

Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 6

Ergänzungsband 2

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

George W. Watt, *Die Bezeichnung spezieller Isotope in den Namen und Formeln anorganischer Verbindungen*. Vorschläge des Verfassers. Die Massenzahl wird als Index oben rechts geschrieben. Zahlreiche Beispiele. (Science [New York] 108, 740—42. 31/12. 1948. Austin, Texas, Univ. of Texas.) B. REUTER. 10

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

Jean G. Valatin, *Der zweifache Aspekt der Maxwell'schen Gleichungen in der Quantentheorie der Strahlung*. Vf. zieht einige theoret. Folgerungen aus der Annahme, daß die MAXWELLSchen Gleichungen in Operatorenform geschrieben die Wellengleichung für den Zustand eines Photons darstellen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 177—79. 19/7. 1948.) KIRSCHSTEIN. 80

Ss. N. Wernow und A. N. Tscharachtschjan, *Untersuchung von Teilchenschauern, die in Blei durch Höhenstrahlen in der Stratosphäre gebildet werden, mit Hilfe eines Hodoskops*. Gerät aus 12 Zählrohren u. einem Pb-Plättchen zur Erzeugung durchdringender Höhenstrahlenschauer. Vff. ließen das Gerät mit Ballonsonden in Höhen bis 22 km aufsteigen u. erzielten damit befriedigende Meßergebnisse. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62, 319—21. 21/9. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 85

Karl-Heinz Höcker, *Zur Frage der Entstehung der Luftschauer*. Für die Abhängigkeit der Häufigkeit der ausgedehnten Luftschauer von der durchsetzten Materiemenge wird eine theoret. Begründung gegeben. Danach deutet der Intensitätsverlauf auf zwei verschied. Entstehungsweisen der Luftschauer hin. Der steile Intensitätsabfall für Schichtdicken von 1000—1700 g/cm² wird auf Luftschauer zurückgeführt, die entweder durch prim. Elektronen oder durch von prim. Protonen erzeugte Elektronen ausgelöst werden. Der flache Intensitätsverlauf bis 8000 g/cm² Schichtdicke ist auf Luftschauer zurückzuführen, die durch Stoß oder durch von Bremsstrahlung energiereicher Mesonen (ca. 10¹¹ eV) ausgelösten Elektronen erzeugt werden. (Z. Naturforsch. 3a, 182—84. März 1948. Hechingen, KW-Inst. für Physik.) W. SCHÄFER. 85

Josef Brandmüller, *Bemerkung zum gyromagnetischen Verhältnis von astronomischen Körpern und Elementarteilchen im Anschluß an Blackett*. Im Verhältnis des magnet. zum mechan. Moment von Mesonen tritt ein Zahlenfaktor auf, der mit der SOMMERFELD'schen Feinstrukturkonstanten u. dem Weltalter in Zusammenhang gebracht wird. Danach ist die Mesonenmasse (≈ 200 m_e) eine fast zwanglos plausible gemachte Größe. (Z. Naturforsch. 3a, 260—63. Mai 1948. München, Univ., Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 90

P. V. C. Hough, *Paarerzeugung bei kleinen Energien*. Da die numer. Auswertung der exakten BETHE-HEITLER-Formel für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Paarerzeugung zeitraubend ist, wird eine einfachere Formel für niedrige Energien vorgeschlagen. Abweichungen von der exakten Formel < 2%. (Physic. Rev. [2] 73, 266—67. 1/2. 1948. Ithaca, New York; Cornell Univ., Lab. of nucl. studies.) RÜDIGER. 90

Leonard Eyges, *Vielfachstreuung mit Energieverlust*. Vf. zeigt bei der elast. Mehrfachstreuung geladener Teilchen in einer Materieschicht, daß der Energieverlust durch Stoßionisation in guter Näherung in Rechnung gestellt werden kann u. daß dies zu einer einfachen Verallgemeinerung der FERMISchen Verteilungsfunktion führt. (Physic. Rev. [2] 74, 1534—35. 15/11. 1948. Birmingham, Univ.) WEISS. 90

C. S. Wang und D. L. Falkoff, *Über die Emission der kontinuierlichen γ -Strahlung beim β -Zerfall*. Die Ausdehnung der Störungsrechnung auf verschied. Arten der β -Wechselwirkung u. verschied. Ordnungen der verbotenen Übergänge unter Zugrundelegung der FERMISchen Energieverteilung u. Berücksichtigung der elektromagnet. Kopplung im Strahlungsfeld zeigt, daß die Theorie von KNIPP u. UHLENBECK zum gleichen Resultat führt wie die von BLOCH. Das γ -Spektr. hat prakt. die gleiche Gestalt u. das Verhältnis der totalen γ -Intensität zur β -Energie ist gleich für erlaubte u. verbotene Übergänge. (Physic. Rev. [2] 73, 1220. 15/5. 1948. Univ. of Michigan.) STAGE. 90

Erich Hückel, *Zur Theorie der Streuung langsamer Neutronen an freien Protonen*. Mit dem Ansatz $V = -A \cdot e^{-r/a}$ für das Potential der Kräfte für die S-Zustände gelangt

Vf. zu einer Formel für den Streuquerschnitt freier Protonen, die für Neutronenenergien zwischen 0,035 u. 2 MeV gute Übereinstimmung mit den neuesten experimentellen Daten ergibt. (Z. Naturforsch. 3a. 134—42. März. Berichtigung dazu 308—09. Mai 1948. Marburg, Univ., Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 90

W. Bothe, *Die strenge Berechnung von Neutronen-Bremslängen*. Die Berücksichtigung der Tatsache, daß Richtungsänderung u. Energieverlust beim Streuprozeß nicht unabhängig voneinander sind, führt zu komplizierten Ausdrücken für die Bremslänge. Für die Bremslänge in H_2 wird ein strenger, einfacher Ausdruck abgeleitet. (Ann. Physik [6] 3. 52—61. 1948. Heidelberg, Univ., Physikal. Inst. u. KWJ für med. Forschung, Inst. für Physik.) KIRSCHSTEIN. 90

Peter Jensen, *Zur Abspaltung von Protonen aus Atomkernen durch Gammastrahlen*. Hinweis auf eine weitere Deutungsmöglichkeit für die Ergebnisse von HIRZEL u. WÄFFLER (Helv. physica Acta 20 [1947.] 373) über Kernphotoeffekte mit Protonenemission. (Naturwissenschaften 35. 190. 1948 [ausg. Dez.]. Freiburg i. Br., Univ., Physikal. Inst.) GEHLEN-KELLER. 90

M. Goldhaber, *Bemerkung über die Spins von Kernen der Massenzahl Zehn*. Vf. diskutiert die Annahme, daß ^{10}Be einen Spin von $J = 3$ hat. (Physic. Rev. [2] 74. 1194. 1/11. 1948. Upton, Long Island, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) GGTTFRIED. 95

H. E. Rahbek, *Methoden zur Bestimmung von magnetischen Kernmomenten (I. I. Rabis und O. Stern's Nobelpreisarbeiten)*. Allg. Übersicht, bes. über die Arbeiten von STERN u. RABI. (Fysisk Tidsskr. 46. 14—29. 1948.) V. HARLEM. 95

J. S. Smart, *Über die Bildung von geschirmten Isobaren durch den Kernphotoeffekt*. Zur Bldg. der Elemente wird auf die Theorie der Neutronenbindung von GAMOW u. ALPHER hingewiesen u. bemerkt, daß ein Haupteinwand gegen sie darin besteht, daß die Existenz von Isobaren nicht vorausgesagt wird. Es wird vermutet, daß das durch β -Zerfall nicht zu erzielende zweite oder „geschirmte“ Isobare als ein Ergebnis der Photoemission der Neutronen entsteht. Mit Hilfe der (γ, n) -Rk. wurde bei vielen Proben das Auftreten dieser Isobaren untersucht. Das Abspalten von Neutronen aus dem Kern ist bei Kernen mit ungeraden Neutronenzahlen 40mal leichter als bei geradzahigen. Durch den Photoeffekt werden keine unbeständigen „geschirmten“ Elemente erzeugt. Es wird eine Formel angegeben für die Photonenzahl je Volumeneinheit, deren Energie für den Ausstoß eines Neutrons ausreicht. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der Neutronenbindungstheorie. (Physic. Rev. (2) 74. 1882. 15/12. 1948. Univ. of Minnesota, Minneapolis.) A. KUNZE. 100

W. F. Hornyak, C. B. Dougherty und T. Lauritsen, *Die β -Zerfallsspektren von ^{12}B und ^6Li* . (Vgl. C. 1950. I. 1442.) Um festzustellen, in welchem Zustand sich der Restkern befindet, wurden die β -Zerfallsspektren von ^{12}B u. ^6Li mit einem Magnetlinsenspektrometer im Gebiet von 500 keV bis weit über ihre Endpunktenenergien hinaus untersucht. Als Endpunktenenergie wird für ^{12}B $13,43 \pm 0,06$ MeV gefunden. (Physic. Rev. [2] 74. 1727—28. 1/12. 1948. Pasadena, Calif., Calif. Inst. of Technol., Kellogg. Radiation Lab.) O. ECKERT. 103

J. V. Jelley und E. B. Paul, *Eine elektrische Methode der Bestimmung kurzperiodischer Aktivitäten und ihre Anwendung bei der Ermittlung der Halbwertszeit von ^{12}B* . Um eine kurzzeitige Aktivierung zu erreichen, wird der d-Strahl durch einen Kondensator über ein Relais kurzzeitig u. period. abgelenkt u. während der Ablenkung die Aktivität gemessen. Eine nach dieser Meth. durchgeführte Best. der Halbwertszeit von ^{12}B liefert 27 ± 2 mSek. Die Rkk. sind $^{15}\text{N}(n, \alpha)^{12}\text{B}$, $^{12}\text{C}(n, p)^{12}\text{B}$ u. $^{11}\text{B}(d, p)^{12}\text{B}$. (Proc. Cambridge philos. Soc. 44. 133—39. Jan. 1948. Cambridge, Univ., St. John's Coll. and Selwyn Coll.) O. ECKERT. 103

G. C. Baldwin und G. S. Klaiber, *Röntgenstrahlausebeutekurven für γ , n-Reaktionen*. Die Rkk. $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ u. $^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$ werden mit Röntgenstrahlen bis zu 100 MeV untersucht u. die induzierte Radioaktivität gegen die Röntgenstrahlintensität aufgetragen. Beide Ausbeutekurven zeigen bei einer bestimmten Energie einen steilen Anstieg der Ausbeute bis zu einem Maximum, um dann mit zunehmender Röntgenstrahlenergie langsam abzunehmen. Die Ausbeutekurven werden analysiert. Der Reaktionsquerschnitt zeigt bei ^{62}Cu ein Maximum bei 22 MeV u. bei ^{11}C ein Maximum bei 30 MeV. (Physic. Rev. [2] 73. 1156—63. 1266. 15/5. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) O. ECKERT. 103

A. C. Helmholz und J. M. Peterson, *Anregung von ^{24}Na und ^{22}Na durch Deuteronen- und α -Beschuß von Al*. Al wurde mit 190 MeV-Deuteronen u. 380 MeV α -Teilchen beschossen u. nach Abklingen der kurzlebigen Aktivitäten wird die 14,8-Stundenaktivität des ^{24}Na u. eine langlebige Komponente von ^{22}Na gefunden. Die Ausbeute von ^{24}Na u. ^{22}Na wird als Funktion der Energie der beschießenden Teilchen bestimmt, u. die Ausbeutekurven werden beschrieben. (Physic. Rev. [2] 73. 541. 1/3. 1948. Univ. of California.) O. ECKERT. 103

Hugh Bradner und J. D. Gow, *Halbwertszeiten von Aluminium 25 und Aluminium 26*. ^{21}Mg , ^{25}Mg u. ^{26}Mg wurde als MgO mit Protonen bestrahlt. ^{21}Mg ergibt eine Aktivität von

20 Sek. Halbwertszeit aus $^{24}\text{Mg}(p, \alpha)^{21}\text{Na}$; ^{25}Mg eine Aktivität von 7,3 Sek. Halbwertszeit aus $^{25}\text{Mg}(p, n)^{25}\text{Al}$; ^{26}Mg eine Aktivität von 6,3 Sek. Halbwertszeit, die ^{26}Al zugeschrieben wird. Es erscheint daher als wahrscheinlich, daß die normalerweise ^{26}Al zugeschriebene Halbwertszeit von 7 Sek. eine Mischung zweier Aktivitäten ist. (Physic. Rev. [2] 74. 1559. 15/11. 1948. Univ. of California.)

D. R. Miller, R. C. Thompson und B. B. Cunningham, Beim Beschuß von Cu mit Deuteronen und Heliumionen hoher Energie entstandene Produkte. Natürliches Cu wurde mit 190 MeV Deuteronen u. 380 MeV He-Ionen längere Zeit beschossen. Die entstandenen Elemente wurden chem. abgetrennt u. ihre Halbwertszeit mit Zählrohren gemessen. Die Ladungsbest. wurde mit Magnetfeld u. die Energiebest. mit Absorbieren durchgeführt. Eine Tabelle bringt für 21 aufgefundene radioakt. Isotope (^{62}Zn , ^{63}Zn , ^{69}Cu , ^{61}Cu , ^{62}Cu , ^{64}Cu , ^{57}Ni , ^{63}Ni , ^{54}Co , ^{61}Co , ^{52}Fe , ^{53}Fe , ^{59}Fe , ^{51}Mn , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{49}Cr , ^{51}Cr , ^{48}V , ^{38}Cl , ^{32}P) Angaben über Strahlung, Halbwertszeit, Ausbeute u. Entstehung. (Physic. Rev. [2] 74. 347—48. 1/8. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. u. Radiation Labor.)

STEIL. 103
E. REUBER. 103

H. H. Hopkins jr. und B. B. Cunningham, Kernreaktionen von Arsen mit 190 MeV-Deuteronen. Reines ^{75}As , mit 190 MeV-Deuteronen beschossen, führt zu Kernrk., bei welchen einige der neuen Kerne um die Massenzahl 20 leichter als der Ausgangskern sind. Die Reaktionsprodd. werden chem. identifiziert, die Halbwertszeiten, der Reaktionsmechanismus u. die Ausbeuten bestimmt u. tabellar. wiedergegeben. Es wird darauf hingewiesen, daß über 80% der Rkk. Isotope in der Umgebung 8 ME um ^{75}As ergeben. Diese Rkk. benötigen nur eine Anregungsenergie von 75 MeV, so daß also die Deuteronen ihre Energie nur zu einem Bruchteil abgeben. (Physic. Rev. [2] 73. 1406—07. 1/6. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem. and Radiation Labor.)

O. ECKERT. 103

P. C. Capron, Die Kernisomerie von Radiobrom 80 und seine Einfangniveaus. Die beiden ^{80}Br -Isomere von 17,4 Min. u. 4,4 Std. werden nicht durch ein einfaches Niveau im Zwischenkern gebildet. Aus der Tatsache, keine Differenz bei den Energien der Resonanzneutronen zu finden, geht nicht hervor, daß das Resonanzniveau einfach ist. Die verschied. Typen der Br- u. Rb-Isomere erzeugenden Kernrk. zeigen, daß das Verhältnis der Aktivitäten vom Grundzustand zum metastabilen Zustand in dem Maße abnimmt, als die Teilchenenergie zunimmt. (Acad. roy. Belgique, Cl. Sci., Mém., Collect. 8^o 21. 7. Nr. 1574. 1—36. 1948. Löwen, Univ., Inst. de Phys., Labor. de phys. nucl. et molec.)

GERHARD SCHMIDT. 103

Francis Suzor, Bremsvermögen verschiedener Stoffe für ein Spaltprodukt des Urans. Nach einer Meth. von JOLIOU (C. R. 218. [1944.] 488) wurde die maximale Reichweite des aus einer U-Schicht abgespaltenen ^{97}Zr (17 Std.) in verschied. Folien (Al, Au, Ag, Messing 85 u. Celluloseacetat) bestimmt. Das auf Al bezogene Massenbremsvermögen ist in guter Übereinstimmung mit den gleichzeitig an 4,66 MeV α -Strahlen durchgeführten Reichweitenmessungen sowie den von SEGRÉ u. WIEGAND (C. 1946. I. 704) für ein Gemisch der Spaltprodukte gefundenen Werten bis auf die Celluloseacetatfolie. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 795—96. 8/3. 1948.)

WALTER SCHULZE. 103

L. R. Shepherd, β -Spektren der bei der Bestrahlung von Cer mit langsamen Neutronen gebildeten aktiven Isotopen. Vf. untersucht mit einem Dünnlinsenspektrometer das β -Spektr. der Aktivitäten, die bei der Bestrahlung von ca. 5 mg/cm² reinem Ce-Oxyd auf Al-Folie mit langsamen Meilernerneutronen entstehen. Entsprechend den K- u. L-Konversionselektronen eines $0,141 \pm 0,001$ MeV-Überganges werden 2 Elektronengruppen mit Maxima bei $0,653 m_0c$ u. $0,77 m_0c$ erhalten. Dieser Übergang ist zu 20% konvertiert u. wird dem Übergang in ^{141}Pr zugeschrieben. Die Auswertung des nach dem Abklingen des ^{143}Ce erhaltenen KURIE-Diagramms liefert 3 Teilspektren mit E_{max} -Werten von $0,93 \pm 0,02$ MeV (I), $0,56 \pm 0,01$ MeV (II) u. $0,41 \pm 0,01$ MeV (III). (I) mit einem $T_{1/2} = 15 \pm 2$ Tagen kann dem ^{143}Pr zugeordnet werden, (II) u. (III) mit $T_{1/2} = 32 \pm 2$ Tagen entsprechen dem ^{141}Ce . Ein Zerfallsschema des ^{141}Ce wird aufgestellt. (Research 1. 671—72. Nov. 1948. Cambridge, Univ. Cavendish Labor.)

WEIGEL. 103

Fu-Chum Yu und J. D. Kurbatov, Der Zerfall von Isomeren des ^{133}Ba . Durch Aktivierung von Ba mit langsamen Neutronen wird ein Ba-Isotop mit einer Halbwertszeit von über 20 Jahren erhalten. Es emittiert 310 keV γ -Strahlung, Umwandlungselektronen u. Röntgenstrahlung. Durch Aktivierung von Cs mit Deuteronen wird Strahlung aus zwei isomeren Kernen von ^{133}Ba emittiert. Die genet. Beziehungen zwischen den beiden Isomeren werden festgestellt u. das Zerfallsschema angegeben. (Physic. Rev. [2.] 73. 1268. 15/5. 1948. Ohio State Univ.)

O. ECKERT. 103

R. D. Hill, Elektronen der inneren Umwandlung des 47 Stunden- ^{153}Sm . Mit einem β -Strahlspektrographen wird das Elektronenspektr. der aus dem 47 Std.- ^{153}Sm emittierten, durch innere Umwandlung erzeugten Elektronen untersucht. Bis zu einer Energie

von 300 keV werden 14 Linien gefunden, von denen 9 der inneren Umwandlung zweier γ -Strahlen von 103 u. 69,5 keV zugeschrieben werden können, während, bis auf 2 schwache ungeklärte Linien, die übrigen von AUGER-Elektronen aus ^{153}Eu herrühren. (Physic. Rev. [2] 74. 78–79. 1/7. 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Dep. of Physic.)

O. ECKERT. 103

D. E. Bunyan, A. Lundby, A. H. Ward und D. Walker, *Die Verwendung der Methode der verzögerten Koinzidenzen bei der Untersuchung der Radioaktivität und die Anwendung auf die Isomerie in ^{181}Ta* . Durch Beobachtung der verzögerten Koinzidenzen wurde der metastabile 22 $\mu\text{Sek.}$ -Zustand des ^{181}Ta , der beim Zerfall des ^{181}Hf entsteht, untersucht. Es wird gezeigt, daß der isomere Übergang in 2 aufeinanderfolgenden Schritten von 0,2 u. 0,5 MeV stattfindet. Die Halbwertszeit des metastabilen Zustandes wird zu $20,1 \pm 0,7 \mu\text{Sek.}$ bestimmt. (Proc. phys. Soc. 61. 300–06. 1/10. 1948. Birmingham, Univ., Physics Dep.)

O. ECKERT. 103

George Antonoff, *Über die Stellung von Uran Y in der radioaktiven Reihe*. (Physic. Rev. [2] 68. 288. 1/15. 12. 1945. Fordham Univ.)

KIRSCHSTEIN. 103

Yngve Axner, *Herstellung und Anwendung von Isotopen*. Übersicht. (Tekn. Tidskr. 78. 501–06. 14/8. 1948. Stockholm.)

GERHARD SCHMIDT 105

H. Kallmann, *Neutronenradiographie*. Übersicht über die Arbeiten des Vf. u. E. Kuhn über Neutronenradiographie. Veröffentlichung der ersten Aufnahmen mittels Neutronenradiographie (1938). (Research 1. 254–60. März 1948.)

GEHLEN-KELLER. 105

Gerhard Dickel, *Inaktive Isotope, ihre Trennung und Anwendung*. Zusammenfassender Bericht über die seit 1939 erschienenen deutschen Arbeiten auf dem Gebiet des Nachweises von Isotopen u. der verschied. Trennungverfahren. Bes. wird auf die Ergebnisse des Vf. über die Isotopentrennung u. die Anreicherung im Trennrohrverf. eingegangen. Anschließend ein Sammelref. über Unters. verschied. Autoren über die Anwendung inakt. Isotope als Indicatoren, wobei auf die Bestimmungen der Austauschgeschwindigkeiten zwischen H- u. D-Ionen eingegangen wird. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939 bis 1946 30. 7–17. Sept. 1948. München, Univ., Phys.-chem. Inst.)

GERHARD SCHMIDT. 105

Jean Daudin, *Vermehrung schneller Teilchen im Gas der Wilson-Kammer*. Vf. beschreibt eigene, 1943 veröffentlichte Aufnahmen von Kernstrahlenbündeln mit den gleichen charakterist. Eigg. bzgl. der Verästelungen u. Knicke wie die von BLACKETT u. ROCHESTER zeigten, also die Bahnsuren sicherlich sehr energiereicher Teilchen, so daß Vf. eine Beziehung zu Mesoneneffekten vermutet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 484–86. 9/2. 1948.)

LÜDERITZ. 112

S. K. Allison und L. del Rosario, *Verwendung eines Elektronenervielfachers zur Zählung von α -Teilchen*. Mit einem Elektronenervielfacher werden in Luft abgebremste P- α -Teilchen in einem Energieintervall von 0,4–1,6 MeV gezählt. Bei geringem Nulleffekt können durch geeignete Unterdrückung kleiner Spannungspulse α -Teilchen in Ggw. von β -Teilchen gezählt werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1224. 15/5. 1948. Univ. of Chicago.)

STAGE. 112

S. K. Haynes und H. C. Thomas, *Die Verwendung der Auger-Elektronen bei Koinzidenzversuchen*. Kurze Beschreibung einer Versuchsanordnung für die Messung von RÖNTGEN-Strahlen u. AUGER-Elektronen. Durch Einbringen einer dünnen Quelle in eine Niederdruckkammer mit zwei fensterlosen Zählern können Koinzidenzvers. durchgeführt werden. Infolge der Unterschiede in der Absorbierbarkeit von AUGER-Elektronen, RÖNTGEN-Strahlen, Umwandlungselektronen u. γ -Strahlen können die Wrkgg. jeder Strahlenart durch Absorptionsvers. getrennt bestimmt u. die Umwandlungskoeff. für die γ -Strahlübergänge berechnet werden. (Physic. Rev. [2] 74. 128. 1/7. 1948. Vanderbilt Univ.)

LIERMANN. 112

O. J. Russell, *Moderne Geiger-Müller-Röhre*. Die Wirkungsweise der GEIGER-MÜLLER-Zähler wird kurz besprochen u. dabei die Bedeutung des „Plateau“ erörtert. Die Anwendung der Röhren zur Unters. des auf das Isotop ^{40}K , u. einige neuzeitliche G.-M.-Zähler werden besprochen. (Electronic Engng. 20. 70–73. März 1948.)

SCHRAMM. 112

S. Rowlands, *Methoden zur Messung sehr langer und kurzer Halbwertszeiten*. Zusammenfassender Bericht. (Nucleonics 3. Nr. 3. 2–13. Sept. 1948. London, St. Mary's Hospital Medical School.)

GERHARD SCHMIDT. 112

J. Ambrosen, *Neue photographische Emulsionen für Kernphysik*. Übersicht. (Fysisk Tidskr. 46. 2–13. 1948.)

V. HARLEN. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

A. Unsöld, *Kernphysik und Kosmologie*. (Z. Astrophysik 24. 278—305. 1948. Kiel, Univ.) GERHARD SCHMIDT. 113

P. ten Bruggencate und H. von Klüber, *Physik der Sonne*. Zusammenfassende Übersicht der Forschungsergebnisse in Deutschland während des Krieges. Im einzelnen werden behandelt: Photosphäre, Linienspektr. der Sonne, Sonnenflecken u. -fackeln, Chromosphäre, Protuberanzen, Korona, magnet. Felder auf der Sonne. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 20. 181—228. Sept. 1948. Göttingen u. Potsdam.) KLEVER. 113

J. H. Meek, *Dreifache Aufspaltung der ionosphärischen Strahlen*. Es werden die experimentellen Daten der z-Schicht der Ionosphäre gegeben, die für den Bereich zwischen 2 u. 6 MHz von der E-Schicht beginnend, bis zum Bereich der F₂-Schicht beobachtet wurde. (Nature [London] 161. 597. 17/4. 1948. Defense Res. Board, Radio Propag. Labor.) W. SCHÄFER. 113

A. Unsöld, *Was kann man aus einer gegebenen Wachstumskurve schließen?* Vf. untersucht die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeff. innerhalb einer Spektrallinie oder einer unaufgelösten Liniengruppe von der beobachteten Wachstumskurve. Dabei wird vorausgesetzt, daß diese Wellenlängenabhängigkeit in dem absorbierenden Medium überall dieselbe ist. Es zeigt sich, daß die Wachstumskurve allein bestimmt ist durch die Gesamtbreite der Wellenlängenbereiche, in denen der Absorptionskoeff. größer als ein jeweils vorgegebener Wert ist u. umgekehrt. Die Anwendung auf unaufgelöste Bandenspektren wird skizziert. (Z. Astrophysik 24. 384—88. 1948. Kiel, Univ.) GERHARD SCHMIDT. 114

Peter Brix und Hans Kopfermann, *Zur Isotopieverschiebung in den Spektren von Samarium und Neodym*. Vff. untersuchen die Hyperfeinstruktur im Spektr. von Sm, um die durch die Komponenten der ungeraden Isotope Sm 147 u. Sm 149 stark verschmierten Strukturen zu analysieren u. dadurch die relativen Isotopieverschiebungen zwischen den geraden Isotopen möglichst genau festzustellen. Aus den Sm I-Linien $\lambda = 5252; 5321; 5979; 6589; 6672 \text{ \AA}$ erhalten Vff. Mittelwerte für die relativen Isotopenlagen in den Linien u. damit in den Termen des Sm. Für die 4 von KLINKENBERG photometr. untersuchten Nd I-Linien sind die relativen Isotopenlagen festgestellt worden. Innerhalb der Fehlergrenzen u. soweit vergleichbare Isotope bei Nd u. Sm vorhanden sind, ergibt sich aus den beobachteten Isotopenlagen, daß beim Nd u. Sm die relativen Abstände der Isotopieverschiebung quantitativ übereinstimmen, wenn man auf gleiche Neutronenzahlen bezieht. (Naturwissenschaften 35. 189. 1948. [ausg. Dez.] Göttingen, Univ., II. Physikal.-Inst.) GERHARD SCHMIDT. 118

Robert B. King, *Relative gf-Werte für Linien des Ni I*. Von 134 Absorptionslinien aus 37 Multipletts zwischen 3012 u. 3912 Å von Ni I werden die relativen gf-Werte bestimmt u. in Tabellenform mitgeteilt u. mit unveröffentlichten Messungen des Bogenspektr. von VAN DRIEL verglichen. (Astrophysic. J. 108. 87—91. Juli 1948. Mt. Wilson Observ.) MECKE. 118

Hans Kopfermann und Dietrich Meyer, *Zur Hyperfeinstruktur des WI-Spektrums*. Vff. untersuchen die Linien, die in ¹⁸²W, ¹⁸³W, ¹⁸⁴W u. ¹⁸⁶W den Übergängen von angeregten 5 d⁴ 6s 6p-Termen zu den Grundmultipletts 5 d⁴ 6s² ⁵D_{0, 1, 2, 3, 4} u. 5 d⁴ 6s ⁷S₃ zugeordnet sind. Die magnet. Aufspaltung ist extrem klein. Bes. eingehend wird die Isotopieverschiebung behandelt. (Z. Physik 124. 685—90. 8/9. 1948. Göttingen, II. Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 118

J. G. Valatin, *Der Isotopeneffekt der Potentialfunktion von Molekülzuständen*. Es werden spektroskop. festgestellte Unterschiede bei den Molekülen CH u. CD bzw. D₂, DH u. H₂ diskutiert u. erläutert. Korrekturen für die Energiewerte werden gegeben. (Physic. Rev. [2] 74. 346—47. 1/8. 1948. Paris, Inst. Henri Poincaré.) E. REUBER. 118

Masatak Mizushima, *Über das Ammoniakmolekül*. Berechnet wurde die Intensitätsänderung eines Molekularstrahls im elektr. Feld sowie die Halbwertsbreite der Umkehrlinie für das NH₃-Molekül. Die berechneten Werte stimmen mit den von anderer Seite experimentell bestimmten Werten gut überein. (Physic. Rev. [2] 74. 705—06. 15/9. 1948. Tokyo, Univ., Phys. Dep.) GOTTFRIED. 118

Jacques Romand, *Bestimmung der Kurven der potentiellen Energie des angeregten Zustandes der Moleküle HJ und HBr*. Vergleich der berechneten Absorptionskoeffizienten mit den experimentellen Koeffizienten. Nach der von Vf. u. VODAR für HCl verwendeten Meth. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 2062) wurden aus den experimentellen Absorptionskurven von HJ u. HBr die Kurven der potentiellen Energie hergeleitet. Die experimentelle Absorptionskurve für HJ läßt sich nicht wie bei HCl durch eine einzige Gleichung darstellen, da mindestens zwei verschied. Übergänge auftreten. Die prozen-

tualen Differenzen zwischen den experimentellen u. theoret. Absorptionskoeffizienten ϵ für $\nu = 30000$ bis 57750 cm^{-1} werden angegeben. Die Maxima der beiden Kurven haben einen Abstand von 6500 cm^{-1} , das Verhältnis ihrer Intensitäten ist ca. 3,6. Die Dissoziationsprodukte der beiden Übergänge sind $J(^2P_{3/2})$ u. $H(^2S_{1/2})$. Für HBr kann man die Absorptionskurve unter Benutzung eines einzigen Überganges darstellen. Der Abstand der Maxima der beiden Kurven beträgt 1300 cm^{-1} , das Verhältnis ihrer Intensitäten ca. 1,5. Die Differenzen der ϵ -Werte werden für $\nu = 37500$ bis 70000 cm^{-1} angegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 117—19. 12/7. 1948.) GOTTFRIED. 118

Shang-Yi Ch'en, *Violett-Asymmetrie der Kalium-Resonanzlinien unter hohem Rubidium-Dampfdruck*. Es wird gezeigt, daß die K-Resonanzlinien $\lambda\lambda 7664,9$ u. $7699,0 \text{ \AA}$ auch bei hohen Rb-Drucken (bis 150 mm) nicht durch Rb-Linien verdeckt werden. Die K-Linien sind deutlich nach der violetten Seite asymmetrisch verbreitert, u. zwar schon von 15 mm Rb-Dampfdruck an, bei Absorptionsröhren von $7,5 \text{ cm}$ Länge sogar schon bei 2 mm Rb-Dampfdruck. (Physic. Rev. [2] 73. 1470. 15/6. 1948. Peiping, China, Nat. Acad., Inst. of Physics.) A. REUTER. 118

Clément Duval und **Jean Lecomte**, *Deutungsversuch der infraroten Absorptionsspektren von Sulfaten ein- und zweiwertiger Metalle mit und ohne Hydratwasser*. Na-, K-, Ba- u. Pb-Sulfate zeigen als Anhydride 2 Banden, eine starke zwischen 1015 u. 1112 cm^{-1} u. eine schwache zwischen 1512 u. 1562 cm^{-1} . Die erste wird einer dreifach entarteten Valenzschwingung des SO_4 -Ions, die zweite der Kombination zweier Schwingungen des SO_4 -Mol. zugeordnet. Die hydratisierten Sulfate des Cu, Cd, Co u. Ni zeigen mit zunehmendem H_2O -Gehalt zahlreiche Absorptionsbanden zwischen 920 u. 1150 cm^{-1} . Als Ursache ihrer Entstehung wird die Deformation des SO_4 -Komplexes durch H_2O -Anlagerung unter der Wrk. VAN DER WAALSscher Kräfte angenommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1153—54. 29/11. 1948.) W. KAUFMANN. 120

H. H. Klinger, *Aus Physik und Technik der Mikrowellen*. Zusammenfassender Bericht. (Funk u. Ton 1948. 183—92. April.) W. SCHÄFER. 121

Norman F. Ramsey, *Einfluß großer Quadrupol-Wechselwirkungen auf Kernspektren im Radiofrequenzgebiet mit doppelter Larmorfrequenz*. Die Berechnung des Einfl. des elektr. Quadrupolmomentes im Kern auf das Radiofrequenzspektr. eines zweiatomigen Mol. im Magnetfeld wird auf den Fall ausgedehnt, daß die Wechselwirkungsenergie des Quadrupolfeldes groß gegen die magnet. Wechselwirkungsenergien ist. Es wird gezeigt, daß beim Spin $3/2$ unter gewissen Bedingungen das Absorptionsmaximum nicht für die einfache, sondern für die doppelte LARMOR-Frequenz erhalten wird. Die Theorie kann zur Deutung der Radiofrequenzspektren zweiatomiger Moleküle, die Br u. Cl enthalten, herangezogen werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1243. 15/5. 1948. Harvard Univ.) STAGE. 121

H. R. L. Lamont, *Atmosphärische Absorption von Mikrowellen*. Gemessen wurde die Dämpfung von 10 Wellenlängen zwischen $6,34$ u. $4,48 \text{ mm}$ bei Entfernungen von $0,12$ bis $2,2 \text{ km}$. Die Versuchsergebnisse sind graph. u. tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 74. 353. 1/8. 1948. Wembley, England, General Electric Co., Res. Labor.) GOTTFRIED. 121

John A. Victoreen, *Die Absorption von einfallenden Quanten durch Atome, definiert durch den photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten und den Massenstreuoeffizienten*. Ableitung einer Formel für den Massenabsorptionskoeff. μ/ρ aus Formeln für den photoelektrischen Massenabsorptionskoeff. τ/ρ u. den Massenstreuoeff. σ/ρ . Es werden μ/ρ von H_2 u. C für Wellenlängen von $0,01$ — 40 \AA u. für Al, Cu, Sn u. Pb von $0,01 \text{ \AA}$ bis λ_K u. von λ_K bis λ_1 berechnet. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist gut. (J. appl. Physics 19. 855—60. Sept. 1948. Cleveland, Ohio, The Victoreen Instrument Comp.) GOTTFRIED. 122

Marthe Huot de Longchamp und **Henri Martin-Savary**, *Verwendung der Laue-Rückstrahlmethode zur Untersuchung der Orientierung der kristallographischen Achsen von Quarzblöcken*. Es wird zunächst eine Rückstrahlaufnahme von einer Quarzfläche gemacht u. hierauf auf denselben Film eine zweite Aufnahme nach Drehung des Quarzes um 180° . Der Abstand jeder Interferenz vom Mittelpunkt ist dann leicht zu finden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 134—36. 12/7. 1948.) GOTTFRIED. 122

M. F. Wuchs, **G. P. Roschtschina** und **D. Je. Owssijenko**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung und die Intensität der Rayleigh-Streuung bei Flüssigkeiten*. Vff. untersuchen mit Hilfe der Resonanzfiltermeth. von WUCHS (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 9. [1945.] 192) die Abhängigkeit der Durchlässigkeit des durch Bzl., Nitrobenzol u. Salol gestreuten Lichtes von der Temp. des Filters u. vergleichen die Ergebnisse mit den Werten von SAXENA (C. 1939. I. 2953) u. FABELINSKI (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. [1947.] 382) sowie mit der Theorie von LEONTOVICH (C. 1942. II. 2244), wobei sich jeweils große Abweichungen ergeben. Diskussion.

(Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 601—07. Sept./Okt. 1948. Pissarschewski-Inst. für phys. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) AMBERGER. 122

F. A. Kröger, *Die Beschaffenheit der Zentren der blauen Fluoreszenz bei Zinksulfid.* Die am langwelligen Ende der ZnS-Absorption gelegene Absorption der „blauen Zentren“ sowie ihre Fluoreszenz treten bei Systemen, die ohne oder mit Ag bzw. Cu als Aktivatoren erschmolzen wurden, um so intensiver auf, je höher der HCl- bzw. HBr-Geh. der überstehenden H₂- bzw. H₂S-Atmosphäre war, u. zwar unabhängig davon, ob mit UV oder Kathodenstrahlen angeregt wird. Vf. schließt daraus, daß sich Doppelkristalle ZnS-AgCl bzw. ZnS-ZnCl bzw. ZnS-CuCl bilden, u. daß die darin enthaltenen einwertigen Metallionen die blaue Fluoreszenz indirekt aktivieren, indem sie die Energieniveaus benachbarter Anteile des aus zweiwertigen Zn- u. S-Ionen aufgebauten Grundgitters stören. Übergänge zwischen diesen gestörten Niveaus entsprechen der blauen Fluoreszenz. (Chem. Weekbl. 44. 481—82. 21./8. 1948. Eindhoven, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Naturw. Labor.) AHRENS. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

U. Stille, *Die Entwicklung der elektrischen Einheiten in den letzten hundert Jahren. Zum Wechsel in den elektrischen Einheiten am 1. 1. 1948.* Ausführliche Übersicht. Eine Tafel erläutert die Umrechnung einiger elektr. u. magnet. Größen in ihre Zahlenwerte, gemessen in den neuen absoluten elektr. Einheiten. (Arch. Elektrotechn. 39. 130—64. Sept. 1948. Braunschweig.) SCHRAMM. 130

Wolfgang Finkelnburg, *Eine Theorie über die Erzeugung von Dampfstrahlen aus Elektrodenmaterial bei Funken und Bögen.* Die Allgemeingültigkeit der vom Vf. bereits früher für Hochstromkohlebögen entwickelten Theorie der Elektroden dampfstrahlen wird an Hand plausibler Annahmen u. neuerer Meßergebnisse (Physic. Rev. 73. [1948.] 891;) erneut bewiesen. Danach müssen positive Dampfstrahlen immer auftreten, falls die Anodenstromdichte groß genug ist, während negative Dampfstrahlen bei denselben Stromdichten nur auftreten können, wenn die Kathodentemp. relativ niedrig liegt u. keine nennenswerte Elektronenemission stattfindet. Da aber hohe Stromdichten nur entstehen, wenn die Raumladungen durch Ionisierung der Dämpfe kompensiert werden, ist die Dampfstrahlerzeugung bei leicht verdampfbaren Elektroden sehr viel wahrscheinlicher. (Physic. Rev. [2] 74. 1475—77. 15/11. 1948. Fort Belvoir, Virg., Eng. Res. and Dev. Labor.) PIELOW. 131

S. R. Mohanty und G. S. Kamath, *Erzeugung des Joshi-Effektes in O₂ bei stiller elektrischer Entladung.* 1. Mitt. Einfluß des Erregungspotentials und des Gasdruckes. Das Auftreten des JOSHI-Effektes wird experimentell in O₂ von 10—500 mm Hg bei Gasentladungen zwischen 0,5 u. 6 kV mit 50 Hz ermittelt. Das Durchschlagpotential V, bei dem der Entladungsstrom *i* rasch mit der Spannung anwächst, ändert sich linear mit dem Gasdruck *p*. Unterhalb V ist kein Δi festzustellen, oberhalb V wächst Δi bei konstantem *p* zuerst u. nimmt dann wieder ab. Der relative Effekt hat ein Maximum näher an V u. nimmt dann ab. Δi ist druckabhängig. Im Bereich des sichtbaren Lichtes konnte bei O₂ eine Stromabnahme bis zu 50% beobachtet werden. (J. Indian chem. Soc. 25. 405—14. Sept. 1948. Benares Hindu Univ. Dep. of Chem.) A. KUNZE. 131

Charles G. Miller und Leonard B. Loeb, *Funkendurchschlag bei Atmosphärendruck und darüber in Beziehung zum Paschenschen Gesetz.* Die von MEEK (vgl. C. 1941. I. 1397) u. RAETHER (vgl. C. 1941. II. 455) gegebene Theorie der Funkenentladung wird von den Vff. unter Berücksichtigung der ionisierenden Wrkg. der bei der Entladung entstehenden Photonen hoher Energie erweitert. Die Abweichung vom PASCHENSCHEN Gesetz wird dadurch noch größer als l. c. (Zahlenwerte werden für Drucke zwischen 775 u. 10000 mm Hg Luft angegeben.) (Physic. Rev. [2] 73. 84—85. 1/1. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) FUCHS. 131

R. Cooper und W. A. Prowse, *Hochfrequenz-Funkenüberschlag in Gasen.* Experimentelle Bestimmungen der minimalen Überschlagsspannung bei Frequenzen von 2800 bis 9800 MHz zeigten, daß in diesem Bereich eine wirkliche Minimal-Überschlagsspannung besteht, die von einer radioaktiven Bestrahlung des Spaltes unabhängig war. Eine Bestrahlung erhöht aber die Genauigkeit der Messung. Verss. mit Wellen von 3000 V Spitzenspannung u. 100—300 MHz zeigten, daß unterhalb einer bestimmten Grenzfrequenz die Überschlagsspannung mit der bei 50 Hz übereinstimmten. Oberhalb dieser Frequenz fällt der Spannungswert (bei Luft von 1 at). Photographien zeigten einen hellen Fleck auf der Elektrode, dessen Spektr. die charakterist. Linien des Elektrodenmaterials zeigte, mit einem in den Spalt hineinragenden Schweif des N₂-Bandenspektrums. (J. Instr. electr. Engr. 95. III. 342. Sept. 1948. A. E. J. Research Labor. u. Imp. Coll.)

D. J. G. Ives und R. W. Pittman, *Ein für Leitfähigkeitsbrücken verwendbarer Verstärker*. Beschreibung eines Röhrenverstärkers mit einer Empfindlichkeit von einigen Mikrovolt. Durch geeignete Schaltung gelingt es, störende Interferenzen zu unterdrücken, so daß der App. bes. gut für Messungen hoher Präzision unter ungünstigen örtlichen Bedingungen geeignet ist. (Trans. Faraday Soc. 44. 644—46. Sept. 1948. USA., Birkbeck College.) NIEMITZ. 136

André Guilbert und Maurice Cara, *Über die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität und des Magnetisierungskoeffizienten von Flüssigkeiten und Lösungen nach der stadiometrischen Methode*. Bringt man einen Tropfenzähler in ein starkes inhomogenes Magnetfeld H, so vermindert sich die Zahl der Tropfen in der Zeiteinheit, während sich bei einer diamagnet. Fl. ihr Gewicht erhöht. Vff. finden $\Delta P = P' \cdot \chi \cdot H/r$ (P' Tropfen-gewicht mit Feld, P ohne Feld, r Krümmungsradius der Kraftlinien). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 647—48. 23/2. 1948.) RÜDORFF. 137

Louis Néel, *Das Näherungsgesetz in a/H und eine neue Theorie der magnetischen Härte*. Im Anschluß an unveröffentlichte Ergebnisse von LORIN an Sintereisen, die gezeigt haben, daß a mit wachsender Sinterdichte, d. h. mit abnehmendem Porenraum, abnimmt, gibt Vf. eine Theorie, wonach in befriedigender Übereinstimmung mit den genannten Versuchsergebnissen die magnet. Härte a die Folge von Poren u. unmagnet. Einschlüssen ist, die in die ferromagnet. Grundmasse eingelagert sind. Für das Näherungsgesetz gibt die Theorie bei extrem hohen Feldstärken oberhalb 100000 Oe eine Näherung mit $1/H^2$, für die techn. hohen Feldstärken zwischen 2000 u. 10000 Oe eine solche mit $1/H$ an. Die Abhängigkeit von a von den Legierungsgehh. u. von der Temp. wird gleichfalls befriedigend erklärt. Die Unterschiede zwischen Koerzitivkraft u. magnet. Härte hinsichtlich des Einfl. vom Porenraum bzw. von unmagnet. Einschlüssen besteht darin, daß die Koerzitivkraft nur bei Größen um $1/10 \mu$ nennenswert beeinflusst wird u. die magnet. Härte auch noch mit weiter steigender Größe des Porenraumes ohne Grenzen stark erhöht wird. (J. Physique Radium [8] 9. 184—92. Mai 1948. Grenoble, Univ., Labor. d'Electrostatique et de Physique de Métal.) FAHLENBRACH. 137

Louis Weil, *Bestätigung der Néelschen Theorie über die Koerzitivkraft von Eisen-Nickellegierungen in feinstem Pulverzustand*. Feinste Pulver aus Fe-Ni-Legierungen (10 bis 50% Fe) werden durch Tieftemperatur-Red. der Mischoxyde hergestellt u. in Abhängigkeit von der D. die Koerzitivkräfte u. die Sättigungsmagnetisierungen bei $H = 2000$ Oe gemessen. Bezeichnet d die D. des Pulverpreßlings, d_0 die D. der massiven Legierung, so nimmt, wie auch NÉEL errechnet hat, H_c mit $1 - d/d_0$ linear zu. Die für unendliche Verdünnung extrapolierten Koerzitivkraftwerte bei den untersuchten verschied. Fe-Ni-Legierungen zeigten sich direkt proportional den Sättigungsmagnetisierungen (Proportionalitätskonstante = 0,49). Das ist nach der NÉELSchen Theorie zu erwarten, wenn die magnet. Kristallenergie sehr klein gegenüber der Formanisotropie ist u. diese bei allen Proben gleich ist. Das gleiche Herstellungsverf. soll letztere Gleichheit bei den Proben der Unters. gewährleistet haben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1347—49. 20/12. 1948. Grenoble, Univ., Inst. de Physique.) FAHLENBRACH. 137

Richard Feldtkeller, *Die Ermittlung der Hysteresegleichungen aus der komplexen Permeabilität und dem Klirrfaktor*. Die Unters. der Hystereseferromagnet. Werkstoffe in kleineren Feldstärken durch Messungen der komplexen Permeabilität u. des Klirrfaktors führt bei den Fe-Si-Legierungen zu einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Permeabilität u. Feldstärke u. zwischen Klirrfaktor u. Feldstärke, denen theoret. erst eine Erweiterung des RAYLEIGHschen Gesetzes Rechnung trägt. Dabei bleiben die Äste der Hystereseschleife noch Parabeln, jedoch wird die RAYLEIGHsche Konstante ν durch eine Funktion der Maximalfeldstärke ersetzt. Die komplexe Permeabilität durchläuft dabei in Abhängigkeit von der Maximalfeldstärke immer eine Gerade als Ortskurve. (Z. Physik 124. 528—44. 1948. Stuttgart, TH, Inst. f. elektr. Nachrichtentechn.) FAHLENBRACH. 137

F. J. Beck und J. M. Kelly, *Magnetisierung in senkrecht überlagerten Gleich- und Wechselfeldern*. Bei der Messung von Magnetisierungskurven einiger Eisenproben mit Gleichstrom, dem transversal Wechselfelder zunehmender Stärke überlagert werden, zeigt sich bei niedrigen u. mittleren Gleichfeldern eine Zunahme der Magnetisierung u. eine Verkleinerung der Hystereseschleife mit wachsender Amplitude des Wechselfeldes. Die Gleichstrommagnetisierung geht über ein Maximum. Der Effekt der Unterdrückung der Hystereseschleife bleibt bei Wechselstromunters. in transversaler Richtung aus. Außerdem wird die longitudinale Magnetisierungskurve bei transversalem Magnetfeld u. die transversale Magnetisierungskurve bei longitudinalem Magnetfeld gemessen. (J. appl. Physics 19. 551—62. Juni 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) FAHLENBRACH. 137

L. J. Dijkstra und J. L. Snoek, *Die Wirkung von Gitterstörungen auf die mittlere Geschwindigkeit der Ausbreitung großer Barkhausensprünge*. Unters. des SIXTUS-TONKS-

Effekts (Ausbreitung von BARKHAUSEN-Wellen) an einer 60/40%ig. Ni-Fe-Legierung bestätigen die Gültigkeit der Beziehung zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit V u. dem äußeren Magnetfeld H : $V = A(H - H_0)$ u. zeigen darüber hinaus, daß die Konstante A sehr stark von Fehlstellen im Kristallgitter abhängt. Die gleichzeitige Messung des spezif. elektr. Widerstandes R zeigt, daß das Verhältnis A/R prakt. unabhängig vom Gitterzustand u. darüber hinaus auch von der Temp. ist — gemessen wurde bei Raumtemp., bei kochendem W . u. fl. Luft. A ist ferner in erster Näherung proportional der absol. Temperatur. (Nature [London] 161. 886—87. 5/6. 1948. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Natuurkundig Labor.) FAHLENBRACH. 137

Priyadarajan Rây und Byomkes Sarma, *Magnetochemische Valenzuntersuchungen*. 4. Mitt. *Vierwertiges Nickel in Alkalinickelperjodaten*. (3. vgl. J. Indian chem. Soc. 25. [1948] 51.) Darst. u. Eigg. von $Na_2JO_6 \cdot x H_2O$ u. $KJO_6 \cdot x H_2O$, die vierwertiges Ni enthalten. Die wahrscheinlich gemischte oder Doppelsalze der Orthoperjodsäure sind, in welcher die H-Atome durch ein Alkalimetall- u. ein vierwertiges Ni-Atom ersetzt sind. Die Messung der magnet. Suszeptibilität, die ein sehr geringes magnet. Moment ($1,1 \mu_B$) ergibt, zeigt jedoch an, daß die Verbb. zu der Klasse der Durchdringungskomplexe gehören, die oktaedr. Konfiguration der O-Atome um das Ni mit d^{2sp^3} -Hybridbindung besitzen. Es wird daher angenommen, daß $[Ni(JO_6)]$ als einwertiges Komplexanion in den Molekülen anwesend ist. Der diamagnet. Charakter der Alkalisilber- u. Alkalikupferjodate, die dreiwertiges Ag bzw. Cu enthalten, wie von MALATESTA beobachtet, wird auf ähnliche Weise erklärt. (J. Indian chem. Soc. 25. 205—08. Mai 1948. Calcutta, Univ. Coll. for Science, Inorg. chem. Lab.) V. HARLEM. 137

Priyadarajan Rây und Dwijendra Nath Sen, *Magnetochemische Valenzuntersuchungen*. 5. Mitt. *Valenz des Nickels und Natur der Bindung in Arsennickelzerzen*. Messung der magnet. Suszeptibilität von Arsennickelglanz, $NiAsS$ u. von rotem Nickelerz (Kupfernickel), $NiAs$, ergab die Momentwerte 1,85 bzw. 0,74 μ_B . Hieraus wird geschlossen, daß in der ersten Verb. sich das Ni-Atom im dreiwertigen Zustand befindet u. kovalent an das As-Atom in einer oktaedr. Konfiguration durch d^{2sp^3} -Hybridbindung gebunden ist, während in der zweiten Verb. die Bindungen metall. Charakter haben. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen, die aus Überlegungen über den inneratomaren Abstand u. der bekannten Kristallstruktur u. aus den allg. physikal. Eigg. abgeleitet sind. (J. Indian chem. Soc. 25. 209—12. Mai 1948. Calcutta, Univ. for Science, Labor. for inorg. Chem.) V. HARLEM. 137

Priyadarajan Rây und Dwijendra Nath Sen, *Magnetochemische Valenzuntersuchungen*. 6. Mitt. *Bindungsart und Stereochemie von Kupferkomplexen mit der Koordinationszahl 4*. Die magnet. Suszeptibilität einer großen Anzahl von Cu-Verbb. wurde bei Zimmertemp., einige wenige auch bei -13 bis -190° , um bei diesen die CURIE-Temp. Θ zu ermitteln, untersucht u. die magnet. Momente daraus berechnet. Die Cu-Komplexe mit der Koordinationszahl 4 lassen sich einteilen in solche mit Momenten zwischen 1,72 u. 1,82 μ_B , u. solche mit Momenten zwischen 1,90 u. 2,20. Diese Einteilung ist zwar nicht immer sehr scharf, aber doch deutlich erkennbar. In ersterem Fall liegt die Annahme einer homöopolaren Bindung vom ebenen, quadrat. dsp^2 -Typ nahe, im zweiten Fall liegt entweder ion. oder kovalente Bindung vom tetraedr. sp^3 - oder ebenen sp^2d -Typ vor. Das kleinere Moment der ersten Gruppe beruht auf der mehr oder minder vollständigen Auslöschung des Bahnmomentes des einzelnen unpaarigen Elektrons, hervorgerufen durch die äußerste 4p-Schale des Atoms, welche völlig dem elektr. Feld der benachbarten Atome u. Ionen ausgesetzt ist, weit entfernt vom Kern, der durch die koordinierten Elektronen abgeschirmt ist. Diese Differenz der Momentwerte dient dazu, zwischen zwei Typen von Cu-Komplexen zu unterscheiden, dem Durchdringungs- u. Anlagerungstyp, wobei in beiden Fällen das zentrale Cu-Atom nur ein unpaariges Elektron besitzt. Die Komplexe mit dem geringeren Moment sind entweder schwarz, braun, rot, grünlichgelb oder violett-blau, während die anderen grün, blau oder blauviolett sind. Eine Beziehung zwischen Farbe und Bindungsart oder Struktur der Komplexe scheint zu bestehen wie auch bei den entsprechenden Ni-Komplexen. Die untersuchten Verbb., ihre Farben, ihre Momente, Θ -Werte u. daraus korrigierte Momente sind: *Kupferbiganidchlorid* $[Cu(C_2H_7N_3)_2] Cl_2 \cdot 2 H_2O$, rosarot, 1,81, 27°, 1,73; *diäthylbiganid*, $Cu(C_8H_{14}N_2)_2$, rosarot, 1,71, 20°, 1,66; violettblau, 1,75, 10°, 1,72; *dimethylglyoxim* $Cu(C_4H_7N_2O_2)_2$, dunkelbraun, 1,83, 3°, 1,80; *picolinat*, $Cu(C_5H_4NO_2)_2$, violettblau, 1,84, 37°, 1,73; *metaphenyldibiganidchlorid*, $[Cu(C_{10}H_{16}N_{10})] Cl_2 \cdot 1,5 H_2O$, rotviolett, 1,80, 30°, 1,72; *biganidthiocyanat*, $[Cu(C_2H_7N_5)_2] (SCN)_2$, blauviolett, 1,82; *phenylbiganidchlorid*, $[Cu(C_8H_{11}N_5)_2] Cl_2 \cdot 3 H_2O$, rot, 1,81; *dicyandiamidin*, $Cu(C_2H_5N_4O)_2$, rosenrot, 1,78; *äthylendiamin-bisacetylaceton*, $Cu(C_{12}H_{18}N_2O_2)_2$, dunkelviolett, 1,78; *benzoinmonoxim*, $Cu(C_{14}H_{11}NO_2)_2$, grün, 1,76; *phenylbiganid-p-sulfonat*, $Cu(C_8H_{10}N_5O_3S)_2$, violettrot, 1,77; *äthylendibiganidsulfat*,

[Cu(C₆H₁₆N₁₀)]SO₄ · 2,5 H₂O, rosenschwarz, 1,82; -*salicylaldoxim*, Cu(C₇H₆NO₂)₂, gelblichgrün, 1,84; -*oxin*, Cu(C₉H₆NO)₂, schmutzig-gelb, 1,85, 15°, 1,81; -*cystin*, [Cu(C₆H₁₀N₂O₄S₂)] · 2 H₂O, blaßgrün, 1,86, -7°, 1,89; -*bispyridinthiocyanat* [Cu(C₅H₅N)₂] (SCN)₂, violett-blau, 1,89, 35°, 1,77; -*sulfanilat*, Cu(C₆H₆NSO₃)₂ · 4 H₂O, dunkelgrün, 1,93, 15°, 1,91; -*phenylglycin*, Cu(C₈H₈NO₂)₂, blau, 1,92; K₂CuCl₄ · 2 H₂O, blau, 1,93, -8°, 1,95; -*bispyridinnitrat*, Cu(C₅H₅N)₂(NO₃)₂, blau, 1,93; -*anthranilat*, Cu(C₇H₆O₂N)₂, grün, 1,93, 10°, 1,92; -*chinaldin-8-carboxylat*, Cu(C₁₀H₆O₂N)₂ · H₂O, lichtblau, 1,93; -*chinaldinat*, Cu(C₁₀H₆O₂N)₂ · H₂O, grün, 1,94; -*bisäthylendiaminthiocyanat*, [Cu(C₂H₅N₂)₂] (SCN)₂, blauviolett, 1,94; -*tetrapyridinnitrat*, [Cu(C₅H₅N)₄] (NO₃)₂, blauviolett, 1,94; -*dimethylglyoximchlorid*, [Cu(C₄H₈O₂N₂)]Cl₂, hellgrün, 1,94, -85°, 2,2; *Kaliumkupfer(II)-salicylat*, K₂[Cu(C₁₄H₈O₆)] · 4 H₂O, grün, 1,93, 0°, 1,93; *Kupferglycin*, [Cu(C₂H₄NO₂)₂] · H₂O, tiefblau, 1,93, -100°, 2,2; [Cu(NH₃)₄]NO₃, blau, 2,0; *bis-Formylcampheräthylendiaminkupferdihydrat*, Cu(C₂H₃O₂N₂)₂ · 2 H₂O, weinrot, 2,08. (J. Indian chem. Soc. 25. 473 bis 482. Okt. 1948. Calcutta, Univ., College of Sci., Inorg. chem. Labor.) v. HARLEM. 137

C. B. Monk, *Die Leitfähigkeit von Kaliumjodat bei 25° und Bemerkungen über die Leitfähigkeit einiger Salze von Sauerstoffsäuren*. Die Leitfähigkeit verd. K-Jodat-Lsgg. (0,0002 bis 0,004 mol.) wurde bei 25° neu gemessen u. zur Extrapolation auf Λ_0 eine von OWEN (C. 1939. II. 1838) angegebene Meth. angewandt, die in diesen u. anderen Fällen befriedigende Werte gibt, in denen die Meth. von SHEDLOVSKY (C. 1932. II. 844) versagt. Auf der Grundlage von $\Lambda_0 = 114,27$ u. einem Wert von 73,52 für die Leitfähigkeit des K-Ions ergibt sich die Leitfähigkeit des Jodations zu 40,75 u. die nach DAVIES (Trans. Faraday Soc. 23. [1927.] 351) berechnete Dissoziationskonstante des K-Jodats zu 1,7. Entsprechend wurden ermittelt: die Anionenleitfähigkeit von Bromat zu 55,84, Perchlorat = 67,31, Metaperjodat = 54,53, Perrhenat = 54,95 u. Chlorat = 64,58, sämtlich innerhalb 0,02–0,03 Einheiten, sowie die Dissoziationskonstanten von K-Bromat = 4,0, K-Perchlorat = 3,0, K-Metaperjodat = 0,57, K-Perrhenat = 0,19 u. Ag-Chlorat = 0,6. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3281–83. Okt. 1948. Aberystroth, Wales, Univ. Coll. of Wales, Edward Davies Chem. Labor.) v. DEHEND. 138

D. Monnier, *Bemerkungen über die Aciditätspotentiale, Redoxpotentiale und Potentiale von Komplexlösungen*. Ausgehend von der NERNSTschen Gleichung leitet Vf. die Formeln für das Aciditätspotential, das Redoxpotential u. das Potential von Komplexlsgg. ab. Die Kenntnis dieser Potentiale ermöglicht die Berechnung von Löslichkeitsprodd., Dissoziationskonstanten u. Komplexbildungskonstanten, die Verfolgung des Reaktionsablaufs u. die Ermittlung der für eine analyt. Meth. günstigsten Arbeitsbedingungen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 289–300. Sept. 1948. Genf, Univ., Labor. de chimie anal. et de microchimie.) FORCHE. 140

K. F. Bonhoeffer und Heinz Gerischer, *Über periodische chemische Reaktionen*. 5. Mitt. *Das anodische Verhalten von Kupfer in Salzsäure*. (4. vgl. C. 1949. II. 390.) Bei der Elektrolyse von HCl an Cu-Anoden tritt nach HEDGES (C. 1930. I. 1274) in einem bestimmten Stromdichtebereich ein period. Auf- u. Abbau von Deckschichten auf. Die damit verbundenen Potential- u. Stromstärkeschwankungen werden mit einem Schleifenoscillographen unter systemat. Variation der Batteriespannung, des Vorschaltwiderstandes, der HCl- u. CuI-Ionenkonz., der Rührgeschwindigkeit u. der Temp. registriert. Die Abhängigkeit des Stromdichtebereiches, in dem Perioden vorkommen, sowie die Abhängigkeit der Periodenlängen von den genannten Variablen werden graph. wiedergegeben; dabei wird unterschieden zwischen unterer Grenzstromdichte für die Möglichkeit einer Passivierung überhaupt sowie für Dauerperioden u. oberer Grenzstromdichte für Dauerperioden, gemessen einerseits in der akt., andererseits in der passiven Phase. Die Messungen werden durch mkr. Beobachtung der Elektrode während der Elektrolyse sowie durch chem. Analyse der während des Vorganges entnommenen Reaktionsprodd. ergänzt. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß die Abscheidung von CuCl infolge Überschreitung des Löslichkeitsprodd. an der Anode zu einer Erhöhung der Stromdichte in den Poren der CuCl-Schicht führt, die eine Verarmung an H⁺-Ionen in den Poren zur Folge hat u. schließlich bei hinreichend hoher Stromdichte eine Abscheidung von CuO bewirkt. Der Strom fließt danach im wesentlichen durch Poren in der Oxydschicht. Hier wird bei sehr hohen örtlichen Stromdichten neben CuI eine erhebliche Menge CuII gebildet. Die CuCl-Schicht löst sich infolge der verminderten Nachbildg. langsam auf u. gestattet eine zunehmende Auflsg. von Cu₂O durch HCl, was bei einem bestimmten Bedeckungsgrad zum Aufreißen der Oxydschicht führt. Bldg. u. Auflsg. der Cu₂O-Deckschicht sind Vorgänge, die sich in einem bestimmten Bereich selbst beschleunigen. An Hand der früher entwickelten Vorstellungen (BONHOEFFER, C. 1948. II. 927) kann das Auftreten von Perioden damit in Zusammenhang gebracht u. bis in Einzelheiten erklärt werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 149–60. Sept. 1948. Leipzig, Univ., Physikal.-Chem. Inst., u. Berlin. Univ., Physikal.-Chem. Inst.) REITZ. 141

Richard H. Coe und Lockhart B. Rogers, *Elektroreduktion von Perjodat an der Quecksilbertropfelektrode*. 1. Mitt. *Verhalten in sauren Lösungen vom p_{H} kleiner als 3*. In stark sauren Lsgg. (p_{H} 0,8–3,0, als Zusatzelektrolyt K-Sulfat-Schwefelsäure) ergibt die Elektrod. des Perjodats an der Hg-Tropfelektrode ein Polarogramm mit 2 Stufen; die 1. Welle („Perjodatwelle“) ist durch die Red. zu Jodat verursacht u. tritt bei einem „gemischtem Potential“ auf, die 2. Welle („Jodatwelle“) entspricht der Red. von Jodat zu Jodid. Beide Wellen sind von Maxima begleitet, von denen das Perjodat-Maximum die scharfe Definition der beiden Wellen stört u. zu deren Unterdrückung Gelatine zugesetzt wird. Die Wellen werden nicht beeinflusst durch eine nachweisbare Rk. zwischen Perjodat u. Hg in der polarograph. Zelle, durch Chlorid (aus der Salzbrücke zur Potentialmessung) u. — bis auf gelegentliche Ausnahmen, bei denen die Jodatwelle durch Perjodatzers. beeinträchtigt wurde — durch Zerfall der Überjodsäure in schwefelsaurer Lsg. vom p_{H} kleiner als 2. Das Halbwellenpotential ($E_{1/2}$) der Jodatwelle wird durch die Gelatine in einer Weise verschoben, die auf Komplexbldg. des Jodats mit Gelatine an der Elektrodenoberfläche schließen läßt. Ein p_{H} -Einf. ist bei der Perjodatwelle nicht direkt zu beobachten, da diese bei einem gemischten Potential der Hg-Tropfelektrode auftritt, dagegen ändern sich mit dem p_{H} das $E_{1/2}$ der Jodatwelle (lineare Funktion) u. die Diffusionsstromkonstanten. Das $E_{1/2}$ der Jodatwelle ist unabhängig von der Tropfzeit des Hg u. von der Perjodatkonz. (bis auf höchste Konz. bei ungenügender Pufferung). Für die Abhängigkeit des „Jodat- $E_{1/2}$ “ von der Gelatinekonz. u. vom p_{H} werden Gleichungen abgeleitet. — Die analyt. Anwendung der polarograph. Wellen aus der Perjodatreduktion erscheint in begrenztem Umfang möglich. Im untersuchten Konzentrationsbereich können saure K-Metaperjodatlsgg. bei Verwendung der Jodatwelle mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmt werden; beim Messen der Perjodatwelle ist der Fehler größer, ebenso bei der Analyse von Orthoperjodäurelsgg. (mit beiden Wellen). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3276–83. Okt. 1948. Stanford, Univ., Calif., Chemistry Dep.)

v. DECHEND. 142

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

Jovanka M. Živojnov, *Beitrag zur Erforschung des Zusammenhanges zwischen dem Druck p und der Siedetemperatur T* . Die von MILOSLIJEVIĆ (C. 1947. 1165) abgeleitete Beziehung zwischen dem Druck u. dem entsprechenden Kp. wird experimentell bei NH_3 , SO_2 , Hg u. *Athan* bestätigt. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. einem Diagramm wiedergegeben. (Гласник Хемског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 24–33. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Physikal. Inst.)

R. K. MÜLLER. 147

F. London und P. R. Zilsel, *Wärmeübertragung in flüssigem Helium II durch innere Konvektion*. Auf der Basis des TISZASCHEN Zweiflüssigkeitsmodells wurde die Wärmeübertragung in fl. He II durch innere Konvektion berechnet. Es wurde eine Differentialgleichung für die D. des Wärmestroms aufgestellt. Ein Vgl. mit den Messungen der Wärmeübertragung in einem sehr feinen Spalt oder in sehr engen Capillaren von KEESOM u. DUYCKAERTS (Physica 13. [1947.] 153) zeigte eine nur teilweise Übereinstimmung. Es scheint, daß die Wärmeleitfähigkeit von He II im engen Spalt nicht durch die hydrodynamischen Lsgg. für laminares Fließen innerhalb des Zweiflüssigkeitsmodells beschrieben werden kann, auch nicht, wenn weitere Annahmen (viscoses Gleiten oder ein Widerstand analog dem des OHMSCHEN Gesetzes) gemacht werden. (Physic. Rev. [2] 74. 1148–56. 1/11. 1948. Durham, N. C., Duke Univ.)

GOTTFRIED. 149

Robert B. Holden, Rudolph Speiser und Herrick L. Johnston, *Die Dampfdrucke organischer Stoffe*. 1. Mitt. *Beryllium*. Der Dampfdruck des festen Be wurde im Temperaturbereich zwischen 1172 u. 1552° K. nach den Methoden von LANGMUIR u. KNUDSEN bestimmt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen untereinander gut überein, sie liegen im Diagramm $-\log P(\text{atm})/1/T \cdot 10^4$ auf einer Geraden; im Vakuum erschmolzenes bzw. gesintertes Material ergaben nur unwesentlich verschied. Werte. Durch Vgl. der Resultate beider Methoden wurde der Kondensationskoeff. 1 ermittelt. Die ΔH_0° -Werte für den Verdampfungsprozeß $\text{Be}(\text{fest}) \rightleftharpoons \text{Be}(\text{einatomiger Dampf})$ wurden berechnet; Mittelwert $76,57 \pm 0,37$ kcal u. die Dampfdruckgleichung $\log P(\text{atm}) = 6,186 + 1,454 \cdot 10^{-4} T - (16,734 \pm 80)/T$ bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3897–99. Nov. 1948. Columbus, Ohio, State-Univ. Ohio., Abt. Chemie, Kälte-Labor.)

v. DECHEND. 150

Karl Bechert, *Theorie der Verbrennungsgeschwindigkeit in brennbaren Gemischen*. (Kurzmittteilung.) Stationäre Flammwanderung ist nur in zwei getrennten Bereichen der Wanderungsgeschwindigkeit möglich. Für die dazwischen liegenden Geschwindigkeiten gibt es nur instationäre Flammenwanderung. Es werden stationäre Flammen im ersten Geschwindigkeitsbereich, die sog. „Verbrennungen“, behandelt u. eine einfache Beziehung angegeben, mit der z. B. beurteilt werden kann, ob ein Gemisch mit Kraftstoff- oder Luftüberschuß brennt. Als einfaches Beispiel wird die O_2 -Verbrennung behandelt. Bei

Vernachlässigung der Diffusion läßt sich die Differentialgleichung für die Brennstoffteilchenzahl in Abhängigkeit von der Temp. auf die Form einer nicht linearen gewöhnlichen Differentialgleichung 1. Ordnung bringen, in der die gesuchte Flammengeschwindigkeit u als Parameter vorkommt. Durch ein einfaches Näherungsverf. erhält man u in geschlossener Form als Funktion der Versuchsdaten. (Z. Naturforsch. 3a, 584—90. Aug./Nov. 1948. Mainz, Univ.) SAMMET. 157

F. P. Bowden und O. A. Gurton, *Zündung von Explosionen durch Sandteilchen*. Vff. mischen P. E. T. N. (Nitropenta) (I) mit Stoffen, deren Härte zwischen 1,5 u. 7, u. deren F. zwischen 170 u. 1339° liegt. Diese Gemische werden einer Reibungsprüfung unterworfen, sowie einer Schlagprüfung, bei der der Schlag nur so kräftig ist, daß I ohne die Beimengung nur selten detoniert (in ca. 2% der Versuche). Die Reibungsverss. ergaben, daß die Härte der zugesetzten „Sand“teilchen keinen wesentlichen Einfl. hat, aber sein F. von entscheidender Bedeutung ist. Stoffe, deren F. oberhalb 430° liegt, rufen Detonation hervor, während Stoffe mit F. < 400° keine Wrkg. zeigen. Bei *Pb-Azid* sind alle Stoffe mit F. > 550° wirksam u. mit F. < 501° unwirksam. Die Ergebnisse der Schlagversuche bei I stimmen mit denen der Reibungsverss. überein. Schlagverss. an *Pb-Styphnat* u. *Hg-Fulminat* ergeben als Grenz-F. ca. 500°. Aufnahmen mit einer Zeitlupe kamera bestätigen, daß die Zündung bei den „Sand“teilchen beginnt u. das I. Stadium allg. ein relativ langsames Brennen ist. (Nature [London] 162, 654—55. 23/10. 1948. Cambridge, Res. Group on the Phys. and Chem. of Rubbing Solids, Dep. of Phys. Chem.) FREIWALD. 157

John L. Copp und A. R. Ubbelohde, *Bei hohen Drucken und Temperaturen stattfindende physikalisch-chemische Vorgänge*. Teil I. *Wechselwirkung zwischen Trinitrotoluol und Ammoniumnitrat*. Die Detonationsgeschwindigkeit (D) von gegossenem zylindr. Sprengstoffsäulen aus NH_4NO_3 von zweierlei Kornfeinheit u. Trinitrotoluol im Verhältnis 60:40 (Amatol 60/40). D. 1,50, wurden nach der Meth. von DAUTRICHE bei verschied. Durchmesser zwischen 2,50 u. 7,66 cm u. bei verschied. Einschluß (0,1 cm Pappe; nahtlose Stahlrohre von 0,05—1,30 cm u. Pb-Rohre von 0,25—1,26 cm Dicke) gemessen. D steigt bei gleichem Säulendurchmesser mit wachsender Wandstärke anfänglich stark an, um (z. B. bei Stahl) von 0,3 cm an konstant zu bleiben. Pb wirkt schwächer. Der jeweils erreichte Höchstwert wie auch der ohne Einschluß gemessene Anfangswert u. der dazwischenliegende Anstieg sind zahlenmäßig um so höher, je größer der Säulendurchmesser ist. Extrapolation auf sehr große Durchmesser ergibt in jedem Fall den nach der vereinfachten hydrodynam. Theorie von MARSHALL unter Voraussetzung der vollen Mitwrkg. des NH_4NO_3 bei der thermochem. Bilanz berechneten Wert $D_0 = 6500$ m/Sek für die mittlere Reaktionszeit t in der Umsetzungszone für Amatol 60/40 mit grobem NH_4NO_3 (195 cm² Oberfläche auf 1 g): 3,1 μ Sek.; mit feinem NH_4NO_3 (310 cm²/g): 2,1 μ Sek. Weitere Abschätzungen führen zur Vorstellung eines stufenweisen Prozesses in der Reaktionsfront. Vergleich mit den Messungen anderer Autoren u. Diskussion der Ergebnisse. (Trans. Faraday Soc. 44, 646—58. Sept. 1948.) AHRENS. 157

John L. Copp und A. R. Ubbelohde, *Bei hohen Drucken und Temperaturen stattfindende physikalisch-chemische Vorgänge*. Teil II. *Die Wirkung „inert“ Anteile auf die Detonation*. (Teil I vgl. vorst. Ref.) Die Detonationsgeschwindigkeit (D) von gegossenem Trinitrotoluol (I) u. seinen Gemischen mit 50 u. 60% NaCl bzw. mit 15 u. 25% BaSO₄ bzw. mit 26% Al werden unter Stahlrohrein-schluß verschied. Wandstärke nach der DAUTRICHE-Meth. bestimmt. Die D-Werte der Gemische sind kleiner als die aus der hydrodynam. Theorie unter der Annahme berechneten, daß sich der Nitrokörper in dem von ihm erfüllten Volumenteil ohne Energieaustausch mit dem Inertstoff umsetzt. Die Abweichung ist um so größer, je höher der Inertstoffanteil liegt, u. kann unter Ergänzung der Detonationstheorie durch allg.-physikal. Ansätze u. Daten zur Berücksichtigung der Wärmeleitung innerhalb der Inertkörper u. ihrer Kompression quantitativ belegt werden. Man kommt für NaCl u. Al auf Kompressibilitätswerte in diesem extremen Zustandsgebiet, die unabhängig von den statischen Messungen BRIDGMANS gefunden sind, mit ihnen aber in gutem Einklang stehen. Die mittleren Reaktionszeiten des I in den verschiedenen Gemischen, nach derselben Gleichung berechnet, liegen zwischen 0,45 u. 0,50 μ Sek., sind also untereinander sowie mit derjenigen bei I allein prakt. gleich. Vff. schließen daraus auf eine geringe Temperaturabhängigkeit der für die Geschwindigkeit maßgebenden Primärrk. des I. (Trans. Faraday Soc. 44, 658—69. Sept. 1948.) AHRENS. 157

M. A. Issakowitsch, *Zur Theorie der Schallabsorption in Polykristallen*. Kritik u. Verbesserung der Theorie von ZENER für die Absorption des Schalls in polykristallinen Medien. Die erhaltenen Ergebnisse werden für andere Fälle der Schallabsorption verallgemeinert, in denen die Inhomogenitäten des dichten Mediums klein sind im Vgl. zur

Schallwellenlänge. (*Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* [J. exp. theoret. Physik] 18. 386—91. April 1948. Akad. d. Wiss., Lebedew-Inst.) SACHSE. 159

Ph. Passau, *Trennung der Komponenten eines Gemisches von Gasen verschiedener Massen durch Beschallung*. Es werden Vers. beschrieben, bei denen mittels eines sandwich-Quarzgenerators nach LANGEVIN ein in einem Pyrox-Rohr befindliches Gemisch von H_2 u. CO_2 beschallt wird. Zu Beginn Anreicherung von H_2 , nach Stunden Anreicherung von CO_2 in der Nähe des Generators, nach 3 bis 5 Std. noch ungeklärtes Pendeln zwischen beiden Konz. mit einer Periode von 4 Stunden. Verlängerung des Diffusionsrohres führt zur Herabsetzung der Entmischung an dem dem Generator abgewandten Ende des Rohres. In Übereinstimmung mit der Theorie wird eine Mischung 50:50% wirksamer getrennt als beispielsweise die Mischung 30:70%. Die maximale Konzentrationsänderung bei 50%ig. Mischung beträgt etwa 10%. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I 62. 40—46. 5/3. 1948.) LAUB. 159

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Ernst A. Hauser, *Siliciumchemie. Ein neuer Zweig der Kolloidforschung*. Zusammenfassender Überblick über die Geschichte der Kolloidchemie des Siliciums. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1165—74. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Chem. Eng.) GOTTFRIED. 160

Augustin Boutaric und Paulette Berthier, *Die von einer Suspension isotroper Teilchen verursachte Depolarisation eines in Fortpflanzungsrichtung beobachteten polarisierten Lichtbündels*. Beim Durchgang durch eine parallele Schicht einer Suspension isotroper homogener Teilchen erleidet ein polarisiertes Lichtbündel eine Depolarisation, die durch $-\log \cos 2\alpha = Anx + Bn^2x^2 + \dots$ beschrieben werden kann (n Konz., x Schichtdicke, A, B Konstante, $tg^2 \alpha = i/I$ mit I, i Intensitäten des vertikalen bzw. horizontalen elektr. Vektors nach der Depolarisation). Messungen an *Kautschuksuspensionen* u. *Ricinusölemulsionen* zeigen, daß der Einfl. der Konz. überwiegt. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I 62. 120—27. 30/12. 1948. Dijon, Faculté des Sciences, Lab. de Chim.-Phys.) LINDBERG. 162

Augustin Boutaric und Robert Bourgin, *Magnetischer Dichroismus der kolloidalen Lösungen von Ferrihydrat*. Die Polarisation eines Lichtstrahls, der durch ein GRAHAM'SCHES Eisenhydroxydsol fiel, das einem Magnetfeld ausgesetzt war, wurde gemessen u. folgendes gefunden: 1. In einem Sol, das 0,02 g/Liter $Fe(OH)_3$ enthält, steigt die Polarisation mit wachsender magnet. Feldstärke bis zu einem Grenzwert, der bei 3000 Oe erreicht ist. 2. Bei einem zur Erreichung des Grenzwerts ausreichenden Magnetfeld geht die Polarisation mit steigender Konz. des Sols durch ein Maximum. 3. Durch KCl-Zusatz zum Sol wird die Polarisation nicht beeinflusst, solange keine Flockung des Sols eintritt. Wird der Flockungswert überschritten, so sinkt die Polarisation in Abhängigkeit von der Konz. an KCl u. von der Zeit. 4. Wird das ausgeflockte Gel durch Rühren wieder in H_2O suspendiert, so zeigt die Polarisation der Suspension einen niedrigeren Wert als das ursprüngliche Sol, doch steigt der Wert beim Verdünnen bis zu einem Grenzwert in der Nähe des ursprünglichen. 5. Die Polarisation der aus Flockulat entstandenen Suspension sinkt im Laufe der Zeit. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2142—44. 28/6. 1948.)

