch weitere Unterss. erhärten Vff. ihre Hypothese, daß im Tanigan extra C (I) überkondensierte, nicht gerbende, aber Gelatinelsg. fällende Bestandteile enthalten sind, die als Halbgerbstoffe bezeichnet wurden. U. a. analysierten sie I bei verschied. Konz. auch nach der Schüttelmethode. Weiter wurden noch andere Gerbstofftypen, wie Ligninextrakt Hansa D, Tanigan extra B u. der bereits früher herangezogene Kastanienholzextrakt analysiert u. Kurvenbilder der bei verschied. Konz. ermittelten Anteilzahlen aufgestellt, die Kurven ausgewertet u. die Hauptpulverkuchen beurteilt. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt Heft 2. 18—30. 1948.)

GIERTH. 8364

Christopher Herbert Gibson, Argentinien, Konservierung von Häuten und Rauchwaren vor der Gerbung. Die Konservierung besteht aus einer eigentlich konservierenden u. einer vorgerbenden Behandlung. Jene erfolgt hauptsächlich mit NaOH, NaHSO₃ u. Marseiller Seife, diese mit üblichen Mitteln in Ggw. von 2—4% NaOH. Spezielle Vorschriften für frische, gesalzene bzw. getrocknete Ware. (F. P. 939 881 vom 22/1. 1947, ausg. 26/11. 1948.)

DONLE. 8335

J. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Gerbstoffen. Man kondensiert Gemische von Dioxidiarylsulfonen u. Dioxidiarylsulfonsulfonsäuren in saurem Medium mit Harnstoff (I) u. Formaldehyd (II) oder ihren Kondensationsprodukten. Gemische aus sulfonierten u. nicht sulfonierten Dioxidiarylsulfonen können durch einfaches Mischen der Bestandteile oder durch partielle Sulfonierung von Dioxidiarylsulfonen, die reine Verb. oder Isomeren- bzw. Homologengemische sein können, mit H₂SO₄, ClSO₃H usw. erhalten werden. Der sulfonierte Anteil soll ziemlich groß sein, damit bei der Umsetzung mit I u. II Prodd. entstehen, die in schwach saurem Medium lösl. sind. I läßt sich teilweise durch reines oder techn., durch längeres Erhitzen von I auf 150° sich bildendes Biuret ersetzen. — Die günstigsten Kondensationstemp. liegen zwischen 45 u. 60°. Zum Schluß

wird neutralisiert u. mit organ. Säuren, wie Essig-, Oxal-, Ameisensäure (III) schwach angesäuert. Eine Klärung der Prodd. mit Zn-Staub, Al, Na-Hydrosulfit, Tierkohle, Oxalsäure usw. ist vorteilhaft. — Z. B. erhitzt man 100 (Teile) 4,4'-Dioxydiphenylsulfon mit 40 Monohydrat 4 Std. auf 145—150°, verd. die Schmelze nach dem Abkühlen mit W., löst 18 I, läßt bei 45—60° 60 II (30%ig) zutropfen, hält 20 Std. bei dieser Temp., neutralisiert, säuert mit III schwach an. — Weitere Beispiele, auch für die Sulfonierung u. Kondensation eines aus Rohkresol erhältlichen Sulfons. (F. P. 940 597 vom 14/8. 1945, ausg. 16/12. 1948. Schwz. Prior. 28/4. 1944.) DONLE. 8337

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Neue synthetische Gerbstoffe* (I) erhält man durch saure oder alkal. Kondensation von 4-Oxydiphenylsulfonsäure-(4') (II) oder 2-Oxydiphenylsulfonsäure-(5) u. 4,4'-1-oxydiphenylsulfon (III), 4-Oxydiphenyl-2'-oxydiphenylsulfon-(5') oder Bis-(2-oxydiphenyl)-sulfon-(5,5') mit CH₂O. — Es werden z. B. 100 (Gewichtsteile) 4-Oxydiphenyl mit 125 H₂SO₃-Monohydrat 2 Std. auf 105—110° erhitzt, II mit W. verd., mit 125 III u. 70 CH₂O (30%ig) versetzt, 45 Min. auf 95—100° erhitzt, mit NH₃ neutralisiert u. das Endprod. mit Essigsäure gefällt; oder man gibt zur II-Schmelze eine aus III u. CH₂O hergestellte Methyloverb. (IV) u. 27 CH₂O (30%ig) u. erhitzt 1 Std. wie oben. (IV wird durch Lösen von 100 II in 80 W. u. 105 NaOH (30%ig), Zugabe von 45 CH₂O (30%ig), 24std. Erwärmen auf 50—55°, Ausfällen des harzigen Prod. mit HCl u. Waschen mit W. erhalten.) — Weitere Beispiele. — I liefern sehr volle u. weiche Leder mit guter Lichtechtheit. (Schwz. PP. 252 303—252 305 vom 3/8. 1945, ausg. 1/10. 1948. Zusätze zu Schwz. P. 246 989.) MÜLLER-MEININGEN. 8337