WERNER ALBRECHT. 162

Ju. Ss. Sujew, *Einfluß der oberflächenaktiven Stoffe auf die mechanischen Eigenschaften konzentrierter Suspensionen von Zinkoxyd*. Die Unters. der stat. Grenzschubspannung σ konz. Suspensionen von ZnO in Vaseline (I) oder Leinöl (II) in Ggw. von Oleinsäure (III), Natriumdioctylsulfonsäureester (IV), oxydiertem Petrolat (V) ergibt, daß die Stabilisierung der Suspensionen im unpolaren Medium am besten in Ggw. von 0,5—2% III, IV oder V erfolgt. In I bewirkt V eine vollständige Peptisierung. Die im Vgl. zu IV stärkere Wrkg. von III ist durch die Bldg. chem. Bindungen bedingt. Die Kurve III-Geh. (in %) steigt nach einem tiefen Minimum bei 2% III steil an, erklärbar aus der Bldg. von adsorbierten Schichten auf ZnO u. der Strukturldg. unter Beteiligung von III durch die ungesätt. Doppelbindungen. Mit IV ist das Minimum bei 4—5% IV nur sehr schwach. Bei über 33,3% II erfolgt durch die Bldg. von Assoziationsbindungen ein schwacher, bei über 50% II durch die Bldg. von Micellarstrukturzentren ein starker σ -Anstieg. In der II-Suspension ist σ in Ggw. von III dreimal größer als in der I-Suspension (II-Beteiligung an der Strukturldg.), während in Ggw. von IV kein Unterschied besteht. V zeigt in der II-Suspension eine strukturzerstörende Wrkg., die mit steigender Konz. zunimmt. Bei über 50% II wirkt V stark peptisierend, IV u. Lecithin schwach, III u. Benzoesäure stark koagulierend. Thixotropie wird in der II-Suspension in Ggw. von V u. in der I-Suspension in Ggw. von 8,35% III (keine Bldg. einer monomol. Schicht auf den Teilchen) beobachtet. In der I-Suspension tritt Thixotropie bei geringer V-Konz. nicht ein. (*Коллоидный Журнал* [Colloid J.] 10. 431—35. Nov./Dez. 1948. Moskau, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chem., Labor. für Kolloidchemie.) LEBTAG. 166

M. Kannuna, *Methode zur Diffusionsmessung zweier Flüssigkeiten vermittelt Ultraschallwellen*. Es wird ein Verf. zur Messung der Diffusionskoeff. von Fl. beschrieben, das auf der Best. der Schallgeschwindigkeit als Funktion der Konz. mittels der Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen beruht. Die Eignung des Verf. wird an Hand einer ausgeführten Best. der Diffusionskoeff. von CH_3OH in W. als Funktion der Konz. nachgewiesen. (Helv. physica Acta 21. 93—116. 15/6. 1948.) WESLY. 171

A_g. Strukturforschung.

F. M. Beiduk und E. J. Konopinski, *Die Feldanordnung am 180°-Spektrographen*. Vff. beschreiben eine magnet. Linse, deren Feld zwischen zwei ringförmigen Polen liegt. Damit wird eine besonders gute Fokussierung der von einer punktförmigen Quelle ausgehenden Elektronen erreicht. (Physic. Rev. [2] 73. 1229. 15/5. 1948. Indiana Univ.) ROEDER. 181

Benjamin Carroll und Alexander Lehrman, *Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes der Elemente*. Nach dem PAULI-Prinzip u. der Zusatzregel, daß das letzte Elektron den Quantenzustand mit dem niedrigsten ($n + l$)-Wert u. bei mehreren Möglichkeiten den mit der niedrigsten Hauptquantenzahl besetzt, wird die Elektronenstruktur der Elemente tabelliert. Abweichungen von dieser Regel (bes. zwischen d- u. f-Elektronen) erscheinen entweder für den Grundzustand zweifelhaft oder entsprechen nur sehr kleinen Energieunterschieden. (J. chem. Educat. 25. 662—66. Dez. 1948. Newark, N. J., Rutgers Univ., Newark Coll. u. New York City, City Coll.) BLUMRICH. 182

Kenneth S. Pitzer, *Abstoßende Kräfte in Beziehung zu Bindungsenergien, Abständen und anderen Eigenschaften*. Auf Grund neuerer Literaturdaten wurden die Bindungsenergien für Einfach-, Doppel- u. Dreifachbindungen von Elementen, von Hydriden u. Chloriden berechnet. Es wird die Vorstellung eines Gleichgewichtes in der chem. Bindung zwischen anziehenden u. abstoßenden Kräften elektron. Natur eingeführt. Bei den Elementen der ersten Reihe rühren die abstoßenden Kräfte für Einfachbindungen hauptsächlich von der Valenzschale her, während bei den schwereren Atomen die inneren Schalen eine ausschlaggebende Rolle spielen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2140—45. Juni 1948. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 182

Lennart Simons, *Über die Bindungsenergie von Positronium-Chlorid*. Die Bindungsenergie E von Positroniumchlorid e^+Cl^- wird wellenmechan. durch entsprechenden Ansatz der SCHRÖDINGER-Gleichung für den Grundzustand ($n = 1$) mit $-2,7$ eV berechnet, d. h. 0,2 der Ionisierungsarbeit E_H des Wasserstoffs. Für die Zustände höherer Ordnung, soweit sie kugelsymmetr. sind, betragen die Bindungsenergien $-0,11 E_H$ ($n = 2$) bzw. $-0,07 E_H$ ($n = 3$). Da die zur Zerlegung des Systems in Cl , e^+ u. e^- nötige Energie einerseits $|E| + 3,7$ eV u. andererseits $D + 6,8$ eV betragen muß ($3,7$ eV = Elektronenaffinität von Cl , $6,8$ eV = Bindungsenergie des Positroniumatoms), erhält man auf diesem Wege $|E| = D + 3,1$ eV, wo D die zur Spaltung des Systems in ein Cl - u. ein Positroniumatom e^+e^- erforderliche Arbeit mißt. Wegen $D > 0$ folgt $|E| > 3,1$ eV bzw. $0,23 E_H$. Da der Unterschied zu dem etwas niedriger berechneten Wert $0,2 E_H$ innerhalb der Fehlergrenzen liegt, läßt der Vf. die Frage nach der Stabilität des Systems offen. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 14. 1—28. 1948.) R. WOLFF. 182

Ingvar Lindqvist, *Über die Struktur der Salzmonohydrate*. A. TOVBORG-JENSEN hat kürzlich die Regel aufgestellt (vgl. Krystallinske Salt hydrater, Copenhagen 1948), daß ein Wassermol. stets auf der einen Seite ein oder zwei positive u. auf der entgegengesetzten Seite negative Nachbarn hat, u. zwar fast immer zwei. Strukturen, in denen Wassermol. keine positive u. negative Seite zeigen, sind danach falsch. Vf. hat nun die Struktur von $(NH_4)_2FeCl_3 \cdot H_2O$ (I) bestimmt, wobei sich gezeigt hat, daß das Wassermol. keine positive u. negative Seite hat u. außerdem mehr als zwei positive u. negative Nachbarn hat. Eine nochmalige Überprüfung der Struktur hat die damaligen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt. Nun hat TOVBORG-JENSEN jedoch nur ein Salz mit einem dreiwertig positiven Ion ($AlCl_3 \cdot 6 H_2O$) bei der Aufstellung seiner Regel benutzt u. daher die Regel anscheinend zu sehr verallgemeinert. In Monohydraten von Salzen mit einem dreiwertig positiven Ion ist nämlich offenbar die Möglichkeit für ein Wassermol., die ideale Nachbarschaft zu erlangen, gering gegenüber der Tendenz, oktaedr. Monohydrationen $[MeX_3H_2O]^{2-}$ zu bilden, die natürlich der Regel von TOVBORG-JENSEN nicht gehorchen. Nach einer privaten Mitt. von M. ATOJI scheint $Cs_2(TlCl_3 \cdot H_2O)$ mit I isomorph zu sein, ebenso wie $(NH_4)_2InCl_3 \cdot H_2O$. — Die genauen Gitterkonstanten von I, die in der früheren Mitt. des Vf. (l. c.) versehentlich nicht angegeben waren, betragen $a = 13,68$ Å; $b = 9,88$ Å; $c = 7,02$ Å. (Acta chem. scand. 2. 530—32. 1948. Uppsala, Univ., Chem. Inst.)

B. REUTER. 182

Aksel Tovborg-Jensen, *Einige weitere Bemerkungen über die Struktur von Salzmonohydraten*. Erwiderung auf die vorst. Mitt. von LINDQVIST. Die empir. aufgestellte Regel basiert auf 25 Strukturen. An Salzhydraten dreiwertiger Ionen wurden außer $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ u. dem isomorphen $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$ die Alaune, nicht dagegen Acido-Aquoanionen berücksichtigt, in denen eine der Regel entsprechende Anordnung der Wassermoll. in der Tat schwierig, im Falle des $(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$ sogar physikal. unmöglich ist. Dennoch dürfte die Zahl der Ausnahmen von der Regel aus gitterenerget. Gründen klein sein u. sich auf Fälle von geteilten Elektronenkräften u. auf einige solcher Komplexionen beschränken, die auch in Lsg. als definierte chem. Individuen existieren. (Acta chem. scand. 2. 532. 1948. Copenhagen, Royal Agricultural and Veterinary Coll., Chem. Labor.)

B. REUTER. 182

Jean Brenet, *Über die Art der Bindung des Manganatoms in den in den Leclanché-Elementen benutzten Dioxiden*. Untersucht wurde die Art der Bindung des Mn-Atoms in seinen Verbindungen. Angenommen wird, daß die Bindung des Mn-Atoms mit Hilfe der 3d-Elektronen geschieht. Nach der Meth. von PAULING wurden die Valenzfunktionen berechnet. Die Wellenfunktionen der d-Zustände sind die von PAULING, wobei als Bindungselektronen die π - u. δ -Elektronen angenommen werden (Funktionen d_{y+z} , d_{x+z} , d_{x+y} , d_x). Die vier Valenzachsen liegen in der yoz-Ebene, die Valenzfunktionen können durch die folgenden beiden Serien von Lösungen gegeben werden: 1. $\psi_1 = d_x$, $\psi_2 = -d_x$, $\psi_3 = d_x$, $\psi_4 = -d_x$; u. 2. $\psi_1 = d_{x+y}$, $\psi_2 = -d_x$, $\psi_3 = d_{x+y}$, $\psi_4 = -d_x$. Den beiden Serien von Lösungen entsprechen Valenzachsen, die in 1 nach oy u. oz u. in 2 nach oy verlaufen. In 1 u. 2 sind die Bindungsstärken ident. gleich $\sqrt{15/2}$, die Elektronengewichte jedoch verschieden. Aus den weiteren Betrachtungen ergibt sich, daß das MnO_2 in zwei Zuständen auftreten kann, die einer Resonanzmesomerie entsprechen, wobei in der akt. Form der Zustand vorherrscht, der dem System I der Wellenfunktionen entspricht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1036–38. 15/11. 1948.)

GOTTFRIED. 182

Hans Kuhn, *Die Natur der Bindungszustände in quadrikovalenten Komplexen der Übergangselemente*. In quadrikovalenten Komplexen der Übergangselemente (Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III} , Ag^{II} , Cu^{II}) benutzt das Zentralatom vier s- oder d-Zustände für nicht-gemeinsame Elektronenpaare u. zwei s- oder d- u. zwei p-Zustände für die Bindung. Die vier stärkstmöglichen Bindungszustände, welche man durch Kombination der für die Bindung verfügbaren zwei s-d- u. der zwei p-Zustände erhält, sind von der Mitte aus in die 4 Ecken eines Quadrats gerichtet, wie auf Grund experimenteller Ergebnisse zu erwarten ist; sie sind aus 4/9 s- u. 14/9 d- u. zwei p-Zuständen gemischt, die Bindungsstärke beträgt 2,943. Diese stärkstmöglichen Zustände liegen vermutlich in den Komplexen von Ni^{II} , Pt^{II} , Au^{III} u. Cu^{II} vor, wahrscheinlich aber nicht in Komplexen von Pd^{II} u. Ag^{II} ; in den beiden letzteren Fällen muß man quadrat. Bindungszustände der Zus. $s^2 d^{11} p^2$ mit n irgendwo zwischen 1 u. $4/9$ annehmen, d. h. Zustände, die zwischen den erwähnten stärksten quadrat. Bindungszuständen $s^{1/9} d^{14/9} p^2$ u. den quadrat. Zuständen $s d p^2$ von PAULING liegen. (J. chem. Physics 16. 727–33. Juli 1948. Pasadena, Gates and Crellin Labor., California Inst. of Technol.)

LENZ. 182

H. O. Kneser, *Schallabsorption und Struktur der Flüssigkeiten*. An Hand von Literaturdaten wird gezeigt, daß durch Messung der Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption in Fl. die Energieanteile, die in den verschied. Freiheitsgraden der Moll. bzw. in den strukturierten Teilen der Fl. enthalten sind, getrennt bestimmt werden können, woraus sich wichtige Schlüsse bzgl. der Struktur der Fl. ziehen lassen. Die Methoden zur Best. des Absorptionskoeff. bis zu 10^9 Hz werden kurz beschrieben. Diskutiert wird auf Grund bekannter Meßdaten das Verh. von Bzl., W. u. Äthylacetat (I). Bei Bzl. ist der Absorptionskoeff. pro Wellenlänge bis zu fast 10^8 Hz proportional der Schallfrequenz, was auf eine Relaxationszeit von weniger als 10^{-9} Sek. hindeutet. Bei W. scheint ein Absorptionsmaximum bei 600 Hz vorzuliegen (wahrscheinlich infolge verzögerter Einstellung der Schwingungswärme). Bei I liegt wohl eine Überlagerung der Ausläufer zweier Absorptionsbanden vor, deren eine auf eine Relaxationszeit $< 10^{-9}$ Sek., die andere auf $> 10^{-7}$ Sek. führt; letztere wird der Veränderung des Ordnungszustandes der Moll. von I zugeschrieben. (Naturwissenschaften 35. 88–91. 1948.)

FUCHS. 186

K. P. Janulow, *Zur Frage nach dem „isomorphen“ Aufwachsen von Natronsalpeter auf Calcit*. Verss. ergaben, daß Calcit (I), in eine konz. Lsg. von $NaNO_3$ (II) gebracht, unter bestimmten Umständen wächst. Eine genaue Unters. dieses Vorganges zeigte jedoch, daß zwischen I u. II kein Isomorphismus besteht. Es befindet lediglich ein orientiertes Ansetzen von II-Keimen statt, die sich in der konz. Lsg. befinden u. unter den orientierenden Einfl. des I-Gitters geraten. Beim Bewegen des I-Kristalls erfolgt kein Aufwachsen von II auf I. Die Verwendung von I-Körnern für die Züchtung von II-Kristallen ist nur unter ganz bestimmten Bedingungen möglich, die diesen Weg für die Praxis ausschließen. Die

ganze Erscheinung kann am besten als epitax. Wachstum von II auf I betrachtet werden. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 104—05. 1948. Leningrad, Univ., Kristallograph. Kabinett.) PINKOW. 190

W. A. Mokijewski, „Planetarische“ Methode der Kristallzuchtung (Kristallisation von Aluminiumkaliumalaun). Zur Ausschaltung der Unvollkommenheiten bei verschieb. Arten der Kristallzuchtung wurde ein App. verwandt, mit welchem der Kristall um die eigene vertikale Achse gedreht wird u. außerdem einen Kreis im Gefäß mit konz. Lsg. beschreibt. Mit einer derartigen App. konnten große gleichmäßige Kristalle von AlK-Alaun gezüchtet werden. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 135—41. 1948.) PINKOW. 190

Suzanne Van Dijke Beatty, Tabelle der Netzebenenabstände in $\text{Angström- oder kX-Einheiten}$ in Abhängigkeit von 2θ für verschiedene Antikathodenmaterialien. Vf. hat eine Tabelle aufgestellt, die die Netzebenenabstände d in Å u. kX für $\text{Mo-, Cu-, Co-, Fe- u. Cr-Strahlung}$ u. Werte von 2θ zwischen 5 u. 85° enthält. Die Tabelle ist bes. für die Benutzung von Röntgenspektrometern mit GEGGER-Zählern gedacht. (Physic. Rev. [2] 74. 625—26. 1/9. 1948. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.) B. REUTER. 195

Karl Erik Almin, Die Kristallstruktur von CdSb und ZnSb . Aus WEISSENBERG- u. Pulveraufnahmen wurde die Struktur der isotypen Verbb. CdSb u. ZnSb bestimmt: Orthorhomb. Translationsgruppe, für CdSb $a = 6,458$, $b = 8,236$, $c = 8,509$ kX, für ZnSb $a = 6,205$, $b = 7,725$, $c = 8,009$ kX mit $Z = 16$. Aus den Auslöschungen wird auf die Raumgruppe D_{2d}^{15} - P/bca geschlossen. In dieser besetzen Cd u. Sb je die Lage 3(c) mit den Parametern x, y, z für CdSb 0,136, 0,072, 0,108 bzw. 0,456, 0,119—0,128 u. für ZnSb 0,142, 0,081, 0,111 bzw. 0,461, 0,103—0,122. Es handelt sich um einen neuen Typ. Es ist möglich, das Gitter als einen sehr stark deformierten Diamanttyp zu betrachten. Jedes Atom ist umgeben von 4 anderen Atomen, worunter eines von der Art des Zentralatoms ist. Es ergeben sich die plausiblen Abstände (kX) Cd—Cd 2,99, Cd—Sb 2,80, 2,81, 2,91, Sb—Sb 2,81 bzw. Zn—Zn 2,58, Zn—Sb 2,66, 2,69, 2,74, Sb—Sb 2,81. (Acta chem. scand. 2. 400—07. 1948. Stockholm, Univ., Inst. of Inorg. Phys. Chem.) SCHUBERT. 195

M. A. Saikow, Die übereinstimmenden Zustände der Metalle. In Weiterentw. der Theorie der übereinstimmenden Zustände schlägt Vf. vor, die mechan. Eigg. der Metalle in Relativkoordinaten auszudrücken, wodurch alle Eigg. der Metalle durch eine Gleichung ausgedrückt werden. Die Gültigkeit der abgeleiteten Gleichung wird an Zerreiβproben von Stählen mit 0,12—1,19% C bei 20—1300° u. 0,002—50 mm/Sek. nachgeprüft. Es wird die Gleichartigkeit der Änderungen für die einzelnen Modifikationen bei -230 bis 3235° sowie der Mono- u. Polykristalle nachgewiesen. Das LUDWIGSche Prinzip der übereinstimmenden Temp. wird nur auf die einzelnen Modifikationen ausgedehnt, die VAN DER WAALSsche Theorie der übereinstimmenden Zustände auf alle festen Körper. Es wird neben dem Begriff der übereinstimmenden Temp. der Begriff der übereinstimmenden mechan. Kennzahlen eingeführt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 847 bis 856. Juni 1948. Sibirsk, Metallurg. Inst.) LEBTAG. 197

W. N. Swetschnikow, Über die Natur des Temperaturminimums von Gleichgewichtsdiagrammen binärer Metallegierungen. Zusammenfassende Übersicht. — 14 Literaturzitate. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 679—86. Mai 1948.) AMBERGER. 197

J. V. Harding und W. T. Pell-Walpole, Der Aufbau der zinnreichen Zinn-Antimon-Kupfer-Legierungen. Vff. berichten über ihre 1938—40 ausgeführten Unters. über den Aufbau Sn-reicher Legierungen mit Zusätzen bis zu 14% Sb u. 3% Cu. Es wurden 57 tern. u. 6 bin. Cu—Sn-Legierungen mit Hilfe der üblichen therm. u. mikroskop. Methoden untersucht. Die gefundenen Phasen sind denen der bin. Systeme ähnlich, vor allem die Sn-reiche feste α -Lsg., die β (SbSn) u. γ (Cu_6Sn_5). Entsprechend den Primärausscheidungen treten 3 Phasengebiete auf. Durch Zusatz von Cu wird die Temp. der peritekt. Umwandlung von β + Schmelze $\rightarrow \alpha$ des Sb—Sn-Syst. herabgesetzt, während die Temp. des Eutektiums des Cu—Sn-Syst. Schmelze $\rightarrow \alpha + \gamma$ durch Zugabe von Sb erhöht wird. Bei $239,5^\circ$ findet eine tern. Rk. β + Schmelze $\rightarrow \alpha + \gamma$ statt, wobei die fl. Phase 7,6% Sb mit 0,97% Cu enthält. Der Aufbau im festen Zustand wurde durch metallograph. Unters. an wärmebehandelten Legierungen untersucht. Die Löslichkeit von Sb im festen Zustand sinkt von etwa 9% bis auf etwa 2,5% bei 20° ab. Im Gußgefüge trat ein übersättigter α -Mischkristall mit etwa 7% Sb auf. Strukturen u. Anwendbarkeit dieser Lagermetalllegierungen werden an Hand des Diagramms untersucht. (J. Inst. Metals 75. 115—30. Nov. 1948. London, Philips Labor., Philips Lamps, Ltd.) GOY. 197

D. W. Wakeman und G. V. Raynor, Der Aufbau von Aluminium-Mangan-Magnesium- und Aluminium-Mangan-Silber-Legierungen mit besonderer Berücksichtigung der Bildung ternärer Verbindungen. Vff. untersuchten die Systeme Al—Mn—Mg u. Al—Mn—Ag. Im ersten Syst. treten beim Gleichgewicht in festen Al-reichen Legierungen die α -, MnAl_3 -

u. Mg_3Al_2 -Phasen auf u. eine bislang unbekannt tern. Verb. T (MnMg). Die Einstellung des Gleichgewichtes geht langsam vor sich u. erfordert längere Anlaßzeiten. Auf Grund eines Vers. bei dem die Probe 204 Tage bei 400° erhitzt wurde, wird vermutet, daß es sich bei T um die Zus. $(MnMg)_3Al_{10}$ bzw. $MnMgAl_{10}$ handelt. Unterr. langsam abgekühlter Legierungsproben lassen darauf schließen, daß sich T peritekt. aus $MnAl_6$ u. $MnAl_4$ bildet, doch sind die Zustandsfelder der Primärkristallisation nicht ausreichend bekannt. Das Gleichgewicht von Al-Mn-Ag-Legierungen im festen Zustand weist im Al-reichen Teil nur die α - u. $MnAl_6$ -Phasen auf u. die γ -Phase des Al-Ag-Systems. Nach längerer Anlaßzeit bei 495° zeigte sich ein weites ($\alpha + MnAl_6$)-Feld, eine tern. Verb., die im Gleichgewicht mit der festen α -Lsg. steht, wurde nicht festgestellt. Die Löslichkeit von Ag in Al im festen Zustand im Temperaturgebiet zwischen 400–520° wird nochmals bestimmt. In der theoret. Diskussion der Ergebnisse wird die T (MnMg)-Phase mit dem Auftreten der tern. E-Phase im Syst. Al-Cr-Mg verglichen. Über den Einfl. der Atomgröße auf die Bldg. tern. Verbb. wird abschließend berichtet. (J. Inst. Metals 75, 131–50. Nov. 1948. Birmingham, Univ.)

Gov. 197

Constantin Sălcănu, *Neues Verfahren zur Messung der Viscosität von Metallen*. Mit Hilfe von Torsionsschwingungen werden nach der von K. HONDA (1921) abgeleiteten Beziehung $\eta = 2,81 J/\pi r^4 T$ (l Länge, r Halbmesser, J Trägheitsmoment der Probe, T Halbwertszeit der Schwingungen) die Viscositätskoeff. η von Metallen bestimmt. Die erhaltenen Werte liegen zwischen $6 \cdot 10^8$ für Al u. $481 \cdot 10^8$ für Wasser. Sie sind im allgemeinen größer als die früher angegebenen Werte. Für reines Fe u. für Stahl ergeben sich übereinstimmende Werte von $21,5 \cdot 10^8$. Bei höheren Temp., die durch elektr. Stromerhitzung erzeugt wurden (ihre Werte sind nicht angegeben, sondern nur die Heizstromstärken von 3 u. 5 A bei Drahtdurchmessern von 0,51 mm), ergab sich eine höhere Viscosität als bei Zimmertemperatur. Für Ag z. B. sind die Werte 51, 60 u. $78 \cdot 10^8$ bei 0, 3 u. 5 A. Bemerkenswert ist, daß bei 5 A die Schwingungen bei Eisen aperiod. wurden, während sie bei Stahl ihren gedämpften period. Charakter beibehielten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1798–1800. 31/5. 1948.)

KOCHENDÖRFER. 200

G. Masing, *Zur Theorie der Verfestigung durch plastische Deformation*. Nach einer Übersicht über die bisherigen Theorien der Kristallplastizität, wird die Annahme näher diskutiert, daß die Gleitgeschwindigkeit durch die Wanderungsgeschwindigkeit der Versetzungen u. nicht durch ihre Bildungsgeschwindigkeit bestimmt ist. Das Modell von TAYLOR, nach dem eine elast. Wechselwrkg. zwischen den Versetzungen besteht, führt, wie die Rechnung zeigt, in Widerspruch mit der Erfahrung zu einer bedeutenden Herabsetzung des Elastizitätsmoduls. Dagegen kann mit der Vorstellung von MOTT, daß die Wanderung der Versetzungen durch Eigenspannungen erschwert wird, die Verfestigung qualitativ richtig erklärt werden, wobei einige Schwierigkeiten der bisherigen Ansätze nicht auftreten. Vf. weist auf einige erforderliche Modifikationen dieser Theorie hin. (Z. Physik 124, 586–601. 1948. Göttingen, Inst. für allg. Metallkunde.)

KOCHENDÖRFER. 200

Fritz Röhm und Albert Kochendörfer, *Die latente Verfestigung in gedehnten Aluminiumkristallen*. Um die latente Verfestigung, die in gedehnten Kristallen mit mehreren Gleitsystemen in den bei der Dehnung nicht betätigten Gleitsystemen auftritt, messen zu können, werden vorgedehnte Al-Kristalle in Stücke parallel zu den Gleitebenen aufgeschnitten und in einem selbstregistrierenden POLANYI-App. auf Schub beansprucht. Es ergibt sich: Die Verfestigung aller Gleitsyst. einschließlich des betätigten Syst., ist im wesentlichen nur eine Funktion des Neigungswinkels der Gleitebenen gegen die Zugrichtung, die nahezu sinusförmig verläuft, wobei bei den querliegenden Systemen (Neigungswinkel $\approx 90^\circ$) ungefähr der doppelte Wert der Verfestigung wie im betätigten Syst. angenommen wird. Das Schubspannungsgesetz von E. SCHMID ist für diejenigen beiden Gleitsysteme, die nach Eintritt der Doppelgleitung an ihr teilnehmen, nicht erfüllt, u. zwar ist die im Schubvers. gemessene Verfestigung bei der vorausgehenden Einfachgleitung in dem dabei nicht betätigten Syst. während der Doppelgleitung in dem ursprüngl. betätigten Syst. kleiner als sie nach dem Schubspannungsgesetz sein sollte, d. h. die Doppelgleitung setzt später ein u. schreitet dann weiter in einer Richtung fort, als es die Gültigkeit des Gesetzes der Fall sein dürfte. (Z. Naturforsch. 3a, 648–56. Dez. 1948.)

KOCHENDÖRFER. 200

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

R. Fricke, *Aktive Zustände und Reaktionsvermögen im festen Zustand*. Vortrag. 34 Literaturzitate. (IVA 19, 192–98. 1948.)

GEHLEN-KELLER. 220

H. P. Meißner, *Chemische Reaktionsgleichgewichte*. Vf. beschreibt eine Meth. zur Abschätzung des Temperaturbereichs, in dem die Gleichgewichtskonstante für viele chem. Rkk. von organ. oder anorgan. Verbb. im gasförmigen, fl. oder festen Aggregatzustand „günstige“, Werte annimmt. Die Meth. enthält ein Verf. zur Abschätzung der Änderung der Normalentropie für die betreffende Rk. nach einer vorgeschlagenen Gleichung oder

einer Analogieregel. Vf. erläutert das Verf. an einigen Beispielen u. vergleicht eine Anzahl nach der vorgeschlagenen Gleichung berechneten Normalentropien mit den bekannten Werten. (Ind. Engng. Chem. 40. 904—08. Mai 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)
FREIWALD. 221

Cornelius Groot und Joel H. Hildebrand, *Die Löslichkeitsbeziehungen von weißem Phosphor*. (Vgl. C. 1936. I. 711.) Die Unters. wurde nun auf weitere Lösungsm. ausgedehnt. Unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zur Verhütung der Oxydation u. Verzögerung der Bldg. von rotem Phosphor wurde die Löslichkeit in n-Heptan zwischen 0 u. 130° u. in CCl_4 zwischen 0 u. 100° gemessen; außerdem wurden rohe Messungen in Aceton zwischen 0 u. 40° ausgeführt. Ältere Messungen von A. C. CHRISTOMANOS (Z. anorg. Ch. 45. [1905.] 132) für Bzl. weichen von den Ergebnissen der Vff. ab bzgl. der Neigung der Kurve log Molenbruch in gesätt. Lsg. gegen $10^4/T$, was vielleicht durch die Abscheidung einer Kristallform des P_4 von verschied. Energie aus Bzl., vielleicht auch durch ungenaue Messungen von CHRISTOMANOS zu erklären ist. — An den Meßergebnissen sowie den Daten aus der Literatur für die Lösungsm. CS_2 , Bzl. u. Ac. wurde die Gleichung für die Löslichkeit der fl. u. festen Phase geprüft. Die Theorie ist imstande, die großen Unterschiede in der Löslichkeit des Phosphors in CS_2 u. CCl_4 zu erklären. Die Heptan-Löslichkeit, die etwas aus der Reihe fällt, hat Parallelen im Verh. von Jod, Schwefel u. a. Stoffen; die Diskrepanz wird wesentlich verringert, wenn man die Entropie des Mischens von Moll. von ausgesprochen verschied. Größe berücksichtigt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3815—18. Nov. 1948. Univ. of California, Chem. Labor.)
V. DECHEND. 224

Stuart H. Brinkley jr., *Kontaktzeiten von in kontinuierlichem Fluß reagierenden Systemen mit Volumenänderung*. Mit den hydrodynam. Gleichungen in den Formulierungen von EULER u. LAGRANGE wird eine Beziehung zwischen Raumgeschwindigkeit u. Kontaktzeit entwickelt für Systeme, bei denen die Rk. von einer Volumenänderung begleitet ist. (Ind. Engng. Chem. 40. 303—07. Febr. 1948. Pittsburgh, Pa., U. S. Bur. of Mines.)
BEHRLE. 225

G. Ruess und F. Vogt, *Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxihydroxyd (Über den Ort der aktiven Eigenschaften am Kohlenstoffkristall)*. Durch therm. Zers. von Graphitoxihydroxyd (I) entsteht äußerst feiner Graphitoxihydroxydruß (II), dessen Sekundärstruktur von allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen verschieden ist. Elektronenmikroskop. beobachtetes Vorliegen feinsten Graphitlamellen wird durch Röntgen-u. Elektroneninterferenzen bestätigt. Die Messung des spezif. Widerstandes unter steigendem Druck zeigt infolge der Orientierung der Lamellen senkrecht zur Druckrichtung ein Ansteigen des Widerstandes mit dem Druck, womit die angenommene Struktur u. die Leitfähigkeitsanisotropie im Graphitkristall bewiesen wird. Die Methylenblauadsorption u. katalyt. Wirksamkeit von II im Verhältnis zur errechneten Größe der Prismen- bzw. Basisflächen zeigen, daß diese aktivierenden Wrkgg. nicht nur durch die ungesätt. Randatome in den Prismenflächen bedingt sein können. Der für die HBr-Katalyse zu erwartende Reaktionsmechanismus deutet darauf hin, daß die Basisflächen für die katalyt. Wrkg. entscheidend sind. Die Oxydation von II durch feuchten O_2 bei 480° bzw. mit konz. HNO_3 bei Wasserbadtemp. ergibt eine Beladung mit sauren Oberflächenoxyden, die die höchsten bei Aktivkohle gemessenen Werte erreicht. Gleichzeitig sinkt die katalyt. Wirksamkeit auf ca. $\frac{1}{3}$. Die sauren Oberflächenoxyde können an den Basisflächen der Kohlenstoffkristalle gebildet werden, ähnlich wie die beim I zwischen den Schichten gebundenen sauren Gruppen. Alle Unters. an den aus I erhaltenen höchstlamellaren Kohlenstoffen deuten darauf hin, daß die für die feinkristallinen Kohlenstoffe charakterist. akt. Eigg. auch durch die an den Basisflächen nach außen wirkenden Kräfte bedingt sind u. nicht nur durch die ungesätt. C-Atome der Prismenflächen bewirkt werden. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 157. 222—42. Mh. Chem. 78. 22—42. März 1948. Loja, Ecuador; Innsbruck.)
HILLER. 227

Robert P. Eischens und P. W. Selwood, *Struktur und Aktivität des Chrom-Aluminiumoxyd-Katalysatorsystems*. Es wurde die Änderung der Größe der Oberfläche eines Al_2O_3 -Katalysators in Abhängigkeit von der Konz. des Cr (1,9 bis 34,5%) untersucht u. ergab eine Abnahme der Oberfläche des Al_2O_3 -Katalysators mit zunehmender Cr-Konzentration. Als Katalysatorträger werden γ - Al_2O_3 u. Böhmit verwendet. Die Katalysatoren wurden mit Chromsäure getränkt u. im H_2 -Strom reduziert. Die Oberflächenmessungen u. früher durchgeführte magnet. Suszeptibilitätsmessungen ergaben, daß Cr auf der Al_2O_3 -Oberfläche in Kristalliten verstreut ist, welche etwa 3 Atomlagen dick sind. Aktivitätsunters. an einer Reihe von Cr- Al_2O_3 -Katalysatoren. — Die Cyclisierung von n-Heptan ergab eine enge Beziehung zwischen der magnet. Suszeptibilität u. der Aktivität des Cr im Katalysator. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2271—73. Juni 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)
GOTTFRIED. 227

B. Anorganische Chemie.

H. N. Wilson und J. G. M. Bremner, *Disproportionierung in anorganischen Verbindungen*. Die Disproportionierungs-Rkk. werden in 2 Gruppen eingeteilt: 1. durch Elektronenübergang bedingte (Beispiel: $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$), 2. durch Atomübergang gekennzeichnete Rkk. (Beispiel: $3\text{NaClO} = \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$). Eine allgemeine Theorie über diese Klasse von Rkk. existierte bisher nicht. Vff. behandelten das Problem von der energet. Seite u. besprechen eine große Anzahl von Beispielen. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 2. 1—24. 1948. Durham, I. C. I. Ltd., Billingham Co., Res. Dep.) DEWALD. 228

Paul Rémy-Genneté und Jeanne Bourhis, *Die katalytische Wirkung von Feuchtigkeit bei der Herstellung von Ammoniak aus Ammoniumsalzen und Kalk*. Vff. untersuchen die Rk. zwischen NH_4Cl u. Kalk, die zu Ammoniak führt, in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit. Zunächst wurde die Rk. bei Ausschluß von W., in einem Vakuum von etwa $1/100$ mm Hg u. in durch P_2O_5 getrockneter Atmosphäre untersucht. Hierbei beginnt die Rk. erst bei etwa 125—130°. Wird dieselbe Rk. unter den gleichen Bedingungen mit Ausnahme der P_2O_5 -Füllung der App., die durch $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ersetzt ist, durchgeführt, so beginnt die Zers. bereits bei gewöhnlicher Temperatur. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 128 bis 129. 12/7. 1948.) ZINNER. 243

Kenneth S. Pitzer und Edgar F. Westrum, *Die Thermodynamik des Systems KHF_2 , KF , HF und die Natur der Wasserstoffbindung in KHF_2* . Vff. untersuchen die Rk. $\text{KHF}_2 \rightleftharpoons \text{KF} + \text{HF}$ mit Hilfe therm. u. chem. Gleichgewichtsbestimmungen u. zeigen, daß die Stellung des Protons im KHF_2 beim absol. Nullpunkt keine restliche Entropie aufweist. Das therm. Verh. des KHF_2 zeigt keine Tieftemperatur-Anomalie, die mit der allmählichen Ordnung unsymm. angeordneter Protonen zusammenhängen könnte. Daraus wird geschlossen, daß das Proton im KHF_2 -Ion zentral angeordnet ist. Die Beziehung zu den spektroskop. u. anderen verwandten Eig. des KHF_2 wird diskutiert. (Science [New York] 108. 676. 17/12. 1948. Berkeley, Univ. of California.) B. REUTER. 246

Alfred Weißler und Herbert W. Cooper, *Umwandlung chemischer Verbindungen durch Ultraschallbestrahlung*. Vff. untersuchten die Abspaltung von J aus KJ in wss. Lsg. unter der Einw. von Ultraschallwellen (Leistung 600 Watt, Frequenzen 400—15000 kHz). Als Material für die Reaktionsgefäße eignete sich Glas am besten, Porzellan, Metall u. Polythen waren weniger geeignet. Die Reaktionsgeschwindigkeit v hängt von dem Füllungsgrad ab; z. B. war v für ein Reagensglas von 50 · 400 mm am höchsten bei einer Flüssigkeitsmenge von 200 cm. Verschied. Frequenzen geben zwar ebenfalls verschied. v-Werte, doch wird dieser Einfl. auf die verschied. Durchlässigkeit des Glases für die einzelnen Frequenzen zurückgeführt. Die Konz. von KJ, die von 0,005—5 Mol/Liter variiert wurde, hat keinen Einfl. auf v. Schließlich wächst v etwa linear mit der Ultraschallenergie, falls die Flüssigkeitsmenge genügend groß ist; bei kleineren Voll. nimmt v bei steigender Energie nach anfänglichem Anstieg wieder stark ab. In gasfreien Lsgg. wird kein J abgeschieden. Lufthaltige Lsgg. geben mehr J als solche, die reinen O_2 oder N_2 enthalten. CCl_4 (etwa 0,1 cm in 200 cm W.) erhöht die abgeschiedene J-Menge um das Zehnfache. He enthaltende Lsgg. geben kein J, dagegen bei gleichzeitiger Ggw. von He u. CCl_4 . CO_2 gibt weder allein noch bei Ggw. von CCl_4 J. Der Einfl. des CCl_4 wird folgendermaßen erklärt: Infolge der beim Zusammenbrechen der durch die Ultraschallwellen erzeugten Hohlräume in der Fl. auftretenden starken mechan. u. elektr. Kräfte setzt sich CCl_4 mit W. um gemäß $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ u. $2\text{HCl} + [\text{O}] \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; erstere Rk. verläuft etwa 10 mal schneller als letztere. In Übereinstimmung hiermit werden beschallte Lsgg. in Ggw. von CCl_4 stark sauer. (Forecast 10. 304—07. Juli 1948.) FUCHS. 249

Carl E. Otto, *Bereitung von Ammoniummonosulfid aus -polysulfid*. Durch Luftoxydation gelb gewordene Ammoniumsulfidlsg. wird durch Red. mit manchen unedlen Metallen farblos. Dazu geeignet sind bes. Zusätze von Zn oder Cu, die dabei in ihre Sulfide übergehen. In ihrer Ggw. bleiben die Lsgg. frei von Polysulfid u. lange verwendbar, ohne merkbare Mengen Metall aufzunehmen. (J. chem. Educat. 25. 675—76. Dez. 1948. Orono, Maine, Univ.) BLUMRICH. 253

B. V. Ramachandran, *Herstellung stickstofffreier Schwefelsäure*. Neben dem bewährten Verf. von ATKINS wird empfohlen, zu etwa 250 cm³ in einem 500 cm³ KJELDAHL-Kolben befindlicher H_2SO_4 6—10 Tropfen einer 40%ig. Formalinlsg. hinzuzufügen u. bis zur völligen Farblosigkeit zu kochen. (Nature [London] 162. 450. 18/9. 1948. Madras, Central Marine Fisheries Res. Stat.) HENTSCHEL. 253

André Chrétien und Paul Hagenmüller, *Über die Existenz der Alaune in wässriger Lösung. Stabilität der entsprechenden komplexen Sulfate*. Aus kryoskop. Messungen an wss. Lsgg. von den Alaun bildenden Sulfaten konnte geschlossen werden, daß in den Lsgg.

die beiden Sulfate als komplexe Verbb. vorliegen. Die Komplexe lassen sich durch die nebenst. Formel darstellen. Die einzelnen Komplexverbb. unterscheiden sich durch ihre Stabilität in wss. Lösung. Diese wird nur durch die das Kation bildenden Elemente bestimmt, u. zwar nimmt die Stabilität in der folgenden Reihenfolge ab: Rb—K—NH₄—Na—Li—Mg—Mn^{II}. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1038—40. 15/11. 1948.) GOTTFRIED. 253

Geneviève Scoffier, *Untersuchung der Stabilität einiger komplexer Thiosulfate nach der Methode des Isotopenaustauschs*. Untersucht wurde der Austausch zwischen K₃[As(S₂O₃)₃] (I), K₃[Sb(S₂O₃)₃] (II), K₂[Bi(S₂O₃)₃] (III) u. Na₂[Cu(S₂O₃)₂] (IV) u. den aktivierten As₂⁺O₃, Sb₂⁺Cl₃, Bi₂⁺Cl₃ u. Cu*SO₄. Das Komplexsalz wurde in W. gelöst u. die äquivalente Menge (bezogen auf das Metall) des einfachen Salzes in 2n HCl zugegeben. Hierauf wurde das Komplexsalz sofort wieder mit A. ausgefällt. Der Komplex wurde durch eine starke Säure zerstört, zuerst in einfaches Salz, dann in Oxyd oder Sulfid übergeführt. Ebenso wurde das Filtrat behandelt. Mit einem G.-M.-Zählrohr wurden hierauf die Aktivitäten beider Komponenten bestimmt. Innerhalb 10—12 Min. wurde der folgende Austausch beobachtet: As in I bei 3° 50—72%, Sb in II bei 3° 83%, bei 17° 95%, Bi in III bei 17° 99% u. Cu in IV bei 17° 30%. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 63—64. 5/7. 1948.) GOTTFRIED. 253

Egon Wiberg, Karl Hertwig und Artur Bolz, *Das „anorganische Benzol“ B₃N₃H₆*. 3. Mitt. *Zur Kenntnis der beiden symmetrischen Trimethylborazole („anorganisches Mesitylen“)*. (2. vgl. C. 1948. II. 472.) Vom „Borazol“ B₃N₃H₆ leiten sich 2 anorgan. Mesitylene, „Trimethylborazole“, ab (CH₃ am B oder am N), deren physikal. Eigg. weitgehend mit denen des organ. Analogons übereinstimmen. — B₃N₃H₃R₃ (R = CH₃), *B-Trimethylborazol* (I) kann leicht durch Erhitzen eines äquimol. Gemisches von Bormethyl u. NH₃ unter 20 at Druck auf 320—340° dargestellt werden. Die Umsetzung verläuft über eine

Reihe von Zwischenstufen: BR₃ + NH₃ → BR₃ ··· NH₃ (a) $\xrightarrow[280^{\circ}]{-\text{CH}_4}$ BR₂ ··· NH₂ (b) $\xrightarrow[330^{\circ}]{-\text{H}}$ BR ··· NH (c) → (—BR ··· NH—)₃, die sich bei passender Wahl der Reaktions-

bedingungen abfangen lassen. Erhitzt man a unter 20 at auf 280° im Einschlußrohr, so entsteht b, „anorgan. Isobutylene“, das bei Zimmertemp. ein bei Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung leicht zu einer klaren, beweglichen Fl. kondensierbares Gas bildet, das große Neigung zu Polymerisation u. Addition zeigt. Oberhalb Zimmertemp. ist b monomer, unterhalb Zimmertemp. dimer. Die Dampfdrucke der durch Abschrecken des monomeren Dampfes erhältlichen metastabilen monomeren Fl. (Kp. + 4°, mittlere Verdampfungswärme 5,75 kcal, n. TROUTONSche Konstante 21) lassen sich zwischen —65 u. —20° durch log p (mm) = 7,4163—1257,5/T wiedergeben, die nur bei Temp. > 10° meßbaren Dampfdrucke der thermodynam. stabileren Gleichgewichtsfl. durch log p (mm) = 9,0320—1737,6/T. Mit HCl bildet b (monomer) bei Zimmertemp. bei einem Molverhältnis 1:1 in heftiger Rk. BR₂Cl ··· NH₃ als feste, weiße, bei Zimmertemp. im Hochvakuum nicht flüchtige Substanz, die bei Einw. von überschüssigem HCl langsam bei Zimmertemp., rasch bei 50—110° in BR₂Cl u. NH₃ zerlegt wird. b (dimer) reagiert nicht mit HCl, wodurch die Annahme einer „Cyclobutan“-Struktur der dimeren Modifikation mit koordinativer Absättigung beider B- u. N-Atome bestätigt wird. Beim Erwärmen von b (dimer), d. h. Spaltung in b (monomer), tritt heftige Rk. mit HCl unter Nebelbildg. ein. Bei 2std. Erhitzen von b auf 320—340° entsteht c „Allylen“ (Methylacetylen), das in monomerer Form nicht faßbar, sondern sich spontan zum I trimerisiert. I bildet bei Zimmertemp. farblose, flüchtige, luftbeständige Kristalle, F. 31,8°, im Vakuum bis 350° beständig, sehr lösl. in Bzl. u. Dioxan, lösl. in Ae., Aceton, CCl₄, Chloroform, Diazoessigester, Essigester, Methyl- u. Äthylalkohol, unlösl. in Wasser. Aus Schwenkaufnahmen an Kristallen mit sechsseitigem Umriß ergab sich längs der Sechseckkante eine Gitterkonstante von 8,30 Å, u. ein Netzebenenabstand ⊥ Rhombenflächen von 3,50 Å. Tensionsgleichung des festen I log p (mm) = 11,8488—3258,2/T, des fl. I log p (mm) = 8,3779 minus 2199,8/T. Berechneter Kp. der Fl. 127,0°, mittlere molare Verdampfungswärme 10,06 kcal u. TROUTONSche Konstante 25. Mittlere molare Sublimationswärme der Kristalle 14,90 kcal (berechnet). Beim Erwärmen von I mit W. im Molverhältnis 1:3 auf über 100° entsteht unter NH₃-Entw. ein Ammoniakat des *Methylborsäureanhydrids* (BRO)₃, durch einen Überschuß an W. quantitativ freie *Methylborsäure* BR(OH)₂. Das Reaktionsschema der Umsetzung von I mit W. wird eingehend diskutiert. Bei 45° entsteht aus I u. überschüssigem HCl eine feste, im Hochvakuum bei Zimmertemp. nicht flüchtige Anlagerungsverb. mit 3 HCl. — *N-Trimethyl-Borazol* (II), Darst. u. Eigg. entsprechend der von SCHLESINGER, RITTER u. BURG (C. 1939. I. 54). Aus der Dampfdruckkurve log p (mm) = 7,935—2050/T erhalten dagegen Vff. F. = 132° u. mittlere molare Verdampfungswärme

wärme von 9,4 kcal. Beim Erwärmen setzt sich II unter H_2 -Entw. u. Austausch von H gegen OH mit 3 Mol W. um. Durch überschüssiges W. erfolgt quantitative hydrolyt. Ringspaltung unter Bldg. von $B(OH)_3$ u. Methylamin, II liefert mit 3 Mol. HBr einen festen, bei Zimmertemp. nicht flüchtigen Körper. (Z. anorg. Chem. 256. 177—216. Mai 1948. München, Chem. Univ.-Inst., Anorg. Abt.)

GEHLEN-KELLER. 258

Egon Wiberg und Karl Hertwig, *Das „anorganische Benzol“ $B_3N_3H_6$* . 4. Mitt. *Zur Frage der Stabilität N-phenylierter Borazole*. (3. vgl. vorst. Ref.) Orientierende Verss. zur Trennung u. Reindarst. der Zwischenprodd. $BR_3 \cdots NH_2Ph$ (a), $BR_2 \cdots NPh$ (b) u. $BR \cdots NPh$ (c) bei der Umsetzung von Bormethyl mit Anilin nach $3BR_3 + 3NH_2Ph \rightarrow (-BR \cdots NPh)_3 + 3RH$, wobei $Ph = C_6H_5$ u. $R = CH_3$. a *B-Trimethyl-N-phenylborazan*) aus einem äquimolekularen Gemisch von Bormethyl u. Anilin bei tiefen Temp. als zähfl., nach einigen Std. krist. unbeständiges Prod. F. 21° (Zers.). b (*B-Dimethyl-N-Phenylborazan*) durch mehrstd. Erhitzen von a auf 300° im Einschlußrohr bei 20 at, teilweise unter Bldg. von c (*B-Methyl-N-Phenylborazin*). Es gelang nicht b von c vollständig zu trennen. (Z. anorg. Chem. 257. 138—44. Aug. 1948.)

GEHLEN-KELLER. 258

Egon Wiberg und Artur Bolz, *Zur Borin-Hypothese der Borwasserstoff-Struktur*. 2. Mitt. *Über Aminoderivate des Monoborins BH_3* . II. *Der Verbindungstyp $BH(NR_2)_2$* . (1. vgl. C. 1949. I. 276.) *Bis-dimethylaminoborin $BH(NR_2)_2$* (I) ($R = CH_3$) entsteht unter H_2 -Entw. aus Dimethylaminoborin $BH_2(NR_2)$ u. Dimethylamin bei 200° als farblose, leichtbewegliche Fl. (F. -45° , Kp. 109°), nach Dampfdichtebestimmungen bei Zimmertemp. monomer u. als Derivat des Monoborins BH_3 aufzufassen. Aus Dampfdruckmessungen zwischen -25 u. 15° wird die Tensionsgleichung $\log p$ (mm) = $8,8204$ minus $2126,3/T$ u. zwischen 15 u. 63° $\log p$ (mm) = $7,2838 - 1684,7/T$ erhalten. I reagiert mit W. bei Zimmertemp. unter H_2 -Entw. u. Ersatz von an B gebundenem H durch OH. Bei längerem Stehen mit BH_3NR_2 bildet sich eine in feinen Nadeln krist. Substanz, die bei Zimmertemp. kaum merklich flüchtig ist u. beim Erwärmen mit der Bunsenflamme im Hochvakuum schlecht sublimiert. (Z. anorg. Chem. 257. 131—37. Aug. 1948.)

GEHLEN-KELLER. 258

Stanislas Teichner, *Einfluß von Wärmebehandlungen auf die Textur und die Struktur eines Montmorillonits*. Mittels einer früher (C. 1947. E. 181) beschriebenen Meth. hatte Vf. die Anzahl der Wassermoll. im Montmorillonit (I) bestimmt u. die Oberfläche eines natürlichen Ca-I gemessen sowie eines I, der durch Waschen mit Säure und nachfolgender Neutralisation mit NaOH in Na-I umgewandelt war. Diese MM. werden einer Wärmebehandlung von verschied. Dauer u. bei verschied. Temp. im Vakuum unterworfen. Die Oberfläche wird durch Adsorption von N_2 bei -195° gemessen. Eine Erwärmung des Na- oder sauren I im Vakuum auf 450° bewirkt den Austritt eines Teils des Konst.-Wassers. Hierdurch hat sich die Oberfläche nicht vergrößert, sondern schwach vermindert; es sind also keine Lücken entstanden, die sich in einer Vergrößerung der Oberfläche gezeigt hätten. Erhitzt man Na-I 48 Std. bei 450° im Vakuum u. hydratisiert ihn wieder durch Zufuhr von W. bei 100° , so bläht er sich auf u. zerfällt völlig. Erhitzt man ihn dann auf 180° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, so zeigt er die gleiche Oberfläche von $87 \text{ m}^2/\text{g}$ wie eine andere bei 180° behandelte Probe, von der er sich jedoch durch den Verlust von $1/4$ des Kristall-W. unterscheidet. Die Oberfläche des sauren I hängt sehr wenig von der Vakuumbehandlung ab. Erwärmung auf 450° während 24 Std. läßt ihn $2/3$ seines Konst.-W. verlieren ohne wesentliche Verkleinerung der Oberfläche. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 392—93. 9/8. 1948.)

FREIWALD. 261

W. Teichert und K. Rinman, *Beitrag zur Kenntnis der Natriummetaphosphate*. 1. Mitt.. Die Anionengewichte von Natriummetaphosphaten, die durch therm. Entwässerung von $Na_2H_2P_2O_7$ dargestellt worden waren, werden bestimmt. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß man auf diese Weise nur 3 Metaphosphate erhält, nämlich *Dimetaphosphat*, $Na_2P_2O_6$, *Trimetaphosphat*, $Na_3P_3O_9$, u. die unter der Bezeichnung „GRAHAM-sches Salz“ (I) bekannnten *Natriumpolymetaphosphate* mit einem von der Darstellungstemp. abhängigen Polymerisationsgrad. Dieses Ergebnis wird durch Pulverdiagramme u. therm. Analyse bestätigt. Das bekannte Komplexbildungsvermögen der Polyetaphosphate ist von Polymerisationsgrad abhängig. Vff. unters. die Bildungsbedingungen der Komplexsalze von I mit Erdalkalitionen durch konduktometr. Titration. Aus Trimetaphosphat u. I werden durch Ionenaustausch die entsprechenden Metaphosphorsäuren dargestellt. Potentiometr. u. konduktometr. Titrations ergaben, daß die freien Säuren sich wie stark dissoziierte Mineralsäuren verhalten, bei welchen sämtliche H-Ionen die gleiche Dissoziationskonstante haben. Die Metaphosphorsäuren sind sehr instabil; sie werden schon bei Zimmertemp. unter Spaltung hydratisiert. (Acta chem. scand. 2. 225—51. 1948. Stockholm, Angvärmeinst., Ingeniörsvetenskapsakad.)

W. FABER 264

J. Zawadzki, *Die Einwirkung gasförmiger saurer Oxyde auf feste Metalloxyde. Die Zersetzung von Carbonaten, Sulfaten und Sulfiten*. Auf Grund von 21 Arbeiten des Vf. bzw.

seiner Mitarbeiter sowie von unveröffentlichtem Versuchsmaterial wird die Kinetik der Rkk. vom Typ $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$ besprochen. Bei CaCO_3 ergab sich experimentell eine Überlagerung des Dissoziationsgleichgewichts durch Adsorptionsercheinungen. Die erhaltenen Kurven der CO_2 -Aufnahme durch CaO auch unterhalb des Gleichgewichtsdrucks p_0 erwiesen sich als abhängig von der Vorbehandlung u. Oberflächenstruktur der Probe; dasselbe bei SO_2 u. CaO , sowie CO_2 u. CdO . Bei ZnO überwiegen die Sorptionseffekte so stark, daß eine Gleichgewichtseinstellung überhaupt nicht mehr beobachtet wird u. selbst unter einem Druck von 200 at bei einer Temp., deren p_0 nur wenige at betragen würde, kein Carbonat entsteht. Die Diskussion der p-T-Kurven führt zur Annahme von Anteilen verschiedener Adsorptionsstärke des festen Oxyds u. eines Mechanismus gleichzeitiger Adsorption u. Desorption, die im Gegensatz zur aktivierten Adsorption von H_2 u. CO an ZnO bzw. von H_2 an Ni nicht in unimol. Schicht stattfindet. Röntgenograph. Unters. der festen Reaktionspartner bestätigten die Annahmen. — Weitere theoret. Behandlung der Dissoziationsgleichgewichte durch Auflösung der Vorgänge in ihre grundsätzlichen Einzelschritte unter Verwendung von Ansätzen von VOLMER u. LANGMUIR. Bei CaCO_3 u. CdCO_3 erweist sich an der Berührungsfläche der Oxyd- u. Carbonatphase eine Geschwindigkeitsgleichung $v = k(p - p_0)$ als zutreffend in der Nähe von p_0 . Verss.,

für k bei der Carbonatzers. einen Ausdruck $k = (1 - \sqrt[3]{1 - a})/t$ auf manometr. Wege zu bestätigen (a der umgesetzte Anteil), ergaben die Gültigkeit dieses Ausdrucks nur für Teilstücke der erhaltenen Druck-Zeit-Kurve, die sprunghaft anstieg. Kurz erwähnt werden das oberhalb 500° bestehende Zersetzungsgleichgewicht $4 \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaS} + 3 \text{CaSO}_4$ u. seine Verwickelung aus CaO mit SO_2 bzw. S ; ferner $(1 + x) \text{CaS} + (3 - x) (\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons (4 - 2x) \text{SO}_2 + x \text{S}_2)$. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 611–34. 18/1. Warschan, TH. Abtlg. für anorgan. Technol.) AHRENS, 270

Edward R. Tompkins, *Trennung des Radiums vom Barium mittels eines Ionenaustauschsäulen-Verfahrens*. Verss. zur Trennung von Ba u. Ra mit Hilfe des Dowex 50-Austauschers. Für eine optimale Trennung wurde das Harz feinverteilt in Form kolloidaler Agglomerate in kurzer Säule ($1 \text{ cm}^2 \cdot 15 \text{ cm}$) gebraucht. Zum Auswaschen der Erdalkalien wurde 0,5 mol. Citrat bei pH 7,5–8,0 verwendet (während für IR-1-Harz mit seiner geringeren Affinität für Kationen mit 0,23 mol. Citrat bei pH 4,75 gearbeitet wurde). Man ließ die Ausgangslsg., die $20 \mu\text{g}$ Ra, 20 mg Ba mit ^{140}Ba als Indicator (u. dem daraus sich bildenden ^{140}La) u. 20 mg Sr mit $^{89,90}\text{Sr}$ als Indicator enthielt, langsam durch die Säule laufen u. schickte die 0,5 mol. Ammonicitratlsg. (pH 7,8) mit einer Geschwindigkeit von 0,3 ml. in der Min. hinterher, wobei die Konz. an β - u. γ -Strahlern im Abfluß aus der Säule durch ein Zählrohr registriert wurde. Es wurden Fraktionen des Eluats gesammelt u. mit Hilfe der Radioaktivitäten ihre Zus. bestimmt (Tabelle u. Kurve). Die Trennung von Sr u. Ba u. von Ba u. Ra war nahezu vollständig; im wesentlichen war alles Ra in den letzten Fraktionen enthalten. Die Ergebnisse zeigen, daß die Trennung des Ra vom Ba auf techn. Basis mittels des Trennsäulenverf. leichter durchführbar sein müßte als mit der üblichen Meth. der fraktionierten Kristallisation; es ist einfach im Betrieb u. aus der Ferne kontrollierbar. Die Meth. ist wahrscheinlich auch zur quantitativen Analyse verwendbar. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3520–22. Okt. 1948. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Nat. Labor.) V. DECHEND, 286

Wilhelm Klemm, *Systeme mit Alkali-, Erdalkali- und Erdmetallen*. Elektronenbeugung, bes. die Verfolgung schnell verlaufender Vorgänge (zum Teil unveröffentlichte Verss. von A. Boettcher u. G. Möllenstedt), gefügeanalyt. Verff., Dilatometer sowie einige Fragen allg. Art werden behandelt. Ferner: Alkali- u. Erdalkalimetalle, Mg, Al, Metalle der Seltenen Erden. Unveröffentlichte Unters. von W. Klemm, F. Endter u. Mitarbeitern über Gd-Legierungen mit Ni, Fe u. Mn, die zum Teil ferromagnet. sind. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946. 25. Teil III. 244–56. Okt. 1948. Kiel, Univ.) KLEMM, 293

K. W. Andrews, *Die Gitterparameter und Schichtebenenabstände einiger künstlich hergestellter Melilithe*. Vf. stellt Gehlenit, Akermanit u. 3 Zwischenprodd. mit 25, 50 u. 75% Akermanit durch Erhitzen von entsprechenden Oxydgemischen auf 1300° her. Ein Vgl. der Röntgendiagramme dieser Reihe zeigt, daß fortschreitend vom Gehlenit zum Akermanit der isomorphe Austausch von 2 Al durch Mg + Si ein Anwachsen von a u. eine Abnahme von c bewirkt. (Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 28. 374–79. Sept. 1948. Stocksbridge, near Sheffield, The United Steel Co., Ltd., Res. and Development Dep.) B. REUTER, 294

Max Geloso und Jacques Faucherre, *Potentiometrische Titration basischer Bleinitrate mit Sodalösung*. Vff. untersuchten unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (vor allem Ausschaltung von Luft- CO_2) die Änderung des mittels Glaselektrode gemessenen pH -Wertes u. die polarograph. Änderung einer 0,05 n $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in Abhängigkeit vom Zusatz einer 2,5n Na_2CO_3 -Lsg., um die Zus. der ausfallenden bas. Nitrate zu ermitteln. Beim

Zusatz von 1 u. 1,5 Äquivalenten Na_2CO_3 weisen sowohl die pH-Kurve als auch die polarograph. Kurve Knickpunkte auf, woraus man auf die Existenz der bas. Nitrate schließen kann: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ein voluminöser, aber doch krist. Nd., Löslichkeit etwa $8 \cdot 10^{-3}$ Pb/Liter, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $3 \text{Pb}(\text{OH})_2$, kleinvolumiger, körniger Nd., Löslichkeit etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Pb/Liter. Ferner existiert noch ein schlecht definiertes bas. Nitrat in Form eines schweren, feinen Niederschlages. Bei weiterem Na_2CO_3 -Zusatz lösen sich die Ndd. auf unter Bldg. von PbO_2H^- -Ionen. Anzeichen für die Bldg. eines reinen Hydroxydes konnten in Übereinstimmung mit anderen Autoren nicht beobachtet werden. Zusatz von Elektrolyten wie KNO_3 verändert die Verhältnisse so sehr, daß darüber an anderer Stelle gesprochen werden soll. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1243—45. 8/12. 1948.)

NIEMITZ. 328

Walther Hieber und Reinhard Nast, *Metal-Stickoxyd-Komplexe*. Fortschrittsbericht über die *Nitrosylhalogenide der Eisenreihe* u. *Nitrosylcyanokomplexe von Übergangsmetallen*. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 24. Teil II. 146—54. Okt. 1948. München, TH, Inst. f. Anorg. Chemie.)

B. REUTER. 354

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Haymo Heritsch, *Über Artinit von Kraubath (Steiermark)*. Es wird zuerst ausführlich die Morphologie des nadelförmig auftretenden Artinites beschrieben. Die gravimetr. vermessenen Winkel sind tabellar. zusammengestellt. — Die opt. Orientierung wurde vom Vf. bestimmt, danach liegt n_d zwischen (100) u. (001) im spitzen Flächenwinkel. Ausführliche Angaben über LAUR-, Drehkristall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen. (Tscherma's mineralog. petrogr. Mitt. [3. Folge] 1. 150—74. Nov. 1948. Graz, Univ., Mineral.-petrogr. Inst.)

GOTTFRIED. 372

N. N. Padurow, *Ätzfiguren des Karborundes*. SiC tritt in ditrigonal-pyramidalen (C_{3v}) Kristallen als SiC-I u. in dihexagonal-pyramidalen (C_{6v}) Kristallen als SiC-II u. SiC-III auf; meist jedoch verwachsen diese Modifikationen miteinander, so daß sie kristallograph. schwer erfassbar u. zu kennzeichnen sind. Es gelang — unter Röntgenkontrolle — Ätzfiguren der einen u. andern Kristallform „rein“ zu erhalten, bei denen sich ausgesprochene Polarität der c-Achse u. verschied. Symmetrie der Basisätzfiguren bei SiC-I u. den beiden hexagonalen Formen II u. III erkennen ließ. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A. 1945—1948. 144—50. ausgegeb. 1948. Fladungen, Bayern, KWI f. Silikatforsch.)

ZEDLITZ. 372

Keith Robinson und G. W. Brindley, *Eine Bemerkung über die Kristallstruktur der Chlorite*. Drehkristallaufnahmen an Chloriten zeigen, daß die meisten Kristalle zufällige Verschiebungen aufeinanderfolgender Schichten um ganzzahlige Vielfache von $b/3$ in Richtung der b-Achse aufweisen. Nur wenige Kristalle von Pennin zeigen diese Verschiebungen nicht. Diesem lassen sich zwei gleichwertige Elementarzellen zuordnen: 1. monoklin, $a = 5,30$, $b = 9,22$, $c = 14,35$ kX, $\beta = 97^\circ 6'$. 2. rhomb., $a = 5,30$, $b = 9,22$, $c = 42,73 = 3 \cdot 14,35 \cdot \sin \beta$ kX. Andere Kristalle haben rhomb. Zellen mit dem 6- oder 12fachen c-Wert. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5. 102—08. Dez. 1948.)

HILLER. 372

Sultana Z. Ali und G. W. Brindley, *Röntgenographische Untersuchung der thermischen Veränderungen an dem Chloritmineral Pennin*. Aus bis 1180° erhitztem Pennin tritt bei 800° Olivin, über 1000° Enstatit und Spinell zusammen mit Olivin auf. Der Olivin ist zum Pennin meist derart angeordnet, daß [013] u. [011] des Olivins parallel oder unter 120° zur a- bzw. b-Achse des Pennins u. die a-Achse des Olivins parallel der c-Achse des Pennins liegen. Die strukturellen Beziehungen der sich bildenden Minerale zum Pennin werden besprochen. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5. 109—15. Dez. 1948.)

HILLER. 372

L. Rüger, *Die erdgeschichtliche Chronologie*. Vf. berichtet über Arbeiten über die paläontolog. Chronologie u. über die absolut. Altersbest. auf Grund kernphysikal. Prozesse wie U-Pb-, K-Ca-, Cs-Ba-, Sm-Nd-Umwandlung. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 48. 3—6. Sept. 1948.)

HILLER. 378

L. Rüger, *Das Erdinnere*. Bericht über die Diskussion der KUHN-RITTMANN'schen Theorie der Solarmaterie als Erdinneres. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 48. 7—8. Sept. 1948.)

HILLER. 378

Carl W. Correns, *Die geochemische Bilanz*. Basierend auf der Berechnung von V. M. GOLDSCHMIDT diskutiert Vf. den Stoffumsatz, der bei der Verwitterung eines Eruptivgesteins (E), der Bldg. eines Sedimentes (S) u. der Lsg. im Meer (M) stattfindet. Wenn der Prozentgeh. eines Elementes X im Eruptiv e_x , im Sediment s_x usw. ist, so wird die Bilanz durch die Formel $E \cdot e_x = M \cdot m_x + S \cdot s_x$ wiedergegeben. Es zeigt sich, daß ältere

Angaben über die Durchschnittszus. der Sedimente nicht richtig sein können. Auf Grund der Diskussion der einzelnen Elemente kommt Vf. zu einer neuen Berechnung: SiO_2 55,64; Al_2O_3 14,44; Fe_2O_3 6,87; MgO 2,93; CaO 4,69; Na_2O 1,21; K_2O 2,87; TiO_2 0,69; P_2O_5 0,17; MnO 0,12; H_2O^+ 3,50; H_2O^- 2,04; CO_2 3,86; SO_3 0,32; C 0,65. Daraus würden folgende Mineralzus. resultieren (in %): Quarz 30; Feldspäte 9; Glimmer 23; Kaolinit 12; Montmorillonit 5,5; Chlorit 2; Kalkspat 6; Dolomit 2,5; Fe_2O_3 5,5; H_2O^- 2; Rest 2,5. Ein Vgl. dieser Zus. mit der als richtig zugrunde gelegten Zus. der Eruptive nach CLARKE u. WASHINGTON zeigt, daß bei der Verwitterungsneubldg. Quarz u. Glimmer auf Kosten der Feldspäte, Pyroxene u. Hornblenden zugenommen haben. Daher können bei der Umwandlung von Sedimenten nicht wieder magmat. Gesteine entstehen. Ein Vgl. der nach diesen Berechnungen während 10^9 Jahren gebildeten Gesamtmenge der Sedimente mit Sedimentationsgeschwindigkeiten, wie sie in der Tiefsee beobachtet wurden, führt zu dem Schluß, daß wir in einer Zeit bes. starker Abtragung leben. (Naturwissenschaften 35. 7–12, 1948.) HILLER. 378

Fritz Gassmann, *Auswertung geophysikalischer Sondierungen mit Hilfe von Potentialfeldern*. Vf. berichtet von Methoden geophysikal. Unterss., die auf dem Messen u. der Interpretation von Potentialfeldern beruhen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 335 bis 352. 1948. Zürich, ETH, Inst. für Geophysik.) HILLER. 378

W. G. Chlopin und E. K. Gerling, *Neue Daten zur Geochemie der trägen oder Edelgase*. Aus der aus der experimentellen Best. des Xe-Geh. in den Uraniniten (I) von Nordkardlien abgeleiteten Formel zur Berechnung des Alters der U-Mineralien errechnet sich bei einem Erdalter von $2 \cdot 10^9$ Jahren die Menge des durch U-Zerfall gebildeten Xe zu ca. 0,5% des Gesamtgeh. in der Erdrinde, einschl. Atmosphäre u. Stratosphäre, Kr zu ca. $1 \cdot 10^{17}$ m³. Die durch Th-Zerfall entstandenen Mengen von Xe u. Kr erreichen nur einen Bruchteil der beim U-Zerfall entstandenen Mengen. Es ist für das radioakt. He aus $1: {}^3\text{He}/{}^4\text{He} < 10^{-10}$. Beim Erdgas von Melnikowo ist ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 6 \cdot 10^{-8}$. Damit wird die Hypothese von МОУРЕУ gestützt, wonach neben dem radioakt. He im Erdgas noch ein ${}^3\text{He}$ anderer Herkunft vorliegt. Ob es astrophysikal. Ursprungs ist oder durch Kernrk. in der Erdrinde entstanden ist oder entsteht, ist noch unentschieden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 297–300. 11/7. 1948. Rad.-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 378

K. P. Rode, *Über Charnockite von Palamau, Bihar, Indien*. Es wird eine geolog. u. mikroskop. kurze Beschreibung der indischen Charnockite von Palamau gegeben u. auf das Bildungsproblem eingegangen. Es zeigt sich, daß die Charnockite nicht an eine bestimmte petrograph. Provinz gebunden sind, sondern sich überall da gebildet haben, wo ähnliche tekton. Vorgänge stattgefunden haben. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 288–302. 1948. Zürich, Dalmianagar, Bihar, Indien.) HILLER. 380

D. P. Sserdjutschenko, *Über die chemische Konstitution und Klassifikation der Glimmer*. Die quantitative Rolle von R_3^+O^- u. $\text{R}_2^{++}\text{O}^-$ -Gruppierungen in oktaedr. Schichten im Verhältnis zu „Si“, = 4 bestimmt die Zugehörigkeit des Minerals entweder zum Muskovit, zur Zwischengruppe Muskovit-Biotit, zum Biotit oder Phlogopit. Ergänzende Unterteilungen können nach dem Verhältnis von Si zu Si + Al + Ti + Fe in der Zus. der tetraedr. Schichten vorgenommen werden. Eine wesentliche Rolle von Li in oktaedr. Schichten u. von Ti in oktaedr. u. tetraedr. Schichten ermöglicht die Ausgliederung von Li- u. Ti-Glimmern. Das Verhältnis $\text{FeO}/(\text{MgO} + \text{FeO})$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ in oktaedr. Schichten bietet die Möglichkeit, die Fe^{2+} - u. Fe^{3+} -Glimmer abzugrenzen. Die entsprechende Rolle von K u. Na begründet die Ausgliederung von K- u. Na-Glimmern. Ebenso erlaubt das Verhältnis $\text{F}_2/(\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2)$ die Grenze zwischen Hydroxyl- u. F-Glimmern abzustecken. In der isomorphen ($\text{R}_3^{++} - \text{R}_2^{+++}$) Reihe der Glimmer wird die Abhängigkeit zwischen der Position der Mineralien innerhalb dieser Reihe u. der Veränderung ihrer opt. u. a. physikal. Eigg. stark kompliziert u. überdeckt von folgenden gleichzeitig u. dabei unterschiedlich wirkenden Faktoren: Schwankungen im Gehalt von FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , F, OH; $\text{Al}^{(4)}$; $\text{Fe}^{(6)}$ u. $\text{Fe}^{(4)}$; $\text{Ti}^{(6)}$ u. $\text{Ti}^{(4)}$; dem Verhältnis der R_3^{++} - u. R_2^{+++} -Gruppen in den oktaedr. Schichten usw. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 545–48. 21/1. 1948.) PINKOW. 380

Karl Groß, *Beiträge zur Geologie und Paläontologie des Warthegebiets*. Beschreibung des Salzstockes von Salzhof u. von Fossilfunden aus dem Warthegebiet. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. B 89. 239–57. 1948. Posen, Univ., Geol.-Paläontol. Inst.) ZEDLITZ. 382

J. T. Whetton und J. O. Myers, *Feststellung und Verfolgung von Bleiglanz-Flußspatgängen in geringer Tiefe durch Widerstandsmessungen der Erde*. Vff. geben einen kurzen Überblick über die Methoden der Widerstandsmessung für geophysikal. Unterss. u. schildern dann Verf. u. Ergebnisse bei der Aufnahme von Mineralgängen in Yorkshire u. Derbyshire. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5. 161–73. Dez. 1948.) HILLER. 384

G. A. Smirnow und T. A. Smirnowa, *Die Eisenquarzite im Proterozoikumprofil des mittleren Ural*. Die Eisenquarzite (I) des mittleren Ural enthalten 40,73% SiO₂, 0,20% TiO₂, 42,18% Fe₂O₃, 14,69% FeO, 0,02% S, 0,07% P. Ihre Struktur u. Textur ist oft verschieden. Die beiden wichtigsten Abarten sind das kompakte (k) mittel- u. grobkörnige Erz mit vorwiegend hypidiomorpher Struktur u. das feinkörnige (f) Erz mit Gneistextur. k ist aus der gewöhnlichen feingestreiften Abart durch Intrusionswrkg. entstanden. Im Gegensatz zu k enthält f fast kein Pyroxen, jedoch Hornblende u. Chlorit. I bestehen aus je 30–60% Quarz u. Magnetit, rhomb. Pyroxen, Hornblende, Apatit, selten Granat, Limonit u. Hämatit. Als Erzmineral tritt vorwiegend Magnetit auf, seltener Hämatit u. Limonit. Auf Grund der petrograph. Zus., des Metamorphismusgrades und der Tektonik sind I als prim. Sediment anzusehen, außerdem bestätigt durch den geringen Geh. an Ti u. P. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 337–39. 11/7. 1948. Uraler geolog. Staatsverw.)