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Établissements Kuhlmann, Paris, Frankreich, *Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. Man kondensiert z. B. *p*-Phenylphenol, 4,4'-Dioxydiphenylmethan oder 4,4'-Dioxydiphenylsulfon mit CH₂O in alkal. Medium u. unterwirft dann das Prod. einer weiteren Kondensation mit NaHSO₃ unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen einer starken Säure, z. B. H₂SO₄. Die Rk. ist beendet, wenn das Kondensationsprod. sich in W. mit p_H = 1,5 bis 2,8 löst. *Gerbende Wirkung*. (Schwz. P. 249 873 vom 27/8. 1945, ausg. 1/5. 1948. F. Prior. 25/11. 1938.) BRÖSAMLE. 8337

Bury Felt Mfg. Co. Ltd. und Sam Platt, Bury, Lancaster, England, *Herstellung von Kunstleder oder Kunsthäuten*, wobei ein biegsamer Film fest mit einer zusammenschumpfbaren Unterlage aus Fasermaterial verbunden wird, dergestalt, daß das Fasermaterial, z. B. Wollfilz, geschrumpft wird, nachdem der Film aufgebracht ist, derart, daß der Film runzelig wird u. ein körniges Aussehen ähnlich demjenigen von Naturleder oder -haut erhält. Es kann auch vorgeschumpftes Material als Unterlage verwendet werden. Das Schrumpfen wird durch einen „Walkprozeß“ oder durch „Ausnässen“ erreicht. Durch Regulierung der Schrumpfung kann die Körnung verändert werden. Verwendung als Lederersatz für dekorative oder industrielle Zwecke. (Schwz. P. 250 906 vom 3/1. 1945, ausg. 16/7. 1948. E. Priorr. 8/1. u. 19/6. 1944.) V. SCHILLER. 8353

XXIV. Photographie.

H. Sauvenier, *Die Wirkung großer Lichtmengen auf „H“-Emulsionen*. Vf. untersucht reine AgBr-Emulsionen mit großer Solarisationsneigung (Darst. nach C. 1950. I. 1807) auf ihr Verh. gegenüber Nachbelichtungen mit rotem Licht bzw. Licht unter Ausschluß von Rot. Die Emulsionen werden, wie folgt, vorbehandelt: man belichtet so intensiv (100 Sek. lang mit einer Hg-Dampf-Lampe von 500 Watt in einer Entfernung von 100 cm), daß die Schwärzungskurve bis in das Gebiet der 2. Umkehrung reicht, dann wird das latente Oberflächenbild durch 2 Min. langes Baden in einer Lsg. von 2,3 g K₂Cr₂O₇ (I), 0,9 g H₂SO₄ u. 1000 cem W. zerstört u. in dest. W. gewaschen. Eine so vorbehandelte Emulsion, nach DEBOT (C. 1942. I. 2225) als „H“-Emulsion bezeichnet, wird einer Nachbelichtung mit rotem Licht unterworfen (Wolframlampe von 100 W, Wrattenfilter 87, Belichtungszeiten von 1/100 Sek. bis 2 Std. 47 Min.). Nach Entw. mit einem Oberflächenentwickler, z. B. Glycin, zeigt die Schwärzungskurve der „H“-Emulsion keine Solarisation. Die Wrkg. des roten Lichtes auf das latente Bild infolge des HERSCHEL-Effektes ist eine doppelte: das interne, latente Bild wird in ein Oberflächenbild umgebildet, u. dieses so verteilt, daß seine D. verringert wird. Wird die „H“-Emulsion einer sehr intensiven Lichtquelle ausgesetzt, die keine roten Strahlen enthält, z. B. dem Licht einer Hg-Dampf-Lampe, so zeigt sich nach Entw. in Glycin eine Solarisation, wenn auch mit einer wesentlich geringeren maximalen D. als bei einer nicht mit I vorbehandelten Emulsion. Das I hat bei der „H“-Emulsion die aktivsten Empfindlichkeitszentren eliminiert, die sich im latenten Oberflächenbild befinden. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 17. 34—38. Febr. 1948. Lüttich, Univ., Labor. de Physique générale.) W. GÜNTHER. 8604