LEBTAG. 384

N. M. Ssinitzyn, *Über regionale Strukturen, welche die Quecksilber-Antimon-Vererzung in Süd-Ferghana bestimmen*. In der mittelasiat. Hg-Sb-Erzprovinz findet man als Haupterzminerale Zinnober u. Antimonit. Stellenweise treten bedeutende Fluorit-anreicherungen auf. Abbauwürdige Erzkonz. sind meist an Brüche (tekton. Kontakte von Kalksteinen C₁₋₂ u. Schieferen C₂ u. S₂) gebunden. In der perm. (spätvarisz.) Phase der Tektogenese wurde das Jungpaläozoikum (Jokum) gefaltet u. saure Magmen intrudierten in die 3000–4000 m mächtigen Sedimente. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 537–39. 21/1. 1948.)

PINKOW. 384

M. C. MacEwan, *Die Tonminerale einiger schottischer Böden*. In guter Übereinstimmung mit chem. u. physikal.-chem. Analysenergebnissen wird der mineralog. Aufbau von 3 schott. Tonen, die sich durch einen bes. hohen Tonerde- (Sesquioxid-)geh. auszeichnen, in verschied. Schichthöhen durch überwiegend röntgenograph. Unters. ermittelt. Neben den üblichen Tonmineralien u. ihren Begleitern (Kaolinit, Muskovit, Goethit, Böhmit usw.) ist die Anwesenheit von Biotit sowie das Fehlen von Montmorillonit u. eine allg. große Quellfähigkeit bemerkenswert. An Hand des gesammelten Analysenmaterials von verschied. Schichten der einzelnen Lagerstätten schließt Vf. auf die jeweiligen Entstehungsstadien der einzelnen Tone. (Verre Silicates ind. 13. 41–46. Jan. 1948.)

ANKA. 384

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

N. A. Poddubnaja und N. I. Gawrilow, *Spektrophotometrie der „Biuret“-Komplexe als Untersuchungsmethode der Eiweißstoffe*. 6. Mitt. *Absorptionsspektren der Lösungen von Kupferkomplexen einiger Amide*. (4. vgl. C. 1942. II. 385.) Die untersuchten Verbb. bilden 3 Typen von Cu-Komplexen: blauviolett sind diejenigen der Oxamid-Derivv. mit dem Absorptionsmaximum (Max.) bei 580 mμ, violett diejenigen der Malonamid-Derivv., Max. bei 560 mμ, u. rot diejenigen der Biuret-Derivv., Max. bei 530 mμ. CH₃, C₂H₅ oder C₆H₅, als Substituenten in diese Verbb. eingeführt, erhöhen die Beständigkeit der entsprechenden Cu-Komplexe, ändern die Lage des Max. nicht, bedingen aber Änderung der Absorptionsintensität. Funktionelle Gruppen als Substituenten erhöhen die Intensität u. ändern das Max. der Absorption.

Versuche: Zu der Lsg. der zu untersuchenden Verb. in 3%ig. KOH wurde so viel (CH₃CO₂)₂Cu-Lsg. hinzugefügt, daß ein Nd. von Cu(OH)₂ entstand. Die nach Abzentrifugieren des Nd. resultierende Lsg., in den meisten Fällen 0,01 mol., wurde spektrophotometriert. Aus N,N'-Diäthylloxamid wurde der Cu-Komplex nach der Meth. von RISING gewonnen. Nachst. die untersuchten Verbb., die Wellenlänge (λ) des Max. u. die zugehörige Intensität (ε) für 0,01 mol. Lösungen. Oxamid, λ 582 mμ; ε 0,06. Äthylloxamid, λ 582; ε 0,109. Phenylloxamid, λ 582; ε 0,145. Malonamid, λ 560; ε 0,068. Methylmalonsäurediamid, λ 560; ε 0,140. Äthylmalonsäurediamid, λ 560; ε 0,170. Dibrommalonsäurediamid, λ 560; ε 0,197. Oxaluramid, λ 560; ε 0,151. Amidooxalylbiuret, λ 560; ε 0,198. Oxamidhydroxamsäure, λ 693; ε 0,288. N,N'-Diäthylloxamid, λ 693; ε 0,135. Biuret, λ 530; ε 0,189. Biguanid, λ 540; ε 0,210. Dicyandiamidin, λ 560; ε 0,170. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1848–59. Okt. 1948. Moskau, Univ., Labor. für Eiweißchemie.)

R. KNOBLOCH. D 118

N. A. Poddubnaja und N. I. Gawrilow, *Spektrophotometrie der „Biuret“-Komplexe als Untersuchungsmethode der Eiweißstoffe*. 7. Mitt. *Absorptionsspektren der Lösungen von Kupferkomplexen von Aminosäuren*. (6. vgl. vorst. Ref.) Die untersuchten Aminosäuren bilden Cu-Komplexe mit dem Absorptionsmaximum (Max.) bei 610–630 mμ. Durch Elektrophorese der Lsgg. wird nachgewiesen, daß sich Cu bei den Komplexen aus Aspara-

gin, β -Oxy- α -aminoisovaleriansäure (Oxyvalin) u. Glykokoll im Anion befindet. Dasselbe ist bei den zum Vgl. untersuchten Komplexen aus Biuret, Athylmalonsäureamid u. Athyloxamid der Fall.

Versuche: Die Lsgg. der Komplexe wurden, wie im vorst. Ref. mitgeteilt, hergestellt. Nachst. sind für 0,01 mol. Lsgg. Wellenlänge (λ) des Max., zugehörige Intensität (ϵ) u. Farbe angegeben. α -Alanin, λ 630 m μ ; ϵ 0,072; blau. Serin, λ 630; ϵ 0,189; violett-blau. Histidin, λ 610; ϵ 0,220; blau. Oxyvalin, λ 610; ϵ 0,224; violett. Threonin, λ 610; ϵ 0,205; violett. Leucin, λ 630; ϵ 0,100; Farbe nicht angegeben. Lysin, λ 630; ϵ 0,120; blau. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1860-65. Okt. 1948.) R. KNOBLOCH. D 118

Eleanor L. Saier und Norman D. Coggeshall, *Infrarotanalyse von organischen Gemischen unter Benutzung der durch ein Lithiumfluoridprisma aufgelösten C-H-Bandenstruktur*. Die durch die Gruppen $=\text{CH}_2$, $=\text{C}-\text{N}$, $-\text{C}-\text{H}$, CH_2 u. $-\text{CH}_3$ erzeugten Absorptionsbanden liegen alle nahe $3,4 \mu$ u. werden mit einem gewöhnlichen Instrument mit NaCl-Prisma nicht aufgelöst. Eine bessere Auflösung wird mit einem LiF-Prisma erreicht. Untersucht wurden die folgenden Gemische: 2,4,4-Trimethylpenten-(1) u. 2,4,4-Trimethylpenten-(2); n-Octan, Octen-(2) u. Octen-(1); n-Hexan u. Bzl.; n-Octanol, Methyläthylketon u. Benzylalkohol; Carbitol, n-Octan u. Octen-(2); Carbitol, n-Octan u. Äthylbenzol; Methylcyclohexan, Methyläthylketon u. Toluol; Dichlordimethyläther, n-Octan u. Äthylbenzol; Cyclohexan, A. u. Bzl.; Hexanol, n-Heptan u. Heptene (Gemisch); Methyl- u. Äthylalkohol. (Analytic. Chem. 20. 812-17. Sept. 1948. Pittsburgh, Pa., Gulf-Res. and Development Co.)
GOTTFRIED. D 120

M. C. K. Ingold, *Isotope in der Spektroskopie mehratomiger Molekel unter besonderer Berücksichtigung der Benzolmolekel*. Nach einem allg. Überblick über die Verwendung von Isotopen in der spektroskop. Unters. mehratomiger Moll. wird das Problem des Schwingungsspektr. von Bzl. (Auswahlregeln, Klassen der Schwingungen) theoret. ausführlich behandelt. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse (Ultrarot- u. RAMAN-Spektren) an C_6H_6 , D_6D_6 , 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ u. 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_4$ werden für den Grundzustand u. für den ersten angeregten Singulett-Zustand die Schwingungen zugeordnet. Weiterhin wird der Einfl. der elektron. Anregung auf die Geometrie, die elast. Bigg. u. die Nullpunktenergie behandelt. (Inst. int. Chim. Solvay, Cons. Chim. 1948. 101-59. London, W. C. 1, Univ. Coll., Sir William Ramsay and Ralph Forster Labor.)
GOUBEAU. D 120

William M. Heston jr., Edward J. Hennelly und Charles P. Smyth, *Mikrowellenabsorption und Molekülstruktur in Flüssigkeiten*. 1. Mitt. Messungen an organischen Halogeniden bei 1,27 cm Wellenlänge. Beschreibung einer App. zur Messung der DK. ϵ' u. des Verlustfaktors ϵ'' bei cm-Wellen an Fl. mit hohen dielektr. Verlusten. Man mißt den Reflexionskoeff. einer dünnen Schicht der Fl. in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Theorie der Meßmeth., Beschreibung des Auswertungsverf., Diskussion der Genauigkeit. Für $\lambda = 1,27$ cm u. Temp. von 1, 25, 40 u. 55° werden ϵ' u. ϵ'' von folgenden Fl. mitgeteilt: Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl-, Cyclohexyl- u. Äthylenbromid; n-Octyl-, n-Dodecyl-, Äthylen- u. Tetramethylenchlorid; n-Octyljodid; Chlor- u. Brombenzol, α -Chlor- u. α -Bromnaphthalin. Trägt man $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ der n-Alkylbromide in Abhängigkeit von der C-Zahl auf, so erhält man glatte Kurven, deren Maxima für 1° beim Propyl-, für 55° beim Butylbromid liegen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4093-97. Dez. 1948. Princeton Univ., Frick Chemical Labor.)
W. MAIER. D 121

Henry L. Laquer und Charles P. Smyth, *Mikrowellenabsorption und Molekülstruktur in Flüssigkeiten*. 2. Mitt. Messungen an organischen Halogeniden bei 3,22 cm Wellenlänge. (1. vgl. vorst. Ref.) Mit einer App., die der vorst. beschriebenen ähnlich ist, werden für dieselben Fl. ϵ' , ϵ'' u. $\text{tg } \delta$ für Temp. von 1, 25, 40 u. 50° ermittelt. Es wird diskutiert, wie aus diesen Daten die Relaxationszeiten τ_0 zu berechnen sind. Aus letzteren werden die freie Aktivierungsenergie, die Aktivierungswärme u. -entropie des Dipol-Relaxationsprozesses bestimmt. Über die Ergebnisse dieser Auswertung wird nur mitgeteilt, daß die Energien kleiner sind als bei der inneren Reibung, wie dies auch an anderen Fl. beobachtet wird, daß sie aber, ebenso wie die Entropien, denselben Zusammenhang mit der Mol.-Größe zeigen wie die beim Strömungsvorgang wirksamen Aktivierungsenergien u. -entropien. Der Verlauf der Entropien beweist, daß die Ordnung in der Fl. mit steigender C-Zahl bei den n-kettigen Moll. monoton zunimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4097-4102. Dez. 1948.)
W. MAIER. D 121

Edward J. Hennelly, William M. Heston jr. und Charles P. Smyth, *Mikrowellenabsorption und Molekülstruktur in Flüssigkeiten*. 3. Mitt. Dielektrische Relaxation und

Struktur in organischen Halogeniden. (2. vgl. vorst. Ref.) Auswertung der vorst. mitgeteilten ϵ' - u. ϵ'' -Werte von 27 organ. Halogeniden bei 1,27 u. 3,22 cm Wellenlänge nach der halbempirischen Beziehung für die komplexe DK. $\epsilon' - i \cdot \epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$

(COLE u. COLE, C. 1941. II. 1827). Es wird also angenommen, daß die Relaxationszeiten der Moll. sich in einer durch α charakterisierten Breite um die häufigste Relaxationszeit τ_0 gruppieren. Ergänzende Messungen lieferten die statische DK. ϵ_0 u. den Brechungsindex n_D zur Berechnung von ϵ_{∞} aus der Summe der Mol.-Refr. u. der Relaxation stimmt bei den Fl. mit nahezu kugeligen Moll. gut; je unsymmetrischer die Atompolarisationen (0,1 cm³ pro CH₂-Gruppe). Die einfache DEBYE-Theorie der dielektr. Moll. aber sind u. je tiefer die Temp. der Fl. ist, um so stärker sind die Abweichungen von der DEBYE-Theorie. Vff. führen dies einerseits auf die Vielzahl von Formen zurück, die die langkettigen Moll. durch Knäuel annehmen können, andererseits auf die verschiedenartigen Beweglichkeiten der Dipolgruppen innerhalb der Moleküle. Die ebenfalls gemessenen Viscositäten zeigen in ihrer Abhängigkeit von Mol.-Größe u. -Form den engen Zusammenhang zwischen den dielektr. Relaxationserscheinungen u. der viscosen Strömung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4102—11. Dez. 1948.) W. MAIER. D 121

C. H. Townes, A. N. Holden und F. R. Merritt, *Mikrowellenspektren von einigen linearen XYZ-Molekülen*. Es wurden die reinen Rotationspektren u. Schwingungszustände der folgenden Verb. gemessen: ¹⁶O¹²C³²S, ¹⁶O¹²C³³S, ¹⁶O¹²C³⁴S, ¹⁶O¹³C³²S, ¹⁶O¹³C³³S, ¹⁶O¹⁴C³²S, ¹⁸O¹²C³²S, ³⁵Cl¹²C¹⁴N, ³⁷Cl¹²C¹⁴N, ³⁵Cl¹³C¹⁴N, ³⁷Cl¹³C¹⁴N, ⁷⁹Br¹²C¹⁴N, ⁸¹Br¹²C¹⁴N u. ¹²⁷J¹²C¹⁴N. Die erhaltenen Frequenzen u. Intensitäten der Linien sind tabellar. zusammengestellt, desgleichen die Molekularrotationskonstanten, die intermolekularen Abstände, die Quadrupolkopplungskonstanten sowie die Q-Werte. (Physic. Rev. [2] 74. 1113—33. 1/11. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.)

GOTTFRIED. D 121

Andre C. Kibrick, *Eine polarimetrische Untersuchung von Glutaminsäure und Pyrrolidincarbonsäure*. Vff. zeigt, daß die Dehydratisierung von 1-Glutaminsäure (I) zu 1-Pyrrolidincarbonsäure (II) in 2 Std. bei 142° mit nur geringer Änderung der opt. Drehung des Syst. bewerkstelligt werden kann. Für II wird die spezif. Drehung im pH-Bereich 2 bis 11 ermittelt. Durch Vgl. der beobachteten Drehung mit den aus der Lsgg. errechneten Werten wird ferner der Einfl. des Kochens in sauren u. alkal. Lsgg. auf das Syst. I-II untersucht. Bei pH 1,2 u. 7 ist für viele Std. die Übereinstimmung gut; dies zeigt an, daß keine Racemisierung erfolgt. Letztere tritt aber rasch bei pH 12 ein. (J. biol. Chemistry 174. 845—49. Juli 1948. New York, Bronx Hospital.) SCHÖBERL. D 122

O. L. Aronow, W. M. Tatewski und A. W. Frosst, *Zur Frage der gehemmten Rotation in der Reihe der 1,2-Dihalogenäthane. Spektren der Kombinationsstreuung des Lichtes von 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dibromäthan in Lösungen*. Nachdem von MIZUSHIMA, MORINO u. HIGASI (C. 1935. I. 2155) der Einfl. verschied. Lösungsmm. auf die Gleichgewichtskonstante der Rotationsisomeren von 1,2-Dihalogenäthanen untersucht worden war, bestimmen Vff. die RAMAN-Spektren in verschied. Lösungsmitteln. Bei 1,2-Dichloräthan (I) ist die Gleichgewichtskonstante K' der Rotationsisomeren von der Natur des Lösungsm. abhängig. Nichtpolare Lösungsmm. geben höhere K'-Werte. Lösungsmm., deren Dipolmoment sich demjenigen von I nähert (z. B. A.), geben keine Änderung von K'. Nitrobenzol dagegen (großes Dipolmoment) führt zu einer Erniedrigung von K'. Danach bewirkt ein nichtpolares Lösungsm. in der Hauptsache nur eine einfache Lsg. des Stoffes. Da weiterhin der Anstieg von K' der Erhöhung der Menge der ersten Form von I entspricht, muß diese Form wenig polar oder völlig unpolar sein. Das zweite Rotationsisomere besitzt folglich ein größeres Dipolmoment als das erste. Eine Entfernung der polaren Moll. voneinander durch nichtpolare Lösungsmm. führt zu einer Erhöhung des Geh. an der nichtpolaren Form. Umgekehrt bewirken Lösungsmm. mit großem Dipolmoment eine Erhöhung des Geh. der polaren Form. Von 1,2-Dibromäthan werden die K'-Werte in CCl₄, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Bzl., A. u. Nitrobenzol gemessen. Die Werte gestatten jedoch Schlüsse, wie sie bei I gezogen wurden, nicht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1177—80. 1/6. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.)

ULMANN. D 132

O. L. Aronow, W. M. Tatewski und A. W. Frosst, *Rotationsisomerie von 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dibromäthan in Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Von Vff. werden die Spektren von 1,2-Dichloräthan (I) u. 1,2-Dibromäthan (II) untersucht, um festzustellen, welchen Einfluß verschied. Faktoren auf das Gleichgewicht der Rotationsisomerie dieser Verb. besitzen. Reines fl. I zeigt zwischen -31 u. +97° keine Änderung der Gleichgewichtskonstante K. In nicht polaren Lösungsmm. (CCl₄, Hexan, Heptan, Cyclohexan) steigt K mit der Konz. des Lösungsm. deutlich an. Polare Lösungsmm.

zeigen keinen Einfluß. Messungen in verd. Lsgg. bei verschied. Temp. ergaben Werte für K, aus denen sich die Übergangswärme errechnen ließ. Dieselbe ist wie im reinen Stoff, mit Ausnahme der Lsg. in Benzol. Im Gegensatz zu I findet man bei reinem II zwischen + 10 u. + 128° einen starken Temperaturgang von K. Die Übergangswärme für II in CCl₄, Hexan u. Bzl. entspricht innerhalb der Fehlergrenze derjenigen von reinem II, Lsg. in Heptan zeigt Abweichungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1343—45. 11/6. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.) ULMANN. D 132

M. Je. Djatkina, *Basizität von Heterocyclen*. Fußend auf früheren Arbeiten (vgl. C. 1949. I. 483) kommt Vf. zum Schluß, daß ein N im Ring enthaltendes heterocycl. Syst. um so größere Basizität haben muß, je größer die Erhöhung der Resonanzenergie bei Vergrößerung des Wertes des Resonanzintegrals γ ist. Die für Pyridin, Chinolin, Isochinolin u. Acridin errechneten Werte für die Erhöhung der Resonanzenergie, z. B. beim Anwachsen des Integrals von $\gamma = \sqrt{2}$ bis $\gamma = 2$, u. ihr Vgl. mit den Basendissoziationskonstanten dieser Verb. bestätigen dieses. Andererseits vermindert sich die Resonanzenergie z. B. beim Chinonimin, wie die Rechnungen gezeigt haben, mit dem Anwachsen von γ , woraus zu schließen ist, daß Chinonimin schwächer bas. sein muß als Pyridin, was mit dem experimentellen Befund in Einklang steht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 517—18. 21/1. 1948.) R. KNOBLOCH. D 139

I. P. Koslobajew, *Dispersion und Absorption von kurzen elektrischen Wellen in Glycerin*. Für die Wellenlängen 100—350 cm werden bei konstanter Temp. DK., Absorptionskoeff. κ u. mol. Polarisation P von Glycerin-(I) bestimmt. DK. nimmt im Bereich 100—172 cm etwas zu, geht über ein Minimum bei 250 cm u. nimmt von 270 cm an stetig ab. Der κ -Wert nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab. Nur bei 172 u. 270 cm tritt eine Zunahme auf. Bei 250 cm liegt ein Minimum. Die P-Werte sind von der Wellenlänge unabhängig. Dispersion u. Absorption der elektr. Wellen durch reines u. wss. I zeigen starke Abweichungen von der Theorie der polaren Moll. von DEBYE für die stark verd. Lsgg., die von der Analogie von fl. u. festem Körper ausgeht u. keinen anomalen Verlauf von Dispersion u. Absorption im Gebiet der elektr. Kurzwellen zuläßt. Nimmt man mit FRENKEL an, daß die Fl. im elektr. Hochfrequenzfeld dieselbe mol. Orientierung wie die quasikrist. Körper zeigen, dann ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen u. theoret. Werten besser. Die Versuchsergebnisse werden mit den Literaturwerten für reines u. wss. Glycerin verglichen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 548—51. Juni 1948. Woronesh, Univ.) LEBTAG. D 144

D. S. Davis, *Dampfdrucke von n-Alkylacrylaten und -methacrylaten*. Wiedergabe eines Nomogramms für die Dampfdrucke bei Temp. von 0—250° der Methyl- bis Hexadecylacrylate u. -methacrylate nach den Daten von REHBERG u. FISHER (vgl. C. 1949. II. 1342). (Chem. Industries 63. 844—91. Nov. 1948. Akron, Ohio, Univ.) ROTTER. D 150

D. E. Holcomb und C. L. Dorsey jr., *Thermodynamische Eigenschaften von Nitroparaffinen*. Es werden folgende Verbrennungswärmen (in kcal/Mol bei 25°) gemessen: Nitromethan (I), 175,70 \pm 0,18; Nitroäthan (II), 325,57 \pm 0,30; 1-Nitropropan (III), 481,07 \pm 0,61; 2-Nitropropan (IV), 477,34 \pm 0,17; 1-Nitrobutan (V), 637,16 \pm 32; 2-Nitrobutan (VI), 633,58 \pm 0,36; 1,1-Dinitropropan (VII), 477,22 \pm 0,33; 2,2-Dinitropropan, 434,48 \pm 0,33; 1,3-1-initropropan, 443,12 \pm 0,64, u. Trinitromethan, 112,10. Aus diesen Werten werden die Bildungswärmen berechnet. Aus Dampfdruckmessungen werden für I—VII die latenten Verdampfungswärmen abgeschätzt. Die Verbrennungswärmen sind eine lineare Funktion des Sauerstoffüberschusses der Moll.; es wurde eine empir. Gleichung zur Berechnung der Verbrennungswärme aufgestellt. (Ind. Engng. Chem. 41. 2788—92. Dez. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) GOTTFRIED. D 155

Vladimir Vand, *Viscosität von Lösungen und Suspensionen*. 3. Mitt. *Theoretische Interpretationen der Viscosität von Rohrzuckerlösungen*. (2. vgl. C. 1948. E. 710.) Unter der Annahme, daß die Rohrzuckermoleküle in Lsg. starr sind, wurde nach einer früher abgeleiteten Formel die Gestalt, die Wechselwirkungskonstante u. die Kollisionskonstante berechnet. Es zeigte sich, daß die D. der Saccharosemoll. ohne Solvathülle gleich der D. im festen Zustande ist, u. daß die D. der wss. Hülle von 1,102 auf 1,009 mit steigender Temp. abfällt. Sie ist also höher als die D. des Wassers. Aus der Temperaturfunktion der Hydratation (Zahl der Moll. W. pro Zahl der Moll. Zucker) bei unendlicher Verdünnung kann die Aktivierungsenergie zu 2,58 kcal/Mol berechnet werden, die demnach geringer ist als die Wasserstoffbindung im Eis (4,5 kcal/Mol nach PAULING). Es ist wahrscheinlich, daß die acht Hydroxylgruppen mit nicht wesentlich mehr als einem Wassermol. umgeben sind. (J. phys. Colloid Chem. 52. 314—21. Febr. 1948. Port Sunlight, Cheshire, Res. Labors., Lever Brothers and Unilever Ltd.) UMSTÄTTER. D 172

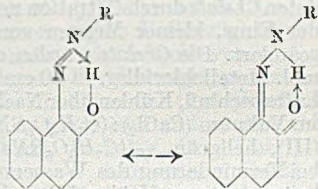
Jonathan W. White jr., *Chromatographische Trennung von aliphatischen 2,4-Dinitrophenylhydrazonen*. Gemische von aliphat. 2,4-Dinitrophenylhydrazonen lassen sich an

Bentonit mit Ac. oder Ac. + Hexan trennen. Untersucht wurden Gemische von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von Aceton, Acetaldehyd, Methyläthylketon, Propionaldehyd, Methylpropylketon, n-Butyraldehyd, n-Valeraldehyd, Methyl-n-butylketon, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd u. n-Hexylaldehyd. (Analytic. Chem. 20. 726—28. Aug. 1948. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.)

GOTTFRIED, D 177

B. A. Porai-Koschitz und L. Ss. Efron, *Über Azofarbstoffe aus 1,5-Aminonaphthol und einigen seiner Derivate*. 6. Mitt. *Potentiometrische Titration von Azofarbstoffen und einige Folgerungen über ihren Feinbau*. (5. vgl. *Журнал Общ. Химии* [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 1807.) Der nur schwach saure Charakter der o-ständigen Oxygruppe in Oxyazofarbstoffen (im Gegensatz zur p-ständigen) wird damit erklärt, daß sich zwischen einem

N-Atom einer Azogruppe u. dem O-Atom über eine Protonbrücke ein Chelating bildet. Vermutlich herrscht ein Mesomeriegleichgewicht zwischen der aciden u. der Chinonhydrazonform. Die Ionisierung dieser Formen ist deshalb schwierig, weil die erforderliche Dissoziationsenergie größer ist als der Gewinn an Resonanzenergie, der bei der Dissoziation auftritt. Zum Beweis dessen werden



4,8'-Dioxy-8-amino-1,1'-azonaphthalindisulfonsäure-(3',6') (I), 8,8'-Dioxy-4-amino-1,1'-azonaphthalindisulfonsäure-(3',6') (II), 4,8'-Dioxy-8-acetylamino-1,1'-azonaphthalindisulfonsäure-(3',6') (III) u. 4,8'-Dioxy-3,8-diacetylamino-1,1'-azonaphthalindisulfonsäure-(3',6') (IV) synthetisiert u. in alkal. Lsg. mit Säuren potentiometr. titriert. Die Titrierkurven für I, III u. IV haben 2 Wendepunkte, die Kurve für II hat nur einen, woraus zu erschen ist, daß zur Azogruppe o- (u. peri-)ständige Oxygruppen keine sauren Eigg. haben. Spektrophotometr. Messungen (KÖNIG-MARTENS) zeigten, daß das Absorptionsmaximum von I u. III beim Übergang vom sauren in das alkal. Gebiet, also mit zunehmender Ionisierung, zum langwelligeren Gebiet verschoben wird. (*Журнал Общ. Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) 929—35. Mai 1948. Leningrad, Technol. Inst., Labor. für die Technologie organ. Farbstoffe.)

HANNS SCHMIDT, D 182

Robert D. Vold, Joseph D. Grandine und Marjorie J. Vold, *Polymorphe Umwandlungen von Calciumstearat und Calciumstearatmonohydrat*. Röntgenograph. u. mittels therm. Differentialanalyse werden die polymorphen Umwandlungen von Calciumstearat (I) u. Calciumstearatmonohydrat (II) untersucht. I wird beim Erwärmen bei ca. 125° durchscheinend u. bei 150—155° nahezu durchsichtig. Bei ca. 200° verliert die M. etwas an Durchsichtigkeit u. zeigt Zunahme der Fluidität. Calorimetr. wurde eine Zunahme der Geschwindigkeit der Wärmeabsorption bei 65, 86, 123 u. 195° beobachtet. Das Verh. bei 123 u. 195° ist typ. für wahre polymorphe Umwandlungen. Oberhalb 195—280° werden Umwandlungserscheinungen nicht mehr festgestellt. Von Proben, die auf verschied. Tempp. zwischen 105° u. 320° erhitzt u. hierauf abgeschreckt worden waren, wurden Röntgenogramme aufgenommen, die eine Umwandlung bei 150° erkennen lassen. Calorimetr. konnte ein Beweis für die Umwandlung nicht erbracht werden. Die für die verschied. Proben erhaltenen langen u. kurzen Netzebenenabstände sind tabellar. zusammengestellt. Der für den langen Netzebenenabstand beobachtete Wert 49,7 Å entspricht einem Neigungswinkel der Ketten gegen die Basisebenen von 71°. Der kurze Netzebenenabstand von 4,1 Å entspricht dem für hexagonal dichtest gepackte Ketten zu erwartenden Wert. — Die Differentialerhitzungskurven von II zeigten Wärmeabsorption im Temperaturbereich von 48—73° u. eine weitere Umwandlung bei 123°. Unterss. an techn. Calciumstearat geben die gleichen Ergebnisse wie reines I. Endlich wurden die Umwandlungswärmen von I bestimmt zu 600 cal/Mol bei 65°, 4500 cal/Mol bei 86°, 11000 cal/Mol bei 123°, < 250 cal/Mol bei 150° u. 500 cal/Mol bei 195°. (J. Colloid Sci. 3. 339—61. Aug. 48. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern Calif., Chem. Dep.)

GOTTFRIED, D 190

Alex Müller und Kathleen Lonsdale, *Die Tiefemperaturform von C₁₈H₃₈. Octadecan (C₁₈H₃₈) liefert, wie auch eine Anzahl anderer KW-stoffe, 2 charakterist. Röntgendiagramme. In dem „normalen“ sind die Ketten in einer prismat. Zelle von rechteckigem Querschnitt mit ihren langen Achsen senkrecht zur Basis gepackt. Der lange Netzebenenabstand beträgt ca. 25,3 Å. Diese Form wurde beobachtet bei Temp. nahe dem F. (27°) u. bei Zimmertemp., wenn das Octadecan mehr als ca. 2,2% der C₁₆- u. C₂₀-Paraffine enthält. Die Werte der langen Netzebenenabstände dieser Form liegen in dem Diagramm Netzebenenabstand—Anzahl der C-Atome auf einer geraden Linie, die sich von C₁₁ an aufwärts mit gerad- u. ungeradzähligen Paraffinen erstreckt. Die 2., weniger symm. Form hat einen Netzebenenabstand von ca. 23 Å u. ist typ. für geradzählige Paraffine von C₆—C₂₂. Vff. untersuchten diese Form von C₁₈N₃₅, die auch bei Zimmertemp. stabil ist. Dünne Einkristallblättchen werden aus Xylol erhalten. Die Blättchen sind opt. positiv, die spitze Bisektrix tritt unter einem kleinen Winkel aus dem Blättchen heraus. LAUE-*

Aufnahmen ergaben triklone Symmetrie. Aus LAUE-Aufnahmen, Drehkristallaufnahmen u. WEISZENBERG-Aufnahmen ergaben sich die Dimensionen der Zelle zu $a = 4,28_5 \text{ \AA}$, $b = 4,82_0 \text{ \AA}$, $c = 23,07_0 \text{ \AA}$, $\alpha = 91^{\circ}6'$, $\beta = 92^{\circ}4'$, $\gamma = 107^{\circ}18'$; röntgenograph. D. bei $21^{\circ} 0,03$, D. beim F. 0,777. (Acta crystallogr. [London] 1. 129–31. Juli 1948. London, Royal Inst.)

GOTTFRIED. D 195

Melvin Calvin und Norton C. Melchior, Beständigkeit von Chelatverbindungen. 4. Mitt. Einfluß des Metallions. Nach CALVIN u. WILSON (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2003) hat Cu in Chelatmoll. eine heteropolare u. eine homöopolare Bindung. Durch letztere ist es in das Resonanzsyst. des Ions einbezogen. Es wurde der Einfl. der Ionen Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} u. Zn^{++} auf die Beständigkeit ihrer mit salicylaldehyd-5-sulfonsaurem Na (I) gebildeten Chelate durch Titration nach CALVIN u. WILSON (l. c.) untersucht. Zur Ausschaltung der Einw. kleiner Mengen von Verunreinigungen wurde die Titrationsmeth. etwas abgeändert. Die Chelate wurden dargestellt durch Eintragen von 19 cm^3 n NaOH u. 10 cm^3 mol. Metallchloridlg. in 30 cm^3 wss. Lsg. von 0,02 Mol. I, 3std. Dampfbaderhitzen unter Luftabschluß, Kühlen über Nacht, Waschen des Nd. mit 2 mal 10 cm^3 50%ig. A. u. Trocknen im Vakuum (CaCl_2): $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{SNa})_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), erbsengrün. — $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{SNa})_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), hellgrün. — $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{SNa})_2\text{Co} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (IV), hellorange. — $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{SNa})_2\text{Zn}$ (V), bei Verminderung des Wasservol. von 59 auf 43 cm^3 , gelbe Kristalle. — Die Beständigkeit nimmt von II über III u. IV nach V ab. Die einzige Beziehung der Chelatbeständigkeit zu den physikal. Eig. der Metallionen ist der Parallelismus mit den 2. Ionisationskonstanten der gasförmigen Atome. Mit Ausnahme von Zn ist die Ionisation mit der Entfernung eines Elektrons aus einer d-Bahn verbunden u. hinsichtlich der für den Ersatz dieses Elektrons verfügbaren Energie ist die Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ zu vermuten. So ist anzunehmen, daß die d-Bahn mit der Chelatbildg. dieser Metalle mit I u. analogen Verbb. zusammenhängt. Aus dem Magnetismus der festen Chelate von Co u. Ni mit Salicylaldehyd u. von III geht hervor, daß die Co-Verb. 3 u. die Ni-Verb. 2 unpaare Elektronen haben u. daß sie nicht ausschließlich kovalente, ebene dsp^2 -Verbb. sein können. Wegen des Zusammenhanges mit den 2. Ionisationspotentialen, der die Einbeziehung einer d-Bahn anzeigt, wird vermutet, daß die Struktur der Co^{++} , Ni^{++} u. Cu^{++} -Chelate eben ist u. ein Hybrid zwischen dsp^2 u. ionisch darstellt. Die Entropie von II wurde bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3270–73. Okt. 1948. Evanston, Ill., u. Berkeley, Cal., Univ.)

LEHMSTEDT. D 223

Melvin Calvin und Norton C. Melchior, Beständigkeit von Chelatverbindungen. 5. Mitt. o-Formylnaphtholchelat. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Cu-, Ni-, Co- u. Zn-Deriv. von 1-Formylnaphthol-(2) (I), 3-Formylnaphthol-(2) (II), 2-Formylnaphthol-(1) (III) u. die aus diesen Deriv. mit Äthylendiamin (IV) erhaltenen o-[2,4-Diazahexadien-(1,5)]-dinaphtholderivate (V) werden beschrieben; die relativen Beständigkeiten der Chelate werden im Hinblick auf die Theorien der Chelatbindung erörtert.

Versuche: 1-Formylnaphthol-(2) (I), F. $82,2-82,5^{\circ}$, wurde zur Reinigung aus alkoh. Lsg. mit Cu-Acetat als Chelat gefällt, dies mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zers. u. mit Wasserdampf dest.; sehr hellgelbgrüne Nadeln. — 3-Formylnaphthol-(2) (II), F. $97-98^{\circ}$, aus 3-Acetoxy-2-naphthoylechlorid durch Hydrierung in Nylol bei $150-155^{\circ}$ in Ggw. von desaktiviertem Pd-BaSO₄ u. Kochen des Filtrats mit n NaOH bis zur klaren Lsg.; nach Wasserdampfdest. orange Kristalle des Na-Salzes von II (Einenen der Mutterlaugen); hieraus mit Essigsäure (Dampfbad) hellgelbe Kristalle (A.-W.), 81% (Ausbeute). — Für 1-Oxy-2-naphthoesäure wurde F. $204-205^{\circ}$ (Zers.) gefunden. ARNOLD u. SPRENG (C. 1939. I. 3149) geben F. 191° an. — 1-Acetoxy-2-naphthoylechlorid (VI), F. $112-113^{\circ}$ durch Einrühren von 1-Acetoxy-2-naphthoesäureäthylester in die 10fache Gewichtsmenge eisgekühltes Acetychlorid u. allmähliche Zugabe von 1,1 Äquivalent PCl₅; bei Zimmertemp. auf $\frac{1}{2}$ Vol. vakuumverdampft, bei 0° Nd. abfiltriert u. mit PAc. gewaschen; 86%. — 2-Formylnaphthol-(1) (III), F. $59-60^{\circ}$, aus VI wie II, aber mit $n/2$ NaOH, 60%. — Chelate von I, II u. III: In die sd. Lsg. von 1 g I, II oder III in 50 cm^3 95%ig. A. wurden 10 cm^3 1,2 mol. Na-Acetat u. 10 cm^3 0,29 mol. wss. Lsg. des Metallchlorids eingetragen, im Vakuum zum starken Sd. gebracht, verschlossen u. 2–10 Std. auf dem Dampfbad erhitzt; Nd. bei Zimmertemp. filtriert, mit W. gewaschen u. im Vakuum (CaCl_2) getrocknet. Es wurden dargestellt: Co (III)₂ · 2H₂O (Abkürzung für Kobalto-2-formyl-1-naphtholatdihydrat), orange; nach Trocknen (140° , 0,001 mm) gelbbraun. — Co (I)₂ · 2Pyridin, Dipyridinsatz, umkrüst. aus Pyridin. — Co (II)₂ · 2,5H₂O, orange; rotorange. — Ni (I)₂ · 2H₂O, grünelb; rotorange. — Ni (III)₂ · 2H₂O, grünelb; orange. — Ni (II)₂ · 3H₂O, rotorange; rot. — Cu (I)₂ · H₂O, hellgrün; oliv. — Cu (III)₂, gelbbraun; gelbbraun. — Cu (II)₂ durch Einrühren der Lsg. von 3 g II-Na in 500 cm^3 W. in die Lsg. von 0,0072 Mol. Cu(NO₃)₂ in 1 Liter W. u. sofortiges Filtrieren; rot; rot. — Zn (I)₂ · 2H₂O, hellgrün; hellgrün. — Zn (III)₂ · 1,5H₂O, gelbgrün; gelbgrün. — Die Darst. der Zn-(II)-Verb. gelang nicht. — Chelate von V: Die heiße Lsg. von 1 g I, II oder III in 50 cm^3 95%ig.

A. wurde mit 10 cm^3 1,2 mol. Na-Acetat u. $0,27\text{ cm}^3$ 68%ig. IV versetzt, wie oben evakuiert u. 2 Std. auf dem Dampfbad erhitzt; nach Zusatz von 10 cm^3 0,29 mol. Metallchloridlg. wurde wie oben verfahren: Co-I-V [Abkürzung für Kobalto-1-[2,4-diazahexadien-(1,5)]-di-2-naphtholat], rot. — Co-III-V, purpurn. — Co-II-V, rotbraun. — Ni-I-V, rotorange. — Ni-III-V, braunrot. — Ni-II-V, orange. — Cu-I-V, braun. — Cu-III-V, braun. — Cu-II-V, hellgelb. — Zn-I-En (Abkürzung für Zink-di-1-[2,4-diazahexadien-(1,5)-6-(2-naphthol)]-2-naphtholat), entstand beim Vers., Zn-I-V herzustellen, gelb. — Zn-III-En, gelb. — Zn-II-En, gelb. — Bei den Titrationen (s. vorst. Ref.) zeigte sich gegen Schluß infolge Schwerlöslichkeit der Chelate ein TYNDALL-Effekt, wodurch genaue Bestimmungen verhindert wurden. — Bei den wichtigeren Resonanzformen von I, II u. III entspricht die Bindung zwischen C¹ u. C² rund $\frac{2}{3}$, die zwischen C² u. C³ aber nur $\frac{1}{2}$ einer Doppelbindung. Hieraus ergibt sich eine geringere Beständigkeit der Chelate von II gegenüber denen von I u. III. — Die V-Chelate bildeten sich erwartungsgemäß mit Cu, Co u. Ni, aber nicht mit Zn. Diese Änderung des Verbindungstypus ist im Einklang mit der Annahme, daß die d-Bahnen der Metalle direkt an der Chelatbindung beteiligt sind. Zn, das keine d-Bahn verfügbar hat, bildet daher eine andere Art von Verbindungen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3273—75. Okt. 1948. Berkeley, Cal., Univ.)

LEHMSTEDT. D 223

Paul Fleury, Jean Courtois und André Desjober, Über die Hydrolyse von Phosphorsäureestern von Aldehydalkoholen und Ketonalkoholen. Die Hydrolysegeschwindigkeit von Diosephosphat (Phosphorsäureester von Glykolaldehyd), Glucose-2-phosphorsäure (Ester von HATANO) u. Fructofuranose-6-phosphorsäure (Ester von NEUBERG) nimmt beim Übergang von pH 7 nach pH 2—3 schnell ab, geht durch ein Minimum u. nimmt hierauf mit steigender Säurekonz., zuerst langsam, dann sehr schnell zu. Das Verh. der Ester ist somit vollkommen verschieden von dem der Ester, die keine freie Carbonylgruppe besitzen (vgl. FLEURY u. COURTOIS, C. 1939. II. 3557 u. DESJOBERT, C. 1947. 589). Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die Ester ohne freie Carbonylgruppe (Äthyl- u. Glykolphosphorsäure) von Mineralsäuren in 1n bis 10n Lsgg. in der Reihenfolge $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ verschieden schnell hydrolysiert werden, während die Hydrolysegeschwindigkeit der 3 untersuchten Ester bei gleichen Säurenormalitäten — unabhängig von der Säure — fast gleich ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 801—03. 8/3. 1948.)

GOTTFRIED. D 224

Philip F. Tryon, Weldon G. Brown und M. S. Kharasch, Wasserstoffaustausch von Phenolen und Phenoläthern mit Deuteroalkohol. Bei Austauschrrk. von Deuteroäthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, mit Phenolen u. Phenoläthern unter milden Bedingungen (bei wenig erhöhten Temp. u. mit H_2SO_4 als Katalysator) blieb der Austausch auf die Stellen beschränkt, die bei gewöhnlichen elektrophilen Substitutionen akt. waren. Während das Hydroxyl-H in phenol. Verbb. [p-Kresol (I), 3,4-Dimethylphenol (II), 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol (III), β -Naphthol (IV), 6-Oxytetralin (V) u. 5-Oxyhydrinden (VI)] ohne Katalysator augenblicklich u. vollständig ausgetauscht wurde, war bei säurekatalysierten Kernrk. der Verteilungskoeff. wegen der aus energet. Gründen bevorzugten Bindung des D an den Alkohol < 1 . Die Grenzwerte der Austauschzahlen (nach Erreichung des Gleichgewichts) blieben deshalb um ca. 10% hinter den erwarteten Werten zurück. — In Phenolen u. Phenoläthern waren nur die zur Oxy- bzw. Alkoxygruppe o- u. p-ständigen H-Atome austauschbar. Während α -Naphthol (VII) u. sein Äthyläther 2 austauschbare H-Atome besaßen, wurde beim IV u. seinem Äthyläther nur 1 H ausgetauscht; daß dies das α -ständige H war, ergab sich daraus, daß α -Methyl- β -naphthyläthyläther überhaupt kein bewegliches H besaß. — Verss. bei etwas niedrigerer Temp. (60° anstatt 110° wie bei den vorhergehenden) zeigten, daß eine β -Methylgruppe beim Methyl- u. Isopropyläther des VII die Austauschbarkeit des H in Stellung 4 fast ganz unterdrückte, wahrscheinlich aus ster. Gründen. — Asymmetr. gebaute Phenole wie II, III, V u. VI, die den MILLS-NIXON-Effekt zeigten (Kupplungsrrk. an nur einer bevorzugten Stelle), besaßen jedoch 2 austauschbare Kern-H-Atome, deren Beweglichkeit durch kinet. Messungen nicht unterschieden werden konnte. — Die Austauschvorgänge wurden dadurch verfolgt, daß in dem durch Dest. zurückgewonnenen A. der noch vorhandene D-Geh. bestimmt wurde. Dabei wurde eine mögliche Verschiebung des Isotopen-Gleichgewichts im Laufe der Dest. außer acht gelassen. Bei allen Verss. betrug die Konz. an Phenol bzw. Phenolderiv. 0,008—0,009 Moll. in 5 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, bei den Kernrk. die H_2SO_4 -Konz. 10 mg, bei der kinet. Unters. der asymmetr. Phenole 0,5 mg in 5 cm^3 Alkohol. Folgende Substanzen wurden dargestellt u. durch Überführung in ein Nitroderiv. charakterisiert: β -Methyl- α -naphthylmethyläther, durch Methylieren von β -Methyl- α -naphthol mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, 50% (Ausbeute); daraus 1-Methoxy-2-methyl-4-nitronaphthalin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, F. 104° , hellgelbe Nadeln. — β -Methyl- α -naphthylisopropyläther, durch Umsetzen von Methylnaphthol-Na mit Isopropylbromid in sd. Dioxan; 38%; daraus 1-Isopropoxy-2-

methyl-1-nitronaphthalin, C₁₁H₁₅O₃N, F. 45°, hellgelbe Nadeln. — *α-Naphthylisopropyl-äther*, aus VII, wie vorst. beschrieben; 21%; daraus *1-Isopropoxy-1-nitronaphthalin*, C₁₃H₁₃O₃N, F. 69°, dunkelgelbe Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2003—05. Juni 1948. Chicago, Ill., Univ., G. H. Jones Labor.)
NAFZIGER, D 225

Leon M. Dorfman und W. Albert Noyes jr., *Die photochemische Zersetzung von Aceton bei 3130 Å*. Untersuchung wurde die photochem. Zers. von dampfförmigem Aceton bei 26° u. hohen Acetondrucken durch Licht der Wellenlänge 3130 Å, wobei die Lichtenergie durch verschied. Filter stark red. werden konnte. Es wurde gefunden, daß das Verhältnis C₂H₆ : CO bei genügend niedriger absorbierender Lichtintensität unter den Wert 1 fällt; CH₄ ist unter diesen Bedingungen das Hauptreaktionsprodukt. Bei steigendem Druck nähert sich das Verhältnis C₂H₆ : CO einem unteren Grenzwert, der von der Intensität des eingestrahnten Lichtes abhängt; er fällt bei niedriger Lichtintensität auch unter den Wert 1. C₂H₆ bildet sich durch Rekombination von CH₃-Radikalen; bei hohen Drucken verläuft die Rk. homogen. CH₄ wird gebildet durch die Entfernung eines H-Atoms von Aceton durch ein CH₃-Radikal. Die Aktivierungsenergie für die Rk. eines CH₃-Radikals mit einem Acetonmol. zur Bldg. von CH₄ wurde zu E = 6.5 kcal/Mol bestimmt. (J. chem. Physics 16. 557—60. Juni 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)
GOTTFRIED, D 226

A. A. Balandin und G. W. Issaguljanz, *Kinetik der katalytischen Dehydrierung von cyclischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Chromoxyd*. Vff. untersuchen die Kinetik der Dehydrierung verschied. cycl. KW-stoffe in Ggw. von auf Asbest aufgetragenem Cr₂O₃. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nach der H₂-Entw. gemessen. Für die scheinbare Aktivierungsenergie werden folgende Werte in kcal/Mol erhalten: *Cyclohexan* (I) 25,9; *Methylcyclohexan* (II) 23,7; *1,3-Dimethylcyclohexan* (III) 22,2; *Tetralin* (IV) 29,7 u. *Methyltetralin* (V) 30,4. Unter Anwendung der erhaltenen Daten für die relativen Adsorptionskoeff. (C. 1948. E. 379) u. der von BALANDIN, BOGDANOWA u. SCHTSCHEGLOWA (C. 1947. 1076) gegebenen Gleichung für die Kinetik der Rkk. im dynam. Syst. werden die Geschwindigkeitskonstanten (D) unter Eliminierung der Adsorptionsfaktoren bestimmt u. daraus die folgenden wahren Aktivierungsenergien berechnet: I 28,5; II 26,6; III 24,8; IV 33,7 u. V 35,7. Die Verss. zeigen, daß die Konstante D nur von der Temp. u. nicht von dem Partialdruck der reagierenden Substanzen abhängig ist. Als Ergebnis der Arbeit wird eine Gleichung für ein geschlossenes Syst. abgeleitet, die die Dehydrierung der angeführten KW-stoffe beschreibt, wobei die eingehenden Konstanten im dynam. System erhalten werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 261—64. 21/11. 1948. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER, D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Robert F. Nystrom und Weldon G. Brown, *Reduktion organischer Verbindungen durch Lithiumaluminiumhydrid*. 3. Mitt. *Halogenide, Chinone und verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen* (2. vgl. C. 1948. II. 819). Der Anwendungsbereich des Reduktionsmittels Lithiumaluminiumhydrid (I) wird auf weitere Verbindungsklassen ausgedehnt. Im einzelnen wurden durchgeführt: Redd. von Alkylhalogeniden zu KW-stoffen, von Nitrilen zu prim. Aminen, von aromat. Nitro- u. Azoxyverb. zu Azoverbb., von aliphat. Nitroverb. zu prim. Aminen, von Chinonen zu Hydrochinonen, von Amiden zu Aminen bzw. Alkoholen, von Aldehyden zu Alkoholen, von SCHIFFSchen Basen zu Aminen, von Lactonen zu Diolen u. von Oxidoverbb. zu Alkoholen. Die Voraussage, ob eine Verb. mit I reagieren wird, läßt sich durch einen Vgl. mit GRIGNARD-Verb. erleichtern. Diese reagieren meistens mit den gleichen Verbindungsklassen wie I, wenn auch gelegentlich nicht so leicht. I liefert auch den GILMAN-SCHULZE-Farbstest (J. Amer. Chem. Soc. 47. [1925]. 2002) mit MICHLERS Keton. Nitrile u. Cyanhydrine werden von I ohne Bldg. von sek. u. tert. Aminen red., bei Cyanhydrinen u. Dinitrilen sind die Ausbeuten wegen der Bldg. unlösl. Ndd. gering. Diese Ndd. sind unter N₂ beständig, aber pyrophor.

V e r s u c h e : I wird in 5—15% Überschuß angewendet entsprechend nachfolgenden Gleichungen: Alkylhalogenide: 4 RX + LiAlH₄ → 4 RH + LiAlX₃; Nitrile: 2 RCN + LiAlH₄ → (RCH₂N)₂LiAl; aromat. Nitroverb.: RNO₂ + LiAlH₄ = 1/2 R-N=N-R + LiAlO₂ + 2 H₂; aliphat. Nitroverb.: 2 RNO₂ + 3 LiAlH₄ = (RN)₂LiAl + 2 LiAlO₂ + 6 H₂; Azoxyverb.: 2 RN₂OR + LiAlH₄ = 2 R-N=N-R + LiAlO₂ + 2 H₂; Aldimine: 4 RCH=NR + LiAlH₄ = (RCH₂NR)₄LiAl; Epoxyde: 4 R(CH₂CH₂)O + LiAlH₄ = [RCH(CH₂)O]₄LiAl; Amide: 2 RC(=O)NR₂ + LiAlH₄ = 2 RCH₂NR₂ + LiAlO₂. In einzelnen wurden folgende Umsetzungen untersucht (Ausbeuten in Klammern): Allylbromid → *Propen* (85%); Methyljodid → *Methan* (100%); Cetyljodid → *n-Hexadecan* (95%); Styrol-dibromid, keine Rk. bei 25°; *n*-Butylchlorid, keine Rk. bei 25°; *p*-Benzochinon → *Hydrochinon* (70%); Anthrachinon → *Anthrahydrochinon* (95%); phenanthrenchinon → *Phen-*

anthrenhydrochinon (98%); Benzonitril \rightarrow Benzylamin (72%); o-Tolunitril \rightarrow o-Xyllylamin (88%); Sebacinäuredinitril \rightarrow 1.10-Diaminododecan (40%); Mandelsäurenitril \rightarrow β -Oxy- β -phenyläthylamin (48%); Lauronitril \rightarrow Tridecylamin (90%); Triphenylacetnitril, keine Rk. bei 25°; Nitrobenzol \rightarrow Azobenzol (84%); p-Nitrobrombenzol \rightarrow 4,4'-Dibromazobenzol (88%); Nitromesitylen \rightarrow Azomesitylen (71%); 2-Nitrobutan \rightarrow 2-Aminobutan (85%); ω -Nitrostyrol \rightarrow β -Phenyläthylamin (60%); Azobenzol, keine Rk. bei 25°; Azoxybenzol \rightarrow Azobenzol (99%); Benzalanilin \rightarrow N-Benzylanilin (93%); N,N-Diäthylbenzamid \rightarrow Benzylalkohol (keine Ausbeute angegeben); Acetanilid \rightarrow N-Äthylanilin (60%); N-Methylacetanilid \rightarrow N-Methyläthylanilin (91%); p-Dimethylaminobenzaldehyd \rightarrow p-Dimethylaminobenzylalkohol (95%); Zimtaldehyd \rightarrow Hydrozimtalcohol (87%); Styroloxid \rightarrow α -Phenyläthylalkohol, Kp.₂₀ 105–106°, n_D²⁰ 1,5275 (94%), N-Phenylcarbaminsäureester, F. 91°. γ -Valerolacton \rightarrow Pentandiol-(1,4) (85%). — Die unmittelbar einsetzende Red. aromat. Nitroverb. unter Auftreten der Farbe kann als Rk. auf aromat. Nitrogruppen verwendet werden. — Nitromethan reagiert explosionsartig. — Als Beispiel der Reaktionsführung ist die Rk. o-Tolunitril \rightarrow o-Xyllylamin (s. oben) angegeben: 0,2 Mol LiAlH₄ in 300 cm³ Ae., 0,2 Mol Tolunitril in 200 cm³ Ae. zutropfen, mit Eiswasser, dann Na-K-Tartrat-Lsg. versetzen, mit Ae. ausschütteln; Kp.₈₅ 134°, n_D²⁰ 1,5412. — O-Xyllylbenzamid, F. 88°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3738–40. Nov. 1948. Chicago, Univ., G. H. Jones Labor.)

A. D. Petrov und Ju. A. Oldekop, *Synthese und Eigenschaften höherer Isopropylalkohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C₂₀–C₃₄ (7.8-Diisopropyltetradecan, 7.8-Diisomylltetradecan, 10.11-Dipropyleikosan, 11.12-Dipropyldokosan, 9.10-Dioctyloctadecan und 9.10.11.12-Tetrapropyleikosan)*. (Vgl. auch Кирпич Общей Химии [J. allg. Chem.] 14. (76.) [1944.] 498.) Es werden *symm. Tetraalkyläthane* nach WURZ dargestellt. Die Ausbeuten betragen allg. 2–27% u. sind um so niedriger, je weiter das Halogen vom Kettenende entfernt ist. Ein Vgl. mit *asymm. KW*-stoffen des gleichen Typs zeigt, daß diese einen niedrigeren E. haben u. weniger viscos sind als die entsprechenden *symm. KW*-stoffe.

Versuche: Isopropylhexylcarbinol, Kp.₇₃₇ 194–195°; aus Isopropylbromid, Mg u. Önanthaldehyd in Ae. nach GRIGNARD; D.₂₀ 0,8287; n_D²⁰ 1,435; 65% (Ausbeute); daneben Heptanol-(1) (Kp. 170°; Acetat, 189–191°). Aus vorst. Verb. durch Bromierung in Ggw. von P 3-Brom-2-methylnonan, Kp. 192–194°; D.₂₀ 1,0807; n_D²⁰ 1,457; 66,4%. — 7.8-Diisopropyltetradecan, C₂₀H₄₂, Kp._{1,5} 184–186°, E. – 69°; aus 85 g vorst. Bromids u. 17 g Na durch 4std. Erhitzen in 250 g Ligroin; D.₂₀ 0,8074; n_D²⁰ 1,456; 27,3%. — 2-Methylundecanol-(5), Kp.₂₀ 128–130°; aus 18 g Isoamylbromid u. 10 g Önanthaldehyd; D.₂₀ 0,8251; n_D²⁰ 1,436; 10 g. Daraus 5-Brom-2-methylundecan, Kp.₂₂ 120–135°; 59,4%. — 7.8-Diisomylltetradecan, C₂₄H₅₀; Kp.₃ 178–182°, E. – 45°; D.₂₀ 0,8116; n_D²⁰ 1,455; 13,1%. — Tridecanol-(4), Kp.₃₃ 165–166°, aus Isoamylbromid u. Butyraldehyd mit Mg; D.₂₀ 0,8234; n_D²⁰ 0,438. — 4-Bromtridecan; D.₂₀ 1,0428, n_D²⁰ 1,462. — 10.11-Dipropyleikosan, C₂₆H₅₄, Kp._{1,5} 220–225°, E. – 46°; D.₂₀ 0,8157, n_D²⁰ 1,455. — Tetradecanol-(4), C₁₄H₃₀O; Kp.₇ 146–148°, F. 32–33°, aus Decylbromid u. Butyraldehyd, Kristalle aus A.; D.₃₂⁵² 0,8272, n_D³² 1,442. — 4-Bromtetradecan, Kp.₁₃ 167–172°; D.₂₀ 1,0416, n_D²⁰ 1,467. — 11.12-Dipropyldokosan, C₂₅H₅₂, Kp._{1,5} 213–215°, E. – 42°; D.₂₀ 0,8187; n_D²⁰ 1,459. — 4-Joddodecan, Kp.₁₁ 148–149°; aus Dodecanol-(4) u. J₂ in Ggw. von P. Bei der Rk. vorst. Verb. mit Mg u. Butyraldehyd werden 5-Propyltridecanol-(4), C₁₆H₃₄O, Kp.₁₀ 152–153°; D.₁₅ 0,8310; n_D¹⁵ 1,442 u. 9.10-Dipropyloctadecan, C₂₁H₄₀, Kp.₁₀ 197–200°, Kp._{1,2} 174–177°, E. – 60° erhalten. — 4-Brom-5-propyltridecan, Kp.₂ 148–156°. — 9.10.11.12-Tetrapropyleikosan, C₃₂H₆₆, Kp.₇ 233°, E. 0°; aus vorst. Bromid mit Na durch 30std. Erhitzen; D.₁₀¹⁴ 0,8264; n_D¹⁰ 1,460; 4,3%. — Dioctylcarbinol, aus n-Octylbromid u. Äthylformiat mit Mg u. Zers. des als Nebenprod. entstandenen nicht isolierten Dioctylmethylformiat durch 4std. Erhitzen mit 15%ig. NaOH; der A. wird im Gemisch (Kp.₃ 158–200°) mit dem entsprechenden Olefin erhalten. — 9-Bromheptadecan, Kp.₁ 180 bis 183°; aus vorst. Gemisch. — 9.10-Dioctyloctadecan, C₃₄H₇₀, Kp.₁ 242°, E. + 39°; n_D⁴⁰ 1,468; 2%. (Кирпич Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80) 859–64. Mai 1948. Gorki, Univ.)

HANNS SCHMIDT. 510

J. A. Dixon, N. C. Cook und F. C. Whitmore, *Die Dehydratisierung von Isopropyl-tert.-butylcarbinol*. 20. Mitt. Über die Dehydratisierung von Alkoholen. (19. vgl. WHITMORE, ROWLAND, WRENN u. KILMER, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942]. 1970.) 2.4.4-Trimethylpentanol-(3) (I) wurde über Al₂O₃ bei 340–375° dehydratisiert, wobei, berechnet auf umgesetztes I, 95% eines Olefingemisches u. die entsprechende Menge W. gebildet wurden. Durch Fraktionierung der Olefine konnten 2.4.4-Trimethylpenten-(1) (II) u. 2.3.4-Trimethylpenten-(2) (III) rein isoliert werden. Die übrigen Fraktionen, die 2–3 Komponenten enthielten, wurden durch Aufnahme der RAMAN-Spektren analysiert. Es wurden insgesamt gefunden: 24% 2.4.4-Trimethylpenten-(2), 24% II, 29% 2.3.4-Trimethylpenten-(1), 18% III, 3% 3-Methyl-2-isopropylbuten-(1) u. 2% 3.3.4-Trimethylpenten-(1). Der Bildungs-

mechanismus wird eingehend besprochen. Die früheren Unterss. über die Dehydratisierung des I (vgl. WHITMORE u. HOUK, J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 3714) durch Fraktionieren u. Ozonolyse der erhaltenen Olefine brachten weniger zuverlässige Resultate. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3361—63. Okt. 1948. State Coll., Pa., School of Chem. and Physics, Whitmore Labor.) GOLD. 520

M. Macheboeuf und P. Rebeyrotte, *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Alkohole*. 1. Mitt. *Katalytische Wirkung der Aminosäuren und der Proteine auf eine Reaktion zwischen den Alkoholen und verdünnter Salpetersäure*. In Ggw. von A. tritt eine deutliche Farbvertiefung der *Xanthoproteinrk.* ein. Diese Wrkg. haben auch andere Alkohole mit Ausnahme von CH_3OH , bes. *Propanol*. Es scheint sich dabei um eine Rk. zwischen verd. HNO_3 u. den Alkoholen zu handeln, die von Proteinen u. α -Aminosäuren katalysiert wird, u. zwar auch von solchen, die sonst die *Xanthoproteinrk.* nicht geben; ebenso verhalten sich auch α -Iminosäuren wie *Prolin* u. *Oxyprolin*. Die Rk. führt zu einer Substanz, die durch Zugabe von NH_4OH im Überschuß eine orange-gelbe Färbung liefert, die mit der Färbung der *Xanthoproteinrk.* prakt. ident. ist. Eine Katalyse findet auch durch einfache Amine statt, wenn auch in sehr viel geringerem Maße. Aminosäurealkohole wie *Serin* oder *Threonin* geben dagegen die Rk. mit verd. HNO_3 allein nicht u. wirken auch katalyt. schwächer als die α -Aminosäuren. Die ausgeführten Verss. u. photometr. Messungen werden ausführlich beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 601—04. Mai/Juni 1948. Inst. Pasteur.) SPAETH. 550

M. Macheboeuf und P. Rebeyrotte, *Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohole*. 2. Mitt. *Bildung von Oxalsäure und Blausäure*. (1. vgl. vorst. Ref.). Prim. aliph. Alkohole außer CH_3OH lassen sich durch verd. HNO_3 bei 100° unter Bldg. von *Oxalsäure* (I) oxydieren. Die Ausbeuten an I liegen am höchsten (etwa 15%) bei *Propanol* (II). Sek. u. tert. Alkohole geben keine I, ebensowenig aromat. Alkohole. Der Reaktionsmechanismus konnte noch nicht vollständig geklärt werden; die ursprüngliche Annahme, daß die C-Kette in II zwischen dem α - u. β -C-Atom gesprengt wird, muß deswegen angezweifelt werden, weil Hydrozimtinalkohol keine I gibt. Wenn die Oxydation zunächst am β -C-Atom angriffe, müßte zuerst Bldg. von *Malonsäure* eintreten, die aber durch verd. HNO_3 nicht zu I abgebaut wird. Bei der Oxydation von prim. Alkoholen zu I bildet sich auch etwas *HCN*; auch hier ist die Ausbeute bei Verwendung von II am größten. Die Bldg. von *HCN* findet im Gegensatz zur Bldg. von I auch bei sek. Alkoholen statt. *Glykokoll* u. andere α -Aminosäuren katalysieren die Bldg. von I u. von *HCN* nicht. Die zahlreichen Parallelverss. werden ausführlich beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 604—06. Mai/Juni 1948.) SPAETH. 550

E. J. Bourne und L. F. Wiggins, *Äthylidenderivate des Sorbits*. Es wird festgestellt, daß der von APPEL (J. chem. Soc. [London] 1935. 425) beschriebene Triäthyliden-d-sorbit (I), *Triäthyliden-d-mannit* ist, während der von SULLIVAN (C. 1945. II. 495) erhaltene wirkliche *Triäthyliden-d-sorbit* darstellt. Vff. gewinnen durch Hydrolyse von rohem, sirupösem I *2.4-Äthyliden-d-sorbit*, dessen Struktur durch Pb-Tetraacetatoxydation bewiesen wird. Für I ergibt sich dann die Struktur eines *1.3; 2.4; 5.6-Triäthyliden-d-sorbit*.

Versuche: *1.3; 2.4; 5.6-Triäthyliden-d-sorbit* (I), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$, durch Schütteln von Sorbit mit 48%ig. HBr u. Paraldehyd, Aufnehmen mit Chlf., Waschen mit W. u. Verdampfen des Lösungsm. wird ein Sirup erhalten, der aus 50%ig. A. umkrist., *Triäthyliden-mannit* (II), F. $172\text{--}174^\circ$, Nadeln, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 72,7^\circ$ ($c = 0,8$ in Chlf.) liefert; aus der Mutterlauge wird nach Einengen u. Dest. (Kp._{9,15} $102\text{--}108^\circ$) I gewonnen: F. $92\text{--}95^\circ$, Nadeln (Ac.-Pae.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 20,2^\circ$ ($c = 4,52$ in W.). I ist auch aus III (Darst. nachst.) in Chlf. mit Paraldehyd u. HCl. erhältlich. — II, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$, auch aus Mannit durch Schütteln mit Paraldehyd und HBr darstellbar. — *Mannithexaacetat*, F. $124,5\text{--}125,5^\circ$, aus II durch Hydrolyse mit nHCl bei 100° u. anschließende Acetylierung des getrockneten Reaktionsprod. mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ u. Na-Acetat; Kristalle (W.-A.). — *d-Sorbithexaacetat*, F. $100\text{--}101^\circ$, aus I wie vorst., Prismen (A.). Auch aus IV durch Hydrolyse u. Acetylierung erhältlich. — *1.3; 2.4-Diäthyliden-d-sorbit* (III), F. $212\text{--}213^\circ$, aus dem bei der Darst. von I erhaltenen Sirup durch Hydrolyse mit wss. Essigsäure; $[\alpha]_{\text{D}}^{15} - 10,9^\circ$ ($c = 5,5$ in W.). — *2.4-Monoäthyliden-d-sorbit* (IV), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 146° , Nebenprod. bei vorst. Hydrolyse, Nadeln aus A.-Ac.; $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 4,6^\circ$ ($c = 2,2$ in W.). Auch aus III durch Hydrolyse mit Essigsäure bei 100° u. Reinigung durch chromatograph. Adsorption an Al_2O_3 erhältlich. — *5.6-Diacetyl-1.3; 2.4-diäthyliden-d-sorbit*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$, F. $153\text{--}154^\circ$, aus III mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in Pyridin; Kristalle aus A.-W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 2,8^\circ$ ($c = 1,1$ in Chlf.). — *Tetraacetyl-2.4-monoäthyliden-d-sorbit*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$, F. $117\text{--}118^\circ$, aus IV durch Acetylieren; Nadeln. — Oxydation von II, III u. IV mit Pb-Tetraacetat nach HOCKETT u. Mc CLENAHAN (C. 1939. II. 2652). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1933—36. Nov. Edgbaston, Birmingham, Univ., A. E. Hills Labor.) ZINNER. 580

W. J. Croxall, F. J. Glavis und H. T. Neher, *Darstellung von Acetalen und Ketalen aus Estern von Vinyltyp*. Die Addition von Alkoholen an Vinylacetat (I) in Ggw. von HgO u. BF₃ liefert in exothermer Rk. Acetale u. Essigsäure; aus Isopropenylacetat (II) entstehen analog die entsprechenden Ketale. Mercurisulfat ist weniger wirksam, u. mit Mercuri-phosphat entstehen in der Siedehitze Halbacetalacetate (vgl. COFFMAN, A.P. 2384726), die als Zwischenstufe angenommen werden können u. die auch bei Verwendung eines Alkoholunterschusses aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden können. Die Annahme für einen solchen Reaktionsverlauf konnte dadurch gestützt werden, daß 1-Butoxyäthylacetat (III) mit n-Butanol in Ggw. von HgO u. BF₃ n-Dibutylacetat liefert. — Tert. Alkohole sind dieser Rk. nicht zugänglich; sie liefern unter Alkoholyse neben Acetaldehyd die Acetate der verwendeten Alkohole. Phenol bildet mit I neben Essigsäure in Alkalien lösl. Polymerisationsprodukte. Mercaptane u. I liefern unter den genannten Reaktionsbedingungen 2-Alkylmercaptoäthylacetate, die auch ohne Katalysator in geringer Ausbeute gebildet werden.

Versuche: *Acetaldehyd-di-n-butylacetat* (IV), aus 2 Moll. n-Butanol in Ggw. von wenig HgO + BF₃-Ätherat u. 1 Mol. I (Kp. 72,5–73°) bei 55°; nach Behandeln mit Soda Kp.₁₁ 74,5–76°, n_D²⁰ 1,4080, 88,5% (Ausbeute). — *Acetaldehyd-dimethylacetat*, Kp. 62,5 bis 64°, n_D²⁰ 1,3665. — *Acetaldehyd-diäthylacetat*, Kp. 103–104°, n_D²⁰ 1,3809. — *Acetaldehyd-diisopropylacetat*, Kp. 126,5°, n_D²⁰ 1,3890; 38%. — *Acetaldehyd-diallylacetat*, Kp. 148–149,5°; 85%. — *2-Methyl-1,3-dioxolan*, analog aus I u. Äthylenglykol, Kp. 82–83,5°, n_D²⁰ 1,3970; 68%. — *Aceton-diäthylketal*, analog aus II (Kp. 96°) u. A., Kp. 113–113,5°, n_D²⁰ 1,3891; 55%. — *Aceton-di-n-butylketal*, Kp.₃ 64,0–64,5°, n_D²⁰ 1,4120; 63%. — *Aceton-diallylketal*, Kp.₂₃ 61–62°, n_D²⁰ 1,4262; 32%. — *2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan*, Kp. 91–92°, n_D²⁰ 1,3980. — *1-Butoxyäthylacetat* (III), aus Eisessig u. wenig konz. H₂SO₄ mit n-Butylvinyläther, bei 45°, Kp.₁₄ 65°, n_D²⁰ 1,4025. — IV aus n-Butanol in Ggw. von HgO + BF₃-Methanol mit III bei 10–20°, Kp. 185–190°; 85%. — *2-n-Butylmercapto-äthylacetat*, aus n-Butylmercaptan (Kp. 97°) u. I in Ggw. von BF₃-Ätherat bei 62°. Kp.₂ 72–75°, n_D²⁰ 1,4616; 99% (in Ggw. von HgSO₄ 76%, ohne Katalysator 10%). — Die Umsetzung von tert.-Butanol mit I in Ggw. von BF₃-Methanol u. HgO liefert neben Isobutylen 15% *tert.-Butylacetat*, Kp. 97–98°, n_D²¹ 1,3875, ein höher sd. Prod. vom Kp. 98 bis 170° u. beträchtliche Mengen eines polymeren Rückstandes. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2805–07. Aug. 1948. Philadelphia, Pa., Röhm & Haas Co.) GOLD. 670

I. N. Nasarow, *Acetylderivate*. 57. Mitt. *Über den Mechanismus der Bildung heterocyclischer Verbindungen. Ringschluß von ungesättigten α-Ketoalkoholen zu Tetrahydro-β-furanonen*. (56. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 647. Nov./Dez.) Unter dem Einfl. von Phosphorsäure (D. 1,7) entstehen aus α-Ketoalkoholen Tetrahydro-β-furanone; so wurde aus 2-Methyl-5-phenylpenten-(4)-ol-(2)-on-(3) (I) 2,2-Dimethyl-5-phenyltetrahydrofuranon-(3) erhalten, während 2-Methyl-5-p-anisylpenten-(4)-ol-(2)-on-(3) (II) 2,2-Dimethyl-5-p-anisyltetrahydrofuranon-(3) ergab.

Versuche: *2-Methyl-5-phenylpenten-(4)-ol-(2)-on-(3)* (I), C₁₅H₁₄O₂, F. 39–40°, Kp.₁₁ 159–161°; aus Dimethylacetylcarbinol u. Benzaldehyd mit Na in CH₃OH; gelbes Öl, das zu Kristallen erstarrt; n_D²⁰ 1,5760. *Semicarbazon*, C₁₃H₁₇O₂N₃, F. 178°. — Beim Hydrieren von I (A., Pt) entsteht *2-Methyl-5-phenylpentanol-(2)-on-(3)*, C₁₂H₁₆O₂, Kp.₉ 137–139°, ölige Fl.; D.₂₀⁴ 1,033; n_D²⁰ 1,5125. — *2,2-Dimethyl-5-phenyltetrahydrofuranon-(3)*, C₁₂H₁₄O₃, F. 35–36°, Kp.₇ 120–121°; durch Erhitzen von I mit H₃PO₄ (D. 1,7) auf 115–120°; D.₁²⁰ 1,060; n_D²⁰ 1,5143; reagiert nicht mit (CH₃CO)₂O, Br₂ u. H₂. *Semicarbazon*, C₁₃H₁₇O₂N₃, F. 149°. — *2,2,3-Trimethyl-5-phenyltetrahydrofuranol-(3)*, C₁₅H₁₇O₂, F. 65–66°, Kp.₃ 116–117°; aus I u. CH₃MgJ bei 20–25°; aus Ae. Kristalle; n_D¹⁵ 1,5270. — *2-Methyl-5-p-anisylpenten-(4)-ol-(2)-on-(3)* II, C₁₃H₁₆O₃, Kp.₆ 184–187°; aus Dimethylacetylcarbinol u. Anisaldehyd; gelbes Öl; n_D¹⁵ 1,610. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₇O₃N₃, F. 152–153°. — Hydrierung von II (A., Pt) liefert *2-Methyl-5-p-anisylpentanol-(2)-on-(3)*, C₁₃H₁₈O₃, Kp.₁₄ 182–185°, ölige Fl.; D.₂₀⁴ 1,084; n_D²⁰ 1,5172. *Semicarbazon*, C₁₄H₂₁O₃N₃, F. 185–186°. — *2,2-Dimethyl-5-p-anisyltetrahydrofuranon-(3)*, C₁₅H₁₆O₃, F. 28–29°, Kp.₈ 157–158°; aus II analog vorst.; D.₂₀⁴ 1,105; n_D²⁰ 1,5229. Der Ringschluß kann auch durch Erhitzen mit einem Gemisch von H₃PO₄ (D. 1,7) u. 85%ig. Ameisensäure bewirkt werden. *Semicarbazon*, C₁₄H₁₉O₃N₃, F. 185°. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 107–17. Jan./Febr. Inst. für organ. Chem. Akad. der Wiss. der UdSSR.) ILBERG. 740

I. N. Nasarow und A. I. Kusnetzowa, *Acetylderivate*. 58. Mitt. *Chemie der Divinylketone*. 10. Mitt. *Anlagerung von H₂S an β-β-Dimethyldivinylketon*. Bei der Einw. von H₂S auf β-β-Dimethyldivinylketon (I) entstehen je nach den Rk.-Bedingungen verschied. Produkte: In Aceton bei 0° in Ggw. von Na-Acetat wird *2-Methylhexen-(5)-thiol-(2)-on-(4)* (II) gebildet, C₇H₁₂OS, Kp._{5,3} 87°; bewegliche, unangenehm riechende Fl.;

D.₂₀²⁰ 1,0112; D.₂₀²⁰ 1,0093; n_D²⁰ 1,5063. *Hg-Mercaptid*, C₁₄H₂₂O₂S₂Hg, F. 136,5–137°. — Wird die Rk. bei 55–60° durchgeführt, so entsteht *Bis-[1.1-dimethylpenten-(4)-on-(3)-yl-(1)]-sulfid* (III) C₁₄N₂O₂S, Nadeln aus PAe., F. 39,5–40°, Kp.₅ 172°. *Semicarbazon*, C₁₆H₂₂O₂N₆S, F. 153°. — Läßt man H₂S auf I in alkoh. Lsg. bei 0° in Ggw. von Na-Acetat einwirken u. erhitzt zum Sieden, so erhält man *2.2-Dimethyltetrahydrothiopyranon-(4)* (IV), C₇H₁₂OS, F. 29–30°, aus PAe. unangenehm riechende Kristalle. *Semicarbazon*, C₉H₁₅ON₃S, F. 186–187°. — Wird II mehrere Monate aufbewahrt, so findet Polymerisation unter Bldg. einer festen M. statt, aus der ein *Polymeres* (C₇H₁₂OS)₁₀, F. 63–64°, Pulver aus CH₃OH, isoliert wurde. Bei mehrstd. Kochen von I mit II in Aceton in Ggw. von Na-Acetat wurde ein Gemisch von III u. IV erhalten. — Vorsichtige Oxydation von III mit H₂O₂ in Eisessig liefert *Bis-[1.1-dimethylpenten-(4)-on-(3)-yl-(1)]-sulfon* (V), C₁₄N₂O₄S, F. 111–112°, aus Ä. Blättchen; bei weiterer Einw. von H₂O₂ entsteht *δ-Sulfo-γ-methyl-α-ketovaleriansäure*, F. 222–223°; aus A. Kristalle. Bei der Einw. von Ozon auf III entsteht diese Säure ebenfalls, neben V u. Ameisensäure, während bei der Oxydation mit KMnO₄ *β-Sulfoisovaleriansäure*, *Bis-[2-carboxy-tert. butyl]-sulfon* [HO₂C·CH₂·C(CH₃)₂SO₂], u. Ameisensäure erhalten wurden. — Bei mehrstd. Kochen von II in A. in Ggw. von Na-Acetat findet Übergang in IV statt. — Bei der Einw. von H₂O₂ oder KMnO₄ auf IV in Aceton entsteht *2.2-Dimethyltetrahydrothiopyran-(4)-S-dioxyd*, C₇H₁₂O₃S, F. 110–111°, aus 75%ig. A. Kristalle. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 118–26. Jan./Febr.) ILBERG. 740

I. N. Nasarow, W. M. Romanow und M. W. Kuwarsina, *Acetylderivate*. 59. Mitt. *Chemie der Divinylketone*. 11. Mitt. *Anlagerung von Alkoholen an β,β-Dimethyldivinylketon*. Niedere prim. Alkohole reagieren leicht mit der unsubstituierten Vinylgruppe von β,β-Dimethyldivinylketon (I). Hg-Salze, Mineralsäuren u. Alkali beschleunigen den Reaktionsverlauf. Bei sek. Alkoholen verläuft die Rk. wesentlich träger, während sie bei tert. Alkoholen nur in Ggw. von Katalysatoren vor sich geht. Die Rk. verläuft stufenweise, 1 Mol. Alkohol verbindet sich mit dem nichtsubstituierten Vinylrest, während der substituierte Vinylrest Alkohole nur in Ggw. von Katalysatoren bindet.

Versuche: *β,β-Dimethyldivinylketon* (I), nach NASAROW (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 4. [1940] 545). — *1-Methoxy-5-methylhexen-(4)-on-(3)*, Kp.₇ 73°; aus I u. CH₃OH durch Erhitzen auf 70–75°; KOH, H₂SO₄, HCl u. HgSO₄ beschleunigen die Rk.; n_D¹⁵ 1,4570. — Analog wurden dargestellt: *1-Athoxy-5-methylhexen-(4)-on-(3)*, Kp.₇ 76–77°; 56std. Erhitzen auf 60–65°; n_D¹⁵ 1,4540. *1-Butoxy-5-methylhexen-(4)-on-(3)*, Kp. 99–100°; 80 Std. auf 60–65° in Ggw. von HgSO₄ nur 11 Std.; n_D¹⁶ 1,4555. *1-Isopropoxy-5-methylhexen-(4)-on-(3)*, Kp.₃ 81–83°; in Ggw. von HgSO₄ 29 Std. auf 50–60°; n_D¹⁶ 1,4520. *1-tert. Butoxy-5-methylhexen-(4)-on-(3)*, Kp.₇ 92–93°; aus I u. Trimethylcarbinol; D.₂₀²⁰ 0,8996; n_D²⁰ 1,4500. *Semicarbazon*, F. 118°. — Bei langem Erhitzen von I mit CH₃OH in Ggw. von HgSO₄ *1.5-Dimethoxy-5-methylhexanon-(3)*, C₉H₁₈O₃, Kp.₁₀ 90–92°; D.₂₀²⁰ 0,9610; n_D²⁰ 1,4330. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 236–39. März/April.) OEHREN. 740

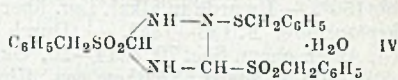
W. M. Radionow, I. W. Matschinskaja und W. M. Belikow, *Die Gewinnung von Estern der α-nitrososubstituierten Carbonsäuren*. 1. Mitt. *Nitroessigsäureäthylester*. Der durch Nitrosieren von Acetessigsäureäthylester mit NaNO₂ in Eisessig erhaltene *α-Isonitrosoacetessigsäure* (I) wird in saurem Medium durch Na₂Cr₂O₇ in 80%ig. Ausbeute zum *Nitroessigsäureester* oxydiert. Bei Verwendung von KMnO₄ ist die Ausbeute geringer, mit 10%ig. H₂O₂ + H₂SO₄ entsteht *saures Ammoniumoxalat*, mit Caroscher Säure *Oxalsäure*.

Versuche: *α-Isonitrosoacetessigsäureäthylester* (I), F. 45–47°, Kp.₅ 136–137°; aus 100 g Acetessigsäureäthylester in 120 g Eisessig; durch Zugabe von konz. NaNO₂-Lsg. (aus 60 g NaNO₂) bei 0–10°; 80% (Ausbeute). *Oxim*, C₄H₁₀O₄N₂; durch 24std. Schütteln mit NH₄OH·HCl in wss. oder alkoh. Lsg.; aus Ae. + Pac. Kristalle; F. 130° (Angaben anderer Autoren über den F. betreffen vermutlich andere der 4 möglichen Stereoisomeren). *Nitroessigsäureäthylester*, C₄H₇O₄N, Kp.₈ 83°; aus I durch Zusetzen von gesätt. Na₂Cr₂O₇-Lsg. + verd. H₂SO₄ (1 : 1); schwach äther. riechende Fl.; D.₂₀²⁰ 1,1953; n_D²⁰ 1,4250; Mol.-Refr. [MR]_D 28,4; 60,7%. *NH₄-Salz*, C₄H₁₀O₄N₂; Nadeln aus CH₃OH; F. 137–138,5° Zers. (beim schnellen Erhitzen in zugeschmolzener Capillare). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 917–20. Mai 1948. Moskau, Chemotechnolog. Mendelejew-Inst., Labor. für organ. Chemie.) HANNS SCHMIDT. 810

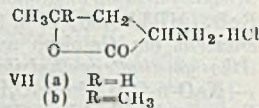
J. Böseken, *Untersuchung über die Oxyde des Thioharnstoffs*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1938. II. 1219). Thioharnstoffdioxyd hat die Konst. der Formamidinsulfonsäure (I) HN = C(NH₂)SO₂H. I ist eine schwache Säure, die sich in W. von 25° nur langsam zers.; die Zers. wird von 0,01 n-HCl gehemmt, dagegen in 0,1 n-NH₃ stark beschleunigt; I hat dann stark reduzierende Eigenschaften. Diese sind aber nicht dem Auftreten von NH₂-Sulfoxylat zuzuschreiben, das nach der Gleichung I + 2 NH₃ → (NH₂)₂SO₂ + H₂NCN

entsteht. Dem Sulfoxylsäureäthylester fällt in alkal. Lsg. aus Cd-Salzen kein metall. Cd aus wie I. Daher muß I selbst die Red. bewirken. Für die Richtigkeit der obigen Gleichung spricht, daß S₂O₃⁻, SO₄⁻ u. SO₃-Ionen infolge Zers. von (NH₄)₂SO₂ auftreten. Das ausgefällte Cd oder Ni enthält stets beträchtliche Mengen S u. O. Cd u. alle stärker elektrot negative Elemente bewirken katalyt. die langsame Entw. von H₂ aus ammoniakal. I-Lsgg. Dies wird mit der Stellung des H in der Spannungsreihe erklärt. — 1/1000 Mol I nimmt, in 20 cm³ W. mit 4,4 Mol NH₃ gelöst, in 10 Min. (Rühren) 1 Atom O unter Bldg. des *Thioharnstofftrioxyds* auf, dessen Ion H₂NC(NH)SO₃⁻ sehr schnell in H₂NCN u. HSO₃⁻ zerfällt. Setzt man hierbei Salze von Ni, Co, Fe oder Cu zu, so wird unter Verbrauch von 2 Atomen O SO₃⁻ weiter zu SO₄⁻ oxydiert. — In 2 Mol 6%ig. H₂O₂ wurde unterhalb 5° 1 Mol Methylthioharnstoff (II) eingetragen. Nach Einengen im Vakuum bei Zimmertemp. u. Abkühlen auf 0° 60% *Methylthioharnstoffdioxyd*, Kristalle, F. 81–83°, das sich in seinen Rkk. wie ein Homologes von I verhält, aber etwas beständiger ist; es ist eine schwache Säure. — 32 g Benzylchlorid, 19 g Thioharnstoff u. 20 cm³ A. wurden auf dem Wasserbade erwärmt u. die Rk. durch Kühlung gemäßig. Nach 10 Min. Nacherhitzen kühlte man ab, zog die Kristalle mit Ae. aus u. löste sie aus A. um: *Benzylisothioharnstoffhydrochlorid*, F. 173°. Hieraus (15 g) durch Vermischen der unter 2° gekühlten wss. Lsg. mit der berechneten Menge NaOH 8 g *Benzylthioharnstoff* (III). — Eine alkoh. Lsg. von 16 g III wurde unter Kühlung mit der berechneten Menge 30%ig. H₂O₂ versetzt u. nach einigem Std. vom Nd. abfiltriert; aus A. 8 g *Dibenzyldisulfid*, Nadeln, F. 69,8°. — Zu einer Lsg. von 8 g III in Essigsäure fügte man unterhalb 20° 65 g (2,8 Mol) 15,8%ig. Peressigsäure mit 0,1% p-Toluolsulfonsäure als Katalysator. Der nach Vakuumdest. (25–30°) hinterbleibende Rückstand wurde mehrmals aus Essigsäure-Aceton (3 : 2) umgelöst: neutrales *Prod.* (IV) C₂₃H₂₇O₆N₃S₃, F. 166–167°. — Aus dem Vakuumverdampfungsrückstand der Mutterlaugen erhielt man durch Umkrist. aus Essigsäure-Aceton (2 : 3) ein *Prod.* vom F. 141° (Zers.), das wohl aus IV durch weitere Oxydation entstanden ist; es bildete sich nicht bei Verwendung von nur 2 Mol Peressigsäure.

— IV ist aus 3 Mol. III durch Verlust von 3 N, C u. 3 H entstanden u. enthält keine NH₂- oder CONH₂-Gruppen. Vff. schreiben IV mit Vorbehalt die angegebene Konst. zu. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 603–21. Sept./Okt. 1948. Delft, Techn. Univ.) LEHMSTEDT, 880



Harlan L. Goering, Stanley J. Cristol und Karl Dittmer, *Ungesättigte Aminosäuren*. 2. Mitt. *Allylglycin*, β -*Methylallylglycin* und *Crotylglycin*. (1. vgl. DITTMER u. Mitarbeiter, C. 1949. I. 1128.) In Anlehnung an ALBERTSON (C. 1947. 1840) wurden *Allylglycin* (I), β -*Methylallylglycin* (II) u. *Crotylglycin* (III) aus Allyl-, Methylallyl- u. Crotylacetamidomalonsäurediäthylester (IV, V u. VI) synthetisiert. HCl-Hydrolyse von V lieferte nur α -*Amino- γ -methyl- γ -valerolactonhydrochlorid* (VIIb). VIIb gab mit NaOH γ -*Oxyleucin* (VIII). IV wurde durch HCl in VIIa u. I übergeführt. Aus VIIa entstand mit NaOH α -*Amino- γ -oxyvaleriansäure* (IX). VI u. *Crotylacetamidocyanessigsäureäthylester* (X) wurden durch NaOH zu 30 bzw. 50% III verseift. Die Konst. von I, II u. III wurde durch Hydrierung zu bekannten Verb. u. durch Ozonolyse bewiesen.



Versuche: (FF. korr.) — α -*Amino- γ -valerolacton*, *Hydrochlorid*, (VIIa), C₈H₉O₂N, F. 197–198°, 12,5 g IV wurden nach 8std. Kochen mit konz. HCl im Vakuum zum Sirup eingedampft; aus absol. A.-Ae.; 1,9 g (Ausbeute). Aus den Mutterlaugen erhielt man mit Pyridin *Allylglycin* (I), C₅H₉O₂N, F. 255–258° (Lit. 212–215°). — α -*Benzamido- γ -valerolacton*, C₁₂H₁₃O₃N, F. 141°, aus VIIa, aus wss. Aceton u. aus wss. A.; ferner α -(*o*-*Phenylureido*)- γ -*valerolacton*, C₁₂H₁₃O₃N₂, F. 165–165,5°. — VIIa wurde nach FISCHER u. LEUCHS (Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 3787) in das *freie Lacton* u. in *3,6-Diketo-2,5-bis-[2'-oxypropyl]-piperazin*, C₁₀H₁₈O₄N₂, umgewandelt, F. 173–174° (Lit. F. 223–225°). — Durch 5 1/2 std. Kochen von I mit konz. HCl erhielt man 28% VIIa u. 32% I. — *I-Hydrochlorid*, C₈H₉O₂N · HCl, durch Luftstromverdampfen der Lsg. von I in 1 Äquivalent n/10 HCl, F. 164–168° (Zers.), aus Ae.-absol. A. — α -*Amino- γ -oxyvaleriansäure* (IX), C₈H₁₁O₂N, F. 212°, durch 15 Min. Kochen von VIIa mit 2 n NaOH; 44%. — V wurde wie IV mit konz. HCl verseift: 93%. α -*Amino- γ -methyl- γ -valerolacton*, *Hydrochlorid* (VIIb), C₆H₁₁O₂N · HCl, F. 210–211°, aus Ae.-A. — Daraus α -*Benzamido- γ -methyl- γ -valerolacton*, C₁₃H₁₅O₃N, F. 178°, aus wss. A.; ferner α -(*o*-*Phenylureido*)- γ -*methyl- γ -valerolacton*, C₁₃H₁₆O₃N₂, F. 191–192°. — Aus VIIb wurde das *freie Lacton* hergestellt, das beim Stehen in *3,6-Diketo-2,5-bis-[2'-oxy-2'-methylpropyl]-piperazin*, C₁₂H₂₂O₄N₂, übergehend, F. 243–243,5°, aus absol. A. — VIIb gab mit 2 n NaOH 81% γ -*Oxyleucin* (VIII), C₈H₁₃O₃N, F. 211–212° (Zers.). — Hydrierung von VI in A. über RANEY-Ni (Zimmertemp., 2 at) lieferte *Butylacetamidomalonsäurediäthylester*, F. 41–42°, der durch HCl in

d,l-Norleucin übergang. — *Crotlylacetamidocyanessigsäureäthylester* (X), C₁₁H₁₆O₃N₂, aus wss. Aceton u. wss. A., F. 56,5°. — Bas. Verseifung von X nach ALBERTSON gab 50% *Crotlylglycin* (III), C₆H₁₁O₂N, F. 260° (Zers.), aus wss. A. — VI u. X lieferten nach alkal. Verseifung u. Benzoylierung dieselbe *2-Benzamidohepten-(4)-säure*, C₁₂H₁₅O₃N, F. 139°, (Lit. 157°), aus wss. Aceton u. wss. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3310—13. Okt. 1948. Boulder, Col., Univ. of Colorado.) LEHMSTEDT. 950

Harlan L. Goering, Stanley J. Cristol und Karl Dittmer, *Ungesättigte Aminosäuren*. 3. Mitt. *2-Aminohepten-(5)-säure*, das Vinylenanaloge von Methionin (2. vgl. vorst. Ref.). *2-Aminohepten-(5)-säure* (I) wurde nach der Acetamidocyanessigester-Meth. aufgebaut. I verhinderte in Lsg. 2,7:1000 das Wachstum eines Stammes von *E. coli*; 0,1—10 γ Methionin hoben diese Wrkg. zu 15—95% auf. Auf 2 andere *E. coli*-Stämme u. einen Hefestamm war I ohne Einfl.

Versuche: *3,4-Dibrompentansäuremethylester* (II), C₆H₁₀O₂Br₂, Kp.₁₇ 122,5°, aus der Säure mit CH₃OH u. H₂SO₄; D₄²⁰ 1,7416, n_D²⁰ 1,5105. — *Penten-(3)-säuremethylester* (III), Kp.₆₂₅ 128,1—128,3°, die Lsg. von 73,6 g II in 700 cm³ CH₃OH wurde unter zeitweiliger Eiskühlung mit 132 g Zn-Staub verrührt u. dann 1 Std. bei 60° gehalten. Das mit 1 Vol. gesätt. NaCl-Lsg. verd. Filtrat wurde ausgeäthert: 50%. Auch durch 2std. Kochen von 45,4 g Penteno-(3)-nitril in 650 cm³ CH₂OH mit 10,1 g W. unter Durchleiten von HCl-Gas erhältlich; III wurde durch das gleiche Vol. gesätt. NaCl-Lsg. abgeschieden u. die wss. Schicht ausgeäthert: 73%; D₄²⁰ 0,9284, n_D²⁰ 1,4217. — III wurde mit LiAlH₄ red. zu (75%) *Penten-(3)-ol-(1)*, (IV) C₅H₁₀O, Kp.₆₂₈ 129,9°, D₄²⁰ 0,8492, n_D²⁰ 1,4327. — In die Lsg. von 37 g IV u. 11,5 g Pyridin wurden bei -40 bis -30° 16,5 cm³ PBr₃ in 1½ Std. eingetropt u. dann bei 15 mm dest.; nach Waschen (0°) mit wss. NaHCO₃ u. W. 60% *5-Brompenten-(2)* (V) C₅H₉Br, Kp.₆₂₁ 121,7°, D₄²⁰ 1,2715; n_D²⁰ 1,4695. — *2-Acetamido-2-cyanhepten-(5)-säureäthylester*, C₁₂H₁₈O₃N₂, F. 81°, aus V nach ALBERTSON (C. 1947. 1840); verseift nach ALBERTSON zu (75%) *2-Aminohepten-(5)-säure* (I), C₇H₁₃O₂N, F. 260° (Zers.); *2-Benzamidohepten-(5)-säure*, C₁₁H₁₇O₃N, F. 149,5 bis 150°. — I wurde in alkal. Lsg. über PtO₂ hydriert u. gleich benzoyliert: *α-Benzamidoheptansäure*, F. 133—134°. — Durch Zers. des Ozonids von I entstand *Acetaldehyd*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3314—16. Okt. 1948.) LEHMSTEDT. 950

John L. Speier, *Synthese von Alkoxytrimethylsilanen*. Zur Darst. der Alkoxytrimethylsilane u. zur Unters. der Neigung des Chlormethyltrimethylsilans (I) zu hydrolyt. Spaltung unter Einw. von verschied. Na-Alkoholaten wird I mit einer Lsg. von Na in einem großen Überschub des betreffenden trockenen A. 24 Std. am Rückfluß gekocht. — NaOCH₃ in CH₃OH verursacht keine Spaltung, sondern bildet *Methoxymethyltrimethylsilan*, C₅H₁₄OSi, Kp.₇₄₀ 83°; D₄²⁵ 0,7576; n_D²⁵ 1,3878; Mol.-Refr. [MR] 36,80; 75% (Ausbeute). — NaOC₂H₅ in A. verursacht mäßige Spaltung. Es entsteht ein Gemisch aus 11% Trimethyläthoxysilan, 18% unverändertem I u. 70% *Athoxymethyltrimethylsilan*, C₆H₁₆OSi, Kp.₇₅₁ 103°; D₄²⁵ 0,755; n_D²² 1,3911; MR 41,61. — NaO-n-C₄H₉ in n-C₄H₉OH verursacht beträchtliche Spaltung unter Bldg. von 31% *Butoxytrimethylsilan*, 19% I u. 19% *Butoxytrimethylsilan*, C₈H₂₀OSi, Kp.₇₃₃ 150°; D₄²⁵ 0,774; n_D²⁵ 1,4038; MR 50,64. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4142—43. Dez. 1948. Pittsburgh, Mellon Inst. of Ind. Res.) GROSSE-RUYKEN. 980

A. Je. Arbusow, W. M. Soroasstrowa und N. I. Rispoloshenski, *Über Darstellung und Eigenschaften einiger cyclischer Ester der phosphorigen Säure*. Eine Erweiterung früherer Arbeiten auf dem gleichen Gebiet in zusammenfassender Darstellung. Aus Äthylenglykol u. PCl₃ in Ggw. von Pyridin oder Dimethylanilin in äther. Lsg. wurde *Phosphorigsäureäthylenglykolesterchlorid* (Chlorid der „äthylenglykolphosphorigen Säure“) (I) erhalten.

CH₂-O
|
CH₂-O-PCl
|
I

Cycl. Phosphorigsäureesterchloride mit 5- bis 6gliedrigem Ring entstanden analog aus PCl₃ u. *α*-Methoxypropylenglykol (II), *α*-Methyltrimethylenglykol (III), Tetramethylenglykol (IV) oder Diäthylenglykol (V). Von diesen Estersäurechloriden — an der Luft rauchende Fl. — wurde die Verb. aus III mit sehr guter Ausbeute erhalten; sehr niedrig ist die Ausbeute bei den aus IV u. V erhaltenen Verb., die selbstentzündlich sind u. sich schnell polymerisieren. Die Estersäurechloride reagieren mit Alkoholen in Ggw. von Pyridin oder Dimethylanilin unter Bldg. von *gemischten Estern der phosphorigen Säure*, doch wurden diese besser aus den MENSCHUTKINSCHEN Säurechloriden (ROPCL₂) u. den Glykolen gewonnen. Aus einigen der gemischten Ester wurden mit S die *gemischten Ester der Thiophosphorsäure* synthetisiert. Während hierbei Phosphorigsäuremethyl-3-methoxypropylenglykolester energ. reagierte, mußte bei dem entsprechenden Äthylester auf 110—120° erhitzt werden. Die Rkk. der gemischten Phosphorigsäureester mit Alkyl- oder Benzoylhalogeniden, Trityl- oder Acetyl bromid, Chlorkohlensäureester, CCl₄ oder W. verliefen unter Spaltung oder Erhaltung des Ringsyst., je nach dem, welcher Ester der Rk. unterworfen wurde. Eine Regel bzgl. der zu erwartenden Reaktionsrichtung ließ sich nicht angeben, zumal nicht

alle Reaktionsprodd. identifiziert wurden u. die Ausbeute an den identifizierten schlecht war. Z. B. gab Phosphorigsäureäthyläthylenglykolester bei der Zers. mit W. unter Ringöffnung *Phosphorigsäuremonoäthylmono-β-oxyäthylester*, während Phosphorigsäureäthyl-3-methoxypropylenglykolester nur zu *Phosphorigsäure-3-methoxypropylenglykolester* verseift wurde. Bei den Rkk. der letzteren Art wurden auch noch aus anderen Glykolen (außer II–V) erhaltene gemischte Ester untersucht. Näheres über die Reaktionsprodd. s. unten.

Versuche: *Deriv. von Phosphorigsäureäthylenglykolester*, $\langle C_2H_5O_2 \rangle POH$. Chlorid (I), Kp.₁₀ 41,5°; D.₂₀ 1,4172; n_D²⁰ 1,4915. *Methylester* (VI), Kp.₂₃ 55–56°; D.₂₀ 1,2159; n_D²⁰ 1,4460. *CuJ-Verb.* (1:1 Mol.), F. 132–133°. *Äthylester* (VII), Kp.₁₅ 51–51,5°; D.₂₀ 1,1317; n_D²⁰ 1,4395. *CuJ-Verb.* (1:1 Mol.), F. ~90°. *n-Butylester*, Kp._{3,5} 71–72°; D.₂₀ 1,0819; n_D²⁰ 1,4470. *β-Chloräthylester*, Kp._{6,5} 78,5–79,5°; D.₂₀ 1,3206; n_D²⁰ 1,4755. — *Phosphorigsäure-3-methoxypropylenglykolester*, $\langle C_4H_8O_3 \rangle POH$, Kp.₁₀ 156–158°; durch Einw. von W. auf die Älykolester; Öl; n_D²⁰ 1,4719. *Chlorid*, Kp.₉ 78,5–79,2°; D.₂₀ 1,2984; n_D²⁰ 1,4722. *Methylester* (VIII), Kp.₉ 77–78°; D.₂₀ 1,1798; n_D²⁰ 1,4459. *Äthylester* (IX), Kp.₁₀ 84–85°; D.₂₀ 1,1415; n_D²⁰ 1,4498. *n-Butylester*, Kp.₆ 107–107,5°; D.₂₀ 1,0713; n_D²⁰ 1,4450. *Phenylester*, Kp.₇ 145,5–146°; D.₂₀ 1,2130; n_D²⁰ 1,4768. — *Phosphorigsäure-3-äthoxypropylenglykolester*, $\langle C_5H_{10}O_3 \rangle POH$, Kp._{2,5} 127–129°; durch Einw. von W. auf den Äthylester; Öl; n_D²⁰ 1,4588. *Äthylester* (X), Kp.₇ 93–94°; D.₂₀ 1,0937; n_D²⁰ 1,4401. — *Phosphorigsäure-3-chlorpropylenglykolester*, $\langle C_3H_5ClO_2 \rangle POH$, Kp.₂ 144–145°; durch Einw. von W. auf den *n-Butylester*; Öl; n_D²⁰ 1,4898. *n-Butylester* (XI), Kp.₈ 108,5–110°; D.₂₀ 1,1629; n_D²⁰ 1,4601. — *Deriv. von Phosphorigsäure-α-methyltrimethylenglykolester*, $\langle C_5H_8O_2 \rangle POH$. *Chlorid*, Kp.₁₃ 65°; D.₂₀ 1,2858; n_D²⁰ 1,4765. *Methylester* (XII), Kp.₁₃ 62°; D.₂₀ 1,1092; n_D²⁰ 1,4420. *Äthylester* (XIII), Kp.₈ 63–64°; D.₂₀ 1,0696; n_D²⁰ 1,4410. — *Deriv. von Phosphorigsäuretetramethylenglykolester*, $\langle C_4H_8O_2 \rangle POH$. *Chlorid*, Kp.₈ 74–75,5°; D.₂₀ 1,2858; n_D²⁰ 1,5010; sehr unbeständig. *Methylester*, Kp._{4,5-5} 54–55°; D.₂₀ 1,1640; n_D²⁰ 1,4642; sehr unbeständig. *CuJ-Verb.* (1:1 Mol.), F. 142–144°. *n-Butylester*, Kp.₉₋₁₀ 100–102°; D.₂₀ 1,0557; n_D²⁰ 1,4540; sehr unbeständig. — *Phosphorigsäureäthylenglykolesterchlorid*, $\langle C_4H_8O_3 \rangle PCl$, Kp.₁₅ 104 bis 105°; D.₂₀ 1,2693; n_D²⁰ 1,5165. — *Thiophosphorsäure-3-methoxypropylenglykolmethylester*, Kp._{1,5} 111–112,5°; D.₂₀ 1,2877; n_D²⁰ 1,4889, u. -äthylester, Kp.₂ 121,5–122°; D.₂₀ 1,2350; n_D²⁰ 1,4790. — *Äthylphosphonsäureäthyl-β-bromäthylester*, Kp.₁₁ 129–130°; aus VII bei Einw. von C₂H₅Br; D.₂₀ 1,3726; n_D²⁰ 1,4610. — *Benzylphosphonsäureäthyl-β-chloräthylester*, Kp._{7,5-8} 182–183°; aus VII bei Einw. von C₆H₅CH₂Cl; n_D²⁰ 1,5128. — *Triäthylphosphonsäuremethyl-β-bromäthylester*, F. 153–155°, u. *Triäthylphosphonsäureäthyl-β-bromäthylester*, F. 99–101°, aus VI bzw. VII u. (C₆H₅)₃CBr. — *Äthylphosphonsäure-3-methoxypropylenglykolester*, Kp.₃ 140–141°; aus IX bei Einw. von C₂H₅Br. — *Benzylphosphonsäure-3-methoxypropylenglykolester*, F. 88–89°; aus VIII oder IX bei Einw. von C₆H₅CH₂Cl oder C₆H₅CH₂Br. — *Benzylphosphonsäure-3-äthoxypropylenglykolester*, Kp.₂ 198–199°; aus X bei Einw. von C₆H₅CH₂Br. — *Benzylphosphonsäure-3-chlorpropylenglykolester*, F. 94–95°; aus XI bei Einw. von C₆H₅CH₂Br. — *Phosphorigsäuremonoäthylmono-β-oxyäthylester*, Kp.₁₁ 142–143°; aus VII bei Einw. von W.; Öl; n_D²⁰ 1,4825. — *Triäthylphosphonsäure-α-methyltrimethylenglykolester*, F. 192–193°; aus XII oder XIII u. (C₆H₅)₃CBr bei 1/2 std. Kochen in Bzl.; Kristalle. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948, 208–18. März/April. Kasan, Univ., Chem.-Wiss. Butlerow-Forschungsinst.) R. KNOBLOCH, 980

C. S. Marvel und N. A. Higgins, Die Claisen-Umlagerung von Allyl-3,4-dimethylphenyläther. Die Umlagerung von Allyl-3,4-dimethylphenyläther nach CLAISEN in sd. Diäthylanilin ergab ein Gemisch von 70 ± 5% 6-Allyl- u. 30 ± 5% 2-Allyl-3,4-dimethylphenol. Durch katalyt. Red. der Allylphenole wurde ein Gemisch der entsprechenden Propyl-dimethylphenole erhalten, aus dem 6-Propyl-3,4-dimethylphenol bei längerem Stehen allein kristallisierte. Art u. Menge der bei der Umlagerung entstandenen Verb. wurde durch Isomerisierung zu Propenylverb., Abbau zu Aldehyden durch Ozonisierung u. Oxydation der letzteren zu Säuren festgestellt.

Versuche: *Allyl-3,4-dimethylphenyläther*, C₁₁H₁₄O, aus 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol u. Allylchlorid mit Na in sd. absol. Ä.; Kp.₃ 75–79°; n_D²⁰ 1,5200; D.₂₀ 0,9543; 82% (Ausbeute). — Gemisch von 2- u. 6-Allyl-3,4-dimethylphenol, durch 1/2 std. Erhitzen der vorst. Verb. mit der halben Gewichtsmenge Diäthylanilin auf 245°, Aufnehmen in Paec., Reinigen über das K-Salz u. Dest., Kp.₁ 82–85°; n_D²⁰ 1,5434; D.₂₀ 0,9671; 71%. — Gemisch von 3,4-Dimethyl-2- u. -6-propylphenol, durch Red. der vorst. Verb. (RANEV-Ni, 25°, A.), sehr viscoses Öl, Kp.₁ 77–77,5°; 65%; nach mehrwöchigem Stehenlassen scheiden sich aus dem Gemisch Kristalle von 3,4-Dimethyl-6-propylphenol aus, C₁₁H₁₆O; F. 59° (Paec.), Kp. 35–45°. — Gemisch von 3,4-Dimethyl-2- u. -6-propenylphenol, C₁₁H₁₄O, durch 24 std. Erhitzen des Allyldimethylphenolgemisches in einer sd. Lsg. von KOH in Amylalkohol u.

Wasserdampfdest.; 61,6%. — 4.5- u. 5.6-Dimethylsalicylaldehyd wurden nach Ozonisieren des vorst. Gemisches in Chlf., Erhitzen mit W., Dest., Reinigen über die Bisulfidverb. u. Umkrist. aus PAe. durch Auslesen der spießförmigen Nadeln der 5.6-Dimethyl- (ca. 70%) u. der glänzenden Tafeln der 4.5-Dimethylverb. (ca. 30%) getrennt u. durch Schmelzen mit NaOH—KOH in 5.6- bzw. 4.5-Dimethylsalicylsäure übergeführt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2218—19. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) NAFZIGER. 1060

H. S. Forrest, A. T. Fuller und James Walker, *Chemotherapeutische Mittel vom Sulfontyp*. 3. Mitt. Die Wirkung der Homologen der Hydrochloride von *p*-Methylsulfonylbenzylamin und *p*-Methylsulfonylbenzylamin auf die antibakterielle Wirksamkeit. Zur Prüfung auf ihre antibakterielle Wirksamkeit werden einige Homologe des *p*-Methylsulfonylbenzylaminhydrochlorids (I) u. des *p*-Methylsulfonylbenzylaminhydrochlorids (II) dargestellt. *p*-[Aminomethyl]-benzylmethylsulfonylhydrochlorid (III) entstand bei der katalyt. Hydrierung von *p*-Cyanobenzylmethylsulfon (IV), während IV nach PINNER *p*-Amidinobenzylmethylsulfonylhydrochlorid (V) lieferte. Das dem wirksamen *p*-Methylthiobenzylaminhydrochlorid homologe *p*-Aminobenzylmethylsulfidhydrochlorid (VI) konnte wie V aus *p*-Cyanobenzylmethylsulfid (VII) erhalten werden; die Red. von VII zu *p*-[Aminomethyl]-benzylmethylsulfidhydrochlorid (VIII) gelang nur mit Chromoacetat in alkoh. Lauge (vgl. GRAF, J. prakt. Chem. 146. [1936.] 88). Während *p*-Methylsulfonylphenylacetamid (IX) nach der WILLGERODT-Rk. nur in geringen Mengen erhalten werden konnte, entstand IX in guten Ausbeuten aus dem Acetophenon über *p*-Methylsulfonylphenylthioacetmorpholid (X) (vgl. KINDLER u. LI, Ber. dtsh. chem. Ges. 74. [1941.] 321) u. *p*-Methylsulfonylphenyllessigsäure (XI). Seine Dehydratation lieferte *p*-Methylsulfonylphenylacetamid (XII), aus dem *p*-Methylsulfonylphenylacetamidhydrochlorid (XIII) dargestellt wurde. Das entsprechende Amin ist bereits früher (vgl. FULLER, TONKIN u. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1945. 633) beschrieben worden. Von den weiteren Gliedern der homologen Reihe entstand β -*p*-Methylsulfonylphenylpropionamidhydrochlorid (XIV) u. γ -*p*-Methylsulfonylphenyl-*n*-propylaminhydrochlorid (XV) analog aus β -*p*-Methylsulfonylphenylpropionamid (XVI) u. das nach ARNDT-EISSERT aus β -*p*-Methylsulfonylphenylpropionsäure erhaltliche γ -*p*-Methylsulfonylphenyl-*n*-butylamid (XVII) lieferte γ -*p*-Methylsulfonylphenyl-*n*-butylamidhydrochlorid (XVIII) u. δ -*p*-Methylsulfonylphenyl-*n*-butylaminhydrochlorid (XIX). Die Verwendung von *p*-Methylsulfonylbenzoylessigsäureäthylester (XX) als Zwischenprod. für die Darst. von XIV u. XV erwies sich als unzweckmäßig. Als arom. α -Aminosäure wurde β -*p*-Methylsulfonylphenylalanin (XXI) durch Kondensation von *p*-Methylsulfonylbenzaldehyd mit Hippursäure u. reduktive Hydrolyse des erhaltenen 2-Phenyl-4-*p*-methylsulfonylbenzyliden-5-oxazolone (XXII) mit HJ u. P dargestellt. — Die inhibierende Wrkg. auf das Wachstum hämolyt. Streptokokken (vgl. EVANS, FULLER u. WALKER, Lancet 1945. 336 u. früher) ergab, daß das Einschleiben einer CH₂-Gruppe zwischen SO₂-Gruppe u. Phenylkern die Wirksamkeit auf $\frac{1}{1000}$ herabsetzt. Die Abnahme der Wirksamkeit in der Reihe XIII > XIV > XVIII bzw. III > XV > XIX ist deutlich, aber weniger ausgeprägt (vgl. auch FULLER, Biochem. J. 41. [1947.] 403).

Versuche: *p*-Cyanobenzylmethylsulfid (VII), C₆H₅NS, aus *p*-Cyanobenzylbromid u. Methylmercaptan in A. in Ggw. von Na-Alkoholat, Kp.₂₅ 178°, Ausbeute 85%. — *p*-Aminobenzylmethylsulfid, Hydrochlorid (VI), C₆H₁₃N₂ClS, aus VII in Chlf. + A. bei 0°, Behandeln des durch Abdampfen des Lösungsm. erhaltenen Iminoätherhydrochlorids mit alkoh. NH₃ bei 37° u. Überführen in das Hydrochlorid; aus W. krist. das Monohydrat (F. 80°), das durch Trocknen im Vakuum bei 100° entwässert wird, F. 139—140°. Acetat, C₁₁H₁₆O₂N₂S; aus W. Nadeln, F. 243—244°. — *p*-[Aminomethyl]-benzylmethylsulfid, Hydrochlorid (VIII), C₉H₁₄NClS, aus VII in sd. A. mit Chromoacetat unter Durchleiten von H₂, nach dem Entfernen von überschüssigem VII durch Wasserdampfdest. des sauren Reaktionsgemisches; aus Isopropanol Tafeln, F. 250—254°. — *p*-Cyanobenzylmethylsulfon (IV), C₆H₅O₂NS, aus VII mit 30%ig. H₂O₂ in Eisessig; aus A. Nadeln, F. 166°. — *p*-Aminobenzylmethylsulfon, Hydrochlorid (V), C₆H₁₃O₂N₂ClS, durch Überführen von IV in das Iminoätherhydrochlorid, Behandeln mit alkohol. NH₃ bei 37° u. Überführen in das Hydrochlorid, aus W. Prismen, F. 284°. Benzolat, C₁₆H₁₈O₂N₂S, aus W. Tafeln, F. 244°. — *p*-[Aminomethyl]-benzylmethylsulfon, Hydrochlorid (III), C₉H₁₄O₂NClS, durch katalyt. Hydrierung von IV in 10%ig. alkoh. NH₃ in Ggw. von RANEY-Ni bei 60° (26 at); aus 90%ig. A. Tafeln, F. 272—274°. — *p*-Methylsulfonylphenylacetamid (IX), C₆H₁₁O₂NS, aus *p*-Methylsulfonylacetophenon (XXIII) in Dioxan mit einer Lsg. von gelbem (NH₄)₂S, im Rohr bei 160° (8 Std.); aus W. Nadeln, F. 200°; auch aus dem Äthylester von XI mit konz. wss. NH₃ erhältlich. — *p*-Methylsulfonylphenylthioacetmorpholid (X), C₁₃H₁₇O₂NS₂, aus XXIII mit Morpholin u. S bei 130—150°; aus Methanol gelbe Prismen, F. 143,5°. — *p*-Methylsulfonylphenyllessigsäure (XI), C₉H₁₀O₄S, aus X mit sd. 2 n KOH; aus W. Nadeln, F. 137°. Äthylester, aus Bzl. + Ligroin Nadeln, F. 79°. — *p*-Methylsulfonylphenylacetamid (XII), C₆H₉O₂NS, aus IX mit POCl₃ in sd. Chlf.; aus W. Tafeln, F. 124°. — *p*-Methylsulfonyl-

phenylacetamidin, Hydrochlorid (XIII), $C_9H_{13}O_2N_2ClS$, aus XII wie bei VI beschrieben; aus Methanol + Essigester oder n-Propanol Nadeln, F. 175—177°. — *β -p-Methylsulfonylphenylpropionamid* (XVI), $C_{10}H_{13}O_3NS$, aus dem Säurechlorid in Aceton mit wss. NH_3 ; aus W. Tafeln, F. 182°. — *β -p-Methylsulfonylphenylpropionitril*, $C_{10}H_{11}O_2NS$, aus XVI mit $POCl_3$ in sd. Chlf.; aus wss. A. Prismen, F. 96°. — *β -p-Methylsulfonylphenylpropionamidin, Hydrochlorid* (XIV), $C_{16}H_{15}O_2N_2ClS$, aus Vorst. wie VI; aus A. Tafeln, F. 213°, erweicht bei 209°. *Benzoat*, $C_{17}H_{20}O_4N_2S$, aus W. Tafeln, F. 219°, erweicht bei 213°. — *γ -p-Methylsulfonylphenyl-n-propylamin, Hydrochlorid* (XV), $C_{16}H_{16}O_2NClS$, durch Hydrieren des Vorst. in alkoh. NH_3 in Ggw. von RANEY-Ni bei 70° (50 at), nach dem Überführen in das Hydrochlorid aus absol. A. Tafeln, F. 214—215°. — *Diazomethyl- β -p-methylsulfonylphenyläthylketon*, $C_{11}H_{12}O_3N_2S$, aus β -p-Methylsulfonylphenylpropionylchlorid mit Diazomethan in Ac. + Chlf.; aus Bzl. + Ligroin gelbe Nadeln, F. 97°. — *γ -p-Methylsulfonylphenyl-n-butylamid* (XVII), $C_{11}H_{15}O_3NS$, aus Vorst. in Dioxan mit wss. NH_3 u. 10%_{ig}. $AgNO_3$ bei 60—70°; aus W. Nadeln, F. 134°; *Chlormethyl- β -p-methylsulfonylphenyläthylketon*, $C_{11}H_{13}O_3S$, als Nebenprod.; aus Methanol Prismen, F. 114°. — *4- β -p-Methylsulfonylphenyläthyl-2-aminothiazol, Hydrochlorid*, $C_{12}H_{15}O_2N_2S_2$, aus Vorst. in A. mit Thioharnstoff; aus Methanol Tafeln, F. 219—220°. — *γ -p-Methylsulfonylphenyl-n-butylpropionitril*, $C_{11}H_{13}O_2NS$, aus XVII mit $POCl_3$ in Chlf.; aus CCl_4 , F. 70°. — *γ -p-Methylsulfonylphenyl-n-butylamidin, Hydrochlorid* (XVIII), $C_{11}H_{17}O_2N_2S$, aus Vorst. wie VI; aus Methanol + Essigester Prismen, F. 141—142°. *Benzoat*, $C_{18}H_{22}O_4N_2S$; aus W. Tafeln, F. 185°. — *δ -p-Methylsulfonylphenyl-n-butylamin, Hydrochlorid* (XIX), $C_{11}H_{18}O_2ClS$, wie XV, aus Methanol + Ac. Tafeln, F. 158—159°. — *p-Methylsulfonylbenzoylessigsäureäthylester* (XX), $C_{12}H_{11}O_3S$, aus p-Methylsulfonylbenzoylchlorid u. Na-Acetessigester in sd. Bzl.; aus Bzl. u. Methanol Tafeln, F. 86—88°. Bei 3std. Erhitzen vorst. Verb. mit Phenylhydrazin entstand das *Phenylpyrazolon*, $C_6H_{14}O_3N_2S$, aus verd. Essigsäure, F. 215°. — *p-Methylsulfonylbenzoesäuremethylester*, $C_9H_{16}O_4S$, aus der Säure mit methanol. H_2SO_4 ; aus Methanol Tafeln, F. 118—119°. — *2-Phenyl-4-p-methylsulfonylbenzylidenoxazolone*-(5) (XXII), $C_{17}H_{13}O_4NS$, aus Hippursäure, p-Methylsulfonylbenzaldehyd u. Na-Acetat in wenig Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad; aus verd. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 184 bis 186°. — *β -p-Methylsulfonylphenylalanin* (XXI), $C_{10}H_{13}O_4NS$, aus Vorst. mit rotem P. u. H₂J (D. 1,7) in sd. Essigsäureanhydrid; aus W. mikrokristallines Pulver, F. 250 bis 256°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1501—06. Okt. London, National Inst. for Med. Res.)

GOLD. 1090

H. S. Forrest und James Walker, *Chemotherapeutische Mittel vom Sulfontyp*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von p-Methylsulfonylbenzamidinhydrochlorid (I) mit Acetessigester liefert *4-Oxy-2-p-methylsulfonylphenyl-6-methylpyrimidin* (II). Das hieraus mit $POCl_3$ erhaltliche *4-Chlor-2-p-methylsulfonylphenyl-6-methylpyrimidin* (III) geht bei der Kondensation mit γ -Diäthylaminopropylamin in *4- γ -Diäthylaminopropylamino-2-p-methylsulfonylphenyl-6-methylpyrimidindihydrochlorid* (IV) über. Aus p-Methylsulfonylbenzthioamid (V) u. Phenacylbromid oder α -Chloracetessigester waren *4-Phenyl-2-p-methylsulfonylphenylthiazol* (VI) bzw. *2-p-Methylsulfonylphenyl-4-methylthiazolcarbonsäure*-(5)-*äthylester* (VII) zugänglich, während *1.12-Dichlor-2.11-diketododecan* (VIII) u. *1.14-Dichlor-2.13-diketotetradecan* (IX) bei der Kondensation mit *V 1.8-Bis-[2'-p-methylsulfonylphenylthiazolyl-(4')]-n-octan* (X) u. *1.10-Bis-[2'-p-methylsulfonylphenylthiazolyl-(4')]-n-decan* (XI) lieferten. IV, VI, VII u. X zeigen keine Antimalariawirksamkeit bei der Behandlung von mit *P. gallinaceum* infizierten Küken.

Versuche: *4-Oxy-2-p-methylsulfonylphenyl-6-methylpyrimidin* (II), $C_{12}H_{15}O_3N_2S$, aus I u. Acetessigester in wss. NaOH bei 40° (2 Tage); aus A. Nadeln, F. 260°. — *4-Chlor-2-p-methylsulfonylphenyl-6-methylpyrimidin* (III), $C_{12}H_{11}O_2N_2ClS$, aus II mit sd. $POCl_3$; aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 139°. — *4- γ -Diäthylaminopropylamino-2-p-methylsulfonylphenyl-6-methylpyrimidin, Dihydrochlorid* (IV), $C_{19}H_{30}O_2N_4Cl_2S$, aus III mit γ -Diäthylaminopropylamin bei 115—125° (6 Std.); nach dem Umfällen der Base, Extrahieren mit Ae. u. Behandeln ihrer benzol. Lsg. mit HCl aus A. mit Essigester Nadeln, F. 247°. — *p-Methylsulfonylbenzthioamid* (V), $C_8H_9O_2NS_2$, aus p-Methylsulfonylbenzozonitril in 10%_{ig}. alkoh. NH_3 mit H_2S im Rohr bei 100°; aus viel W. gelbe Nadeln, F. 205—206°. — *4-Phenyl-2-p-methylsulfonylphenylthiazol* (VI), $C_{16}H_{13}O_2NS_2$, aus V mit Phenacylbromid in sd. A.; aus A. Tafeln, F. 186°. — *2-p-Methylsulfonylphenyl-4-methylthiazolcarbonsäure*-(5)-*äthylester* (VII), $C_{14}H_{15}O_4NS_2$, aus V u. α -Chloracetessigester in sd. A.; aus A. Tafeln, F. 151°. — *1.8-Bis-[2'-p-methylsulfonylphenylthiazolyl-(4')]-n-octan* (X), $C_{28}H_{32}O_4N_2S_4$, aus V u. VIII in sd. A.; aus Eisessig Nadeln, F. 152,5°. — *1.10-Bis-[2'-p-methylsulfonylphenylthiazolyl-(4')]-n-decan* (XI), $C_{30}H_{36}O_4N_2S_4$, analog aus V u. IX; aus Eisessig Nadeln, F. 150°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1506—08. Okt.)

GOLD. 1090

H. P. Ghadiali, M. V. Shirsat und R. C. Shah, *Eine neue Methode zur Umwandlung aromatischer Carbonsäuren in die entsprechenden Aldehyde*. In Fortsetzung früherer Ar-

beiten über Chinazolinringschlußrkk. (vgl. SHAH u. ICHAPORIA, C. 1936. II. 302) wurde gefunden, daß *N,N'*-Diphenyl-*N'*-carbathoxybenzamidin (I), das aus *N,N'*-Diphenylbenzamidin (II) mit Chlorameisensäureäthylester oder aus Benzanilidiminochlorid (III) u. Phenylurethan erhalten werden kann, Ringschlußrkk. widersteht. Das aus I durch Red. mit Al-Amalgam erhaltene *Dihydrobenzamidin* (IV) liefert beim Verseifen mit kalter verd. Säure Benzaldehyd (V) (vgl. MERLING, Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 2064). Dieser Übergang von Benzoesäure (über Benzanilid (VI), II (oder III), I u. IV) in V ist auf Halogen-, Methyl-, Oxy-, u. Methoxy-Substitutionsprodd. mit guten Ausbeuten an den entsprechenden Aldehyden anwendbar. (Current Sci. 17. 332—33. Nov. 1948. Bombay, Royal Inst. of Science.) GOLD. 1120

I. I. Lapkin und A. I. Golowkova, *Sterische Hinderungen bei Grignard-Reaktionen*. 6. Mitt. *Über die Reaktionen der Ester von Ketosäuren mit orthosubstituierten Arylmagnesiumhalogeniden*. (5. vgl. *Известия Общест. Химии* [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 1339.) In Fortsetzung ihrer Unterss. über die Rk. von Estern mit o-substituierten Aryl-Mg-Halogeniden (I) dehnten Vff. die Unterss. auf Ester von Ketosäuren aus. Es wurde festgestellt, daß die Ester der α -Ketosäuren mit I nur mit der CO-Gruppe reagieren; die Estergruppe reagiert auch bei Überschuß an I nicht; das gilt auch für die Ester der β -Ketosäuren, die mit I in ihrer Enolform reagieren. γ -Ketosäureester bilden keine Reaktionsprodd. mit I. Auch Mesoxalsäureester reagieren mit der CO-Gruppe u. nicht mit ihrer Estergruppe.

Versuche: α -[2.4.6-Trimethylphenyl]-milchsäureäthylester, F. 59°; aus Mesityl-MgBr (6,5 g Mg u. 50 g Br-Mesitylen) u. 29 g Brenztraubensäureäthylester in Ac. durch 12std. Erwärmen, Zers. mit W. u. 10%ig. Essigsäure; aus PAc. Kristalle; 20% (Ausbeute). Durch Verseifen mit 5%ig. alkoh. KOH wurde α -[2.4.6-Trimethylphenyl]-milchsäure gewonnen, F. 133°; aus PAc. u. Toluol Kristalle. — α -[2.4.6-Trimethylphenyl]-milchsäureisobutylester, Kp.₁₂ 172—174°; analog aus Mesityl-MgBr u. Brenztraubensäureisobutylester (aus Brenztraubensäure u. Isobutylalkohol, Kp.₂₀ 80°; 20%). Daraus α -[2.4.6-Trimethylphenyl]-milchsäure, F. 133°. — α -[2-Methylphenyl]-milchsäureäthylester, Kp.₁₂ 139—140°; aus o-Bromtoluol u. Brenztraubensäureester; 50%. — α -[4-Methylphenyl]-milchsäureäthylester, Kp.₇ 128—129°; 35%; daneben *p,p'*-Ditolyl, F. 121°. — α -[4-methylphenyl]-milchsäure, F. 101—102°; durch Verseifen vorst. Esters. — Naphthyl-(I)-tartronsäureäthylester, F. 51—52°; aus 1-Bromnaphthalm u. Mesoxalester; aus PAc.-Bzl. Kristalle; 40%. — o-Tolyltartronsäureäthylester, Kp.₆ 160—161°; analog Vorst. mit o-Tolyl-MgBr durch 15std. Erwärmen; 30%. — α -[Naphthyl-(I)]-milchsäureäthylester, F. 61°, Kp.₅ 174—176° (korr.); 35%. — α -[Naphthyl-(I)]-milchsäureisobutylester, F. 49 bis 50°, Kp.₄ 179—181°; 20%. — Mesityltartronsäureäthylester [(2.4.6-Trimethylphenyl)-tartronsäureäthylester], F. 50°, Kp.₅ 173—174° (korr.); 25%. (*Известия Общест. Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) 485—94. März 1948. Molotow, Gorki-Univ., Naturwiss. Inst., Labor. für organ. Chemie.) V. WILPERT. 1250

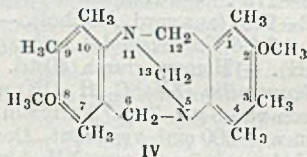
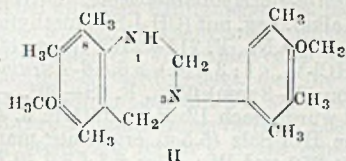
I. I. Lapkin und A. W. Ljubimowa, *Sterische Hinderungen bei Grignard-Reaktionen*. 7. Mitt. *Über Anwendungsgrenzen der neuen Methode zur Gewinnung von Estern sekundärer α -Oxysäuren*. (6. vgl. vorst. Ref.) Oxalsäureäthylester (I) reagiert mit o-Tolyl-MgBr (II) unter Bldg. von 2-Methylmandelsäureäthylester (o-Tolylglykolsäureäthylester) u. wenig Di-o-tolylglykolsäureäthylester. Aus I oder anderen Oxalsäureestern u. Cymyl-(3-), α -Naphthyl- oder prim. Alkyl-Mg-Halogeniden von genügender Kettenlänge (n-Octyl-) werden nur monosubstituierte Glykolsäureester erhalten. Sek. u. tert. Alkyl-Mg-Halogenide reagieren mit I nicht; es tritt dagegen — auch in Abwesenheit von I — WURTZsche Synth. ein, so z. B. wurde aus Benzhydrylchlorid u. Mg in Ggw. u. in Abwesenheit von I in fast gleicher Ausbeute *symm.* Tetraphenyläthan erhalten.

Versuche: 2-Methylmandelsäureäthylester, C₁₁H₁₁O₃, Kp.₁₃ 140—141°; aus I, II u. Mg durch 12std. Erwärmen; Zers. mit W. u. 10%ig. Essigsäure; 40% (Ausbeute); daraus 2-Methylmandelsäure, C₉H₁₀O₃, F. 95—97°. Daneben bei vorst. Rk. Di-o-tolylglykolsäureäthylester, C₁₈H₂₀O₃, F. 55°, Kristalle aus PAc.; daraus Di-o-tolylglykolsäure, C₁₆H₁₆O₃, F. 147—148°; Kristalle aus PAc. + Xylol. — 1-Methyl-4-isopropylphenyl-(3)-glykolsäureäthylester, C₁₄H₂₀O₃, Kp.₁₁ 165—166°; analog aus I 3-Bromcymol u. Mg; 30%; 1-Methyl-4-isopropylphenyl-(3)-glykolsäure, C₁₂H₁₆O₃, F. 139°; Kristalle aus Toluol. — Naphthyl-(I)-glykolsäure-n-butylester, C₁₆H₁₈O₃, Kp.₇ 205—207° (korr.); aus Oxalsäure-di-n-butylester u. α -Bromnaphthalin; 40%; Naphthyl-(I)-glykolsäure, F. 93°; aus W. Kristalle. Daneben α,α' -Naphthyl, F. 93—94° (korr.), gelbe Kristalle aus Aceton u. Toluol. — Naphthyl-(I)-glykolsäureisobutylester, C₁₆H₁₈O₃, Kp.₇ 195—197°; 40%. — n-Octyl-(I)-glykolsäureäthylester, C₁₅H₂₄O₃, aus I u. 1-Brom-n-octan, Kp.₁₃ 139—140°, F. 34—35°; Kristalle aus PAc.; 25%. — *symm.* Tetraphenyläthan, C₂₆H₂₂, F. 211° (korr.); aus I Benzhydrylchlorid u. Mg; aus Bzl. feinkrist. Nd.; 90%. — *symm.* Tetra-n-butyläthan, C₁₈H₃₈, Kp.₅ 117°; aus I 5-Bromnonan u. Mg; D.₄¹³ 0,7933; n_D^{13} 1,444; Mol.-Refr. 85,24; 30%. — 2.3-Dimethyl-2.3-di-

phenylbutan, C₁₈H₂₂, F. 118°; Кр.₈ 152—154°; analog mit Bromdimethylphenylmethan: Kristalle aus PAe.; 60%. (Курнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 701—09. April 1948.)

HANNS SCHMIDT. 1250

Lee Irvin Smith und W. M. Schubert, *Polyalkylbenzole*. 34. Mitt. Die Reaktion zwischen Polymethyl-p-methoxyanilinen und Formaldehyd. (33. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1594.) Durch Einw. von CH₂O u. HCl auf 2,3,5-Trimethyl-4-methoxyanilin (I) entstehen 3-[4'-Methoxy-2'.3'.5'-trimethylphenyl]-5,7,8-trimethyl-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin (II), 3-[4'-Methoxy-2'.3'.5'-trimethylphenyl]-5,7,8-trimethyl-6-methoxy-3,4-dihydrochinazolin (III) u. 1,3,4,7,9,10-Hexamethyl-2,8-dimethoxy-5,11(6,12)-methanodibenzo-



[b.f.] [1,5]-diazocin (IV, Ring Index Nr. 2651), eine „TRÜGERSche Base“. Die Mengen der einzelnen Basen hängen von den Versuchsbedingungen ab, bes. von Temp. u. Zeit. III ließ sich zu II hydrieren; II ging mit CH₂O u. HCl oder mit HCO₂H (mit u. ohne HCl) in IV über. Wahrscheinlich ist II Zwischenprod. bei der Bldg. von IV. — Bei gleicher Behandlung gaben Tetramethyl-p-methoxyanilin (V) u. 2,3,6-Trimethyl-4-methoxyanilin (VI) keine entsprechenden Verb. wie I; VI blieb unverändert, während V am N methyliert wurde. — Aus 2,3,5-Trimethylphenol (VII) wurden über 2,3,5-Trimethyl-4-aminophenol, 2,3,5-Trimethylchinon (IX), 2,3,5-Trimethylchinon-1-oxim (XI) u. N-[2,3,5-Trimethyl-4-oxyphehyl]-hydroxylamin 2,3,6-Trimethyl-4-aminophenol (VIII) u. analog andere Aminophenolderiv. neu hergestellt. Verss., aus VIII u. einigen seiner Derivv. 6-Oxy-2,2-disubstituierte 1,2,3,4-tetrahydrochinoline, Analoga von Tocopherol, herzustellen, waren erfolglos.

Versuche: (Alle FF. korr.) 2,3,5-Trimethylchinon (IX), 1-Semicarbazon (X), C₁₀H₁₃O₂N₃, F. 252—253° (Zers.), aus IX u. Semicarbazidhydrochlorid nach mehrstd. Stehen in A.—W. (2:3) gelb; 78%. — Hieraus durch Na₂S₂O₄ 1-[2'.3'.5'-Trimethyl-4'-oxyphenyl]-semicarbazid, C₁₀H₁₅O₂N₃, F. 194° (Zers.), farblos; seine Lsg. in 5%ig. NaOH wurde an der Luft schnell zu X oxydiert. — Eine Lsg. von 56 g NH₂OH · HCl in 75 cm³ W. wurde mit 115 g rohem IX in 325 cm³ CH₃OH auf 45—50° erwärmt u. nach 2tägigem Stehen filtriert: 91%. — 2,3,5-Trimethylchinon-1-oxim (XI), C₉H₁₁O₂N, nach Umlösen aus 50%ig. A. F. 181—182°. — IX wurde alkal. mit Na₂S₂O₄ red. zu N-[2,3,5-Trimethyl-4-oxyphehyl]-hydroxylamin, F. 100—103°, sehr unbeständig u. oxydabel zu XI; wurde durch Na₂S₂O₄ in alkal. Lsg. zu 2,3,6-Trimethyl-4-aminophenol (VIII) red., F. 134—136° (Zers.). — Beim Rühren einer wss. NaOH-Lsg. von XI mit (CH₃)₂SO₄ fielen 87% 2,3,5-Trimethylchinon-1-oxim-O-methyläther, C₁₀H₁₃O₂N, aus, F. 83—84° (aus 60%ig. A.). — Dieser wurde in CH₃OH über RANEY-Ni (ca. 140 at, 60°) zu VIII hydriert u. als N-Acetylderiv. (XII) in 93% Ausbeute isoliert. Er erlitt in Ggw. von Alkali Selbstkondensation zu einem amphoteren Prod. vom F. 213—214°; dies gab Phenolrk.; es wurde nicht weiter untersucht. — Durch Red. einer sd. alkoh. Lsg. von 2,3,5-Trimethylchinon-1-p-nitrophenylhydrazon mit wss. Na₂S₂O₄ wurden 48% VIII erhalten; dieses entstand auch (33%) aus X durch Red. mit SnCl₂ in wss.-alkoh. HCl oder (65%) mit RANEY-Ni (95°, 72 at) in Alkohol. Red. von XI in alkoh. Lsg. mit Na₂S₂O₄ (20—30°, 1 Std.) oder über RANEY-Ni in CH₃OH (40—50°, ca 86 at) lieferte fast 100% VIII. — Durch Na₂S₂O₄ aus 111 g rohem XI erzeugtes feuchtes VIII wurde in 70 cm³ HCl u. 1600 cm³ W. mit Norit erwärmt, das Filtrat bei 50° mit 81,5 cm³ Acetanhydrid u. 113 g Na-Acetat in 300 cm³ W. behandelt: 74% 2,3,6-Trimethyl-4-acetylaminophenol (XII), C₁₁H₁₅O₂N, F. 213—214° (aus 30%ig. Alkohol). — Aus VIII mit 87%ig. HCO₂H 69% 2,3,6-Trimethyl-4-formylaminophenol (XIII), F. 190—191°. — Eine mit POCl₃ versetzte Lsg. von VIII in 100%ig. HCO₂H wurde am folgenden Tage in Eiswasser gegossen: 2,3,6-Trimethyl-4-[N,N-diformylamino]-phenol, C₁₁H₁₃O₃N, F. 153 bis 154° (aus wss. CH₃OH); wurde beim Erwärmen mit 5%ig. HCl zu XIII u. bei 2std. Kochen zu VIII verseift. — Eine Lsg. von XII in 100%ig. HCO₂H wurde mit POCl₃ über Nacht stehen gelassen u. dann in Eiswasser gegossen: N-Acetyl-N-formyl-2,3,6-trimethyl-4-aminophenol, C₁₂H₁₅O₃N, F. 170—171° (aus 40%ig. A.); warme verd. HCl spaltete zuerst die Formylgruppe ab. — XIII, Isoprenhydrobromid u. SnCl₄ wurden nach einwöchigem Stehen in Eisessig in W. gegossen: 2,3,5-Trimethyl-4-acetoxyformanilid, C₁₂H₁₅O₃N, F. 171—172° (aus verd. A.), unlösl. in verd. HCl u. in NaOH, FOLIN-DENIS-Test negativ. — XII wurde in verd. NaOH mit (CH₃)₂SO₄ zu 93% 2,3,5-Trimethyl-4-methoxyacetanilid, C₁₂H₁₇O₃N, methyliert, F. 170—171° (aus 30%ig. Alkohol). — Diese Verb. wurde durch Kochen über Nacht mit verd. HCl (1:5 Vol.) verseift zu 88% I, C₁₀H₁₅ON,

F. 108—109° (aus 40%ig. Alkohol). — Aus XIII mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in wss. NaOH 69% 2.3.5-Trimethyl-4-methoxyformanilid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, F. 146—147° (aus Essigester). — 2.3.5-Trimethyl-4-acetylaminophenol, F. 184—186°, wurde nach SMITH u. Mitarbeitem (C. 1946. I. 976) hergestellt u. (wie XII) methyliert zu 2.3.6-Trimethyl-4-methoxyacetanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, F. 181 bis 182° (aus 50%ig. Alkohol). — Hieraus erhielt man durch 36std. Kochen in HCl (1 : 3 Vol. W.) 75% 2.3.6-Trimethyl-4-methoxyanilin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$, nach Sublimation (2—3 mm) F. 74 bis 75°. — Eine wss. Lsg. von diazotierter Sulfanilsäure rührte man in ein Gemisch von Durechnol u. 17%ig. NaOH ein u. erhitzte am folgenden Tage mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in ein 60—70° bis zum Verschwinden der roten Farbe. Nach Abkühlen 94% 2.3.5.6-Tetramethyl-4-aminophenol (XIV), F. 175—179°. — Hieraus 91% 2.3.5.6-Tetramethyl-4-acetylaminophenol, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, F. 262—263° (aus verd. Alkohol). — Dies wurde in alkal. Lsg. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ methyliert zu 95% 2.3.5.6-Tetramethyl-4-methoxyacetanilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, F. 215—216° (aus 80%ig. CH_3OH). — Hieraus durch 40std. Kochen mit HCl-W. (1 : 3 Vol.) 2.3.5.6-Tetramethyl-4-methoxyanilin (XV), $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, nach Sublimation (2—3 mm) 65%, F. 68—69°. — Ein Gemisch von 5 g I, 7 cm³ Formalin u. 40 cm³ HCl wurde nach 12std. Schütteln u. 48std. Stehen auf 500 cm³ verdünnt. Das abgeschiedene HCl-Salz (5,5 g) erwärmt man mit 50 cm³ A., gab 5 cm³ wss. NH_3 hinzu u. verd. mit 250 cm³ W.: 4,7 g 1.3.4.7.9.10-Hexamethyl-2.8-dimethoxy-5.11(6.12)-methanodibenzo-[b.f][1.5]-diazocin (IV), $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$, weiße Nadeln aus A., F. 191—192°. Hydrochlorid, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, F. 224—226°. — IV blieb bei folgenden Rkk. unverändert: Kochen mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4 , 2tägigem Kochen mit alkoh. NaOH, bei Red. mit Na u. A. (wurden 75—90% zurück-erhalten), mit Na u. Butanol, mit SnCl_2 u. HCl in Essigsäure, mit RANEY-Ni u. H_2 (85°, 165 at). — Mit Zn-Staub u. HCl gab IV ein Prod. vom F. 301—302°, offenbar ein Addukt mit ZnCl_2 , das mit NH_3 in CH_3OH IV lieferte. — Durch 21std. Erhitzen im Rohr auf 170° mit 48%ig. HJ entstanden aus IV 71% XIV. — Eine Lsg. von XIV in 3%ig. HCl wurde durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zu 86% Durochinon, F. 111—112°, oxydiert, das sich mit Wasserdampf überreiben ließ. — Durch 44std. Rückflußerhitzen von IV in Eisessig-HCl (1 : 1) wurde 1.3.4.7.9.10-Hexamethyl-2.8-dioxy-5.11(6.12)-methanodibenzo-[b.f][1.5]-diazocin, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$, erhalten, F. 279—280° (Zers.), aus CCl_4 u. CH_3OH . — Eine Lsg. von 5 g I in 40 cm³ 4%ig. HCl wurde 8 Min. mit 4 cm³ Formalin auf 50° gehalten u. schnell auf 0° abgekühlt. Der in 30 cm³ CH_3OH gelöste Nd. wurde mit 5 cm³ wss. NH_3 u. 500 cm³ W. wieder abgeschieden: in der Eisschrank erstarrendes Öl, das man aus PAe. umlöste: 2,8 g 3-[4'-Methoxy-2'.3'.5'-trimethylphenyl]-5.7.8-trimethyl-6-methoxy-3.4-dihydrochinazolin (III), $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 138—139°. Bei 15 Min. Erhitzen auf 65—70° erhielt man 25% IV neben 31% III. — III blieb unverändert bei 1std. Erhitzen in Acetanhydrid oder in 96%ig. HCO_2H u. bei 1tägigem Stehen bei Zimmertemp. mit Formalin u. HCl. — Wenn das 1. Filtrat von der Instg. des III stehen gelassen wurde, schied sich krist. 3-[4'-Methoxy-2.3.5-trimethylphenyl]-5.7.8-trimethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin (II), Hydrochlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ aus, F. 163—164°; es ließ sich nicht umkristallisieren. Aus seiner Lsg. in etwas CH_3OH fiel mit NH_3 u. W. II, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$, aus, F. 136—137° (aus Petroläther). — 0,4 g II u. 1 g Acetanhydrid wurden nach 1std. Erhitzen auf dem Dampfbad mit 20 cm³ W. verd. u. ammoniakal. gemacht. Nach Umlösen des Nd. aus PAe. 0,2 g 1-Acetyl-3-[4'-Methoxy-2.3.5-trimethylphenyl]-5.7.8-trimethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 136—137°. — 80 mg II wurden in 1 cm³ 96%ig. HCO_2H 45 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. dann verd.: 50 mg IV. Aus 0,3 g II, 0,3 cm³ 87%ig. HCO_2H u. 3 cm³ HCl nach 2tägigem Stehen u. Verdünnen 0,28 mg IV; ebenso mit Formalin statt HCO_2H . Lösen des Nd. in CH_3OH u. Fällen mit NH_3 u. W., 78% IV. — III wurde in absol. A. mit Na red.; 75% II. — III wurde 22 Std. mit 48%ig. HJ u. etwas rotem P im Rohr auf 170° erhitzt. Das abgeschiedene HJ-Salz wurde mit den Ätherextrakten der neutralisierten Filtrate vereinigt. Nach Abdest. des Ae. wurde $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ hinzugefügt u. mit Wasserdampf destilliert. Die Ätherauszüge des Destillats hinterließen einen gelben Rückstand, der in wss. CH_3OH mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ einen Tag stehen gelassen, dann mit W. verd. u. ausgeäthert wurde. Den Ae. extrahierte man 3mal mit 5%ig. NaOH u. fällte aus dieser mit HCl 16% XI aus. Die mit NaOH extrahierten gelben Ätherlsgg. gaben beim Verdampfen 21% Durochinon, F. 111—112°. — 0,8 g XV u. 0,25 g Paraformaldehyd wurden 16 Std. auf dem Dampfbad in einem Gemisch von 1 cm³ Essigsäure, 1 cm³ HCl u. 0,6 cm³ 85%ig. H_3PO_4 erhitzt, mit 50 cm³ W. verd., bis zur Lsg. erwärmt u. alkal. gemacht. Den Nd. zog man mit Ae. aus, verdampfte diesen u. löste den Rückstand 2mal aus 35%ig. A. um. Das Prod. wurde bei 3 mm u. 70—80° sublimiert u. der bei 84—87° schmelzende Teil nochmals sublimiert: 0,12 g 2.3.5.6-Tetramethyl-4-methoxy-N-methylanilin, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}$, F. 87—88°. Bei gleicher Behandlung änderte sich VI nicht. — XVI blieb bei 5tägigem Schütteln mit Formalin u. HCl bei Zimmertemp. (oder 7 Std. bei 75°) unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2656—61. Aug. 1948. Minneapolis, Minn., Univ.)

A. Neuberger, *Synthese und Spaltung von 2,5-Dioxyphenylalanin*. Zwecks Unterss. über den Phenylalanin- u. Tyrosinstoffwechsel bei Säugetieren wurde 2,5-Dioxyphenylalanin (I) synthetisiert. Rac. I wurde auf 2 Wegen dargestellt. Bei der 1. Synth. wurden Gentisinaldehyd u. Acetylglycin (II) in Ggw. von Acetanhydrid u. Na-Acetat kondensiert, wobei aus dem entstandenen Rohprod. 3 Verb. isoliert werden konnten: 3-Acetamido-2-keto-6-acetoxycumarin (III), 2-Methyl-4-[2'.5'-diacetoxymethyliden]-oxazolone (IV) u. 2,5-Diacetoxymethylidendiacetat (V). Da angenommen wurde, daß die Cumarinbdg. durch Verwendung von Acetoxymethylaldehyden unterdrückt wird, wurden 2-Acetoxybenzaldehyd (VI) mit Hippursäure (VII) sowie 2,5-Diacetoxymethylaldehyd (VIII) mit II kondensiert, wobei bei kürzeren Erhitzungszeiten hauptsächlich, jedoch nicht ausschließlich, Azlactone erhalten wurden; bei längerem Erhitzen bilden sich größere Cumarinmengen. Die Bldg. von Diacylderiv. von Aldehyden wurde bei der Darst. von Azlactonen bisher nicht beobachtet. Es wird gezeigt, daß die Diacetate von Benzaldehyd, VI u. VIII unter geeigneten Bedingungen mit VII keine Azlactone bilden. III u. IV geben durch HCl-Hydrolyse 6-Oxy-2,3-diketochroman (IX), aus dem mit Alkali 2,5-Dioxyphenylbrenztraubensäure (X) entsteht. Mit rotem P + HJ erhält man aus III oder IV mit guter Ausbeute I, das in seinem Eigg. von dem von HIRAI, (Biochem. J. 189. [1927.] 88) dargestellten I abweicht. Bei der 2. Synth. wurden 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (XI) u. VII zu 2-Phenyl-4-[2'.5'-dimethoxybenzyliden]-oxazolone (XII) kondensiert, das mit rotem P + HJ rac. I ergibt. Durch hydrolyt. Spaltung von XII wurde 2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-acrylsäure (XIII) erhalten, die in Ggw. von RANEY-Ni zu DL-2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-propionsäure (XIV) hydriert wurde, die sich über das (-)-Phenyläthylaminsalz in die opt. akt. Komponenten spalten läßt. Deren Behandlung mit HJ/Eisessig ergibt D- u. L-2,5-Dioxyphenylalanin (D-I u. L-I) in reinem Zustand. — Im Stoffwechsel des Menschen u. der Ratte werden L-I u. D-I, die beide nicht tox. sind, umgewandelt. Es werden weitere Gründe dafür gebracht, daß L-I eine Zwischenstufe des Tyrosinstoffwechsels darstellt.

Versuche: (FF. unkor.). 13,8 g Gentisinaldehyd, 11,7 g II, 9 g Na-Acetat u. 40 cm³ Acetanhydrid werden 2–3 Min. am Rückfluß u. 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt; fraktionierte Kristallisation aus A. u. Bzl. ergibt: 3-Acetamido-2-keto-6-acetoxycumarin (III), C₁₃H₁₁O₅N, F. 226–227°, Nadeln; 2-Methyl-4-[2'.5'-diacetoxymethyliden]-oxazolone (IV), C₁₅H₁₃O₅N, F. 140–141°, hellgelbe Nadeln; 2,5-Diacetoxymethylidendiacetat (V), C₁₅H₁₃O₈, F. u. Misch-F. 127°, Tafelchen. — 2-Acetoxybenzaldehyd (VI), Kp.₁₅ 142°, F. 36–37°, aus Salicylaldehyd u. Acetanhydrid in Pyridin bei –10°; F. 68,5 bis 69°. — 2,5-Diacetoxymethylaldehyd (VIII), C₁₁H₁₀O₅, aus PAe.; 95% (Ausbeute). — 2,5-Diacetoxymethylidendiacetat (V) F. 128,5° aus VIII in Acetanhydrid von –5° u. etwas konz. H₂SO₄, aus A.; 90%. — 2,5-Dioxyphenylbrenztraubensäure (X): 5std. Erhitzen von IV am Rückfluß mit 3n HCl-Eisessig (1:1) gibt IX (aus W., F. 225°); daraus X nach NEUBAUER u. FLATOW (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 52. [1907.] 375). — DL-2,5-Dioxyphenylalanin (I), Hydrat, C₉H₁₁O₄N·H₂O, F. 235°, durch lstd. Erhitzen von 10 g IV mit einem Gemisch von 60 cm³ Eisessig, 2 g rotem P u. 20 cm³ HJ (D. 1,7), Behandlung der wss. Lsg. mit Pb-Acetat, Abtrennung des PbJ₂ u. Zerlegung des Pb-Komplexes mit H₂S; krist. aus W. (mit einer Spur SO₂); 60–70%. — 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (XI): 1. aus 1,4-Dimethoxybenzol, Zn(CN)₂ in benzol. Lsg., HCl-Durchleiten (unter Eiskühlung) u. AlCl₃, 3¹/₂ Std. auf 45° (nach GATTERMANN); Kp.₁₈ 154°, F. 53°, 73%; 2. durch REIMER-TIEMANN-Synth. aus p-Methoxyphenol u. Methylierung mit Methylsulfat u. 2n NaOH; Kp.₂₀ 160°, 35–40%. — 2-Phenyl-4-[2'.5'-dimethoxybenzyliden]-oxazolone (XII), C₁₃H₁₅O₄N, F. 172°, durch 1¹/₂std. Erhitzen auf dem Wasserbad von XI, VII, Na-Acetat u. Acetanhydrid, aus Bzl.; 75%. — DL-2,5-Dioxyphenylalanin (I), durch 15 Min. Erhitzen von XII mit rotem P u. HJ (D. 1,7) in Eisessig. — 2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-acrylsäure (XIII), C₁₈H₁₇O₅N, F. 188°, durch 20 Min. Erhitzen von XII in A. u. 0,5n NaOH auf 90° u. Ansäuern; aus 50%ig. A., 50%ig. Essigsäure, Chlf. u. PAe.; 90%. — DL-2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-propionsäure (XIV), C₁₈H₁₉O₅N, durch Hydrierung der Lsg. von XII in n NaOH u. W. (RANEY-Ni, 80 at., 15°); aus 30%ig. Essigsäure. — (-)-Phenyläthylaminsalz von L-2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-propionsäure (XIVa), C₂₆H₃₀O₅N₂·H₂O (Monohydrat), F. 180°, aus 49 g XIV u. 18,8 g (-)-Phenyläthylamin in 300 cm³ CH₃OH, Eindampfen zur Trockene, Rückstand wird 3mal aus W. umkrist.; [α]_D¹⁸ –13,7° (c = 2 in CH₃OH); 90%. — (-)-Phenyläthylaminsalz von D-2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-propionsäure (XIVb), C₂₆H₃₀O₅N₂·H₂O (Monohydrat), F. 167 bis 168°, aus den Mutterlaugen des vorigen Vers.; aus W. u. aus A.; [α]_D¹⁸ + 9,1° (c = 2 in CH₃OH). — (+)-Phenyläthylaminsalz von XIVb, F. 180°, [α]_D¹⁸ + 13,8° (c = 2 in CH₃OH). — (+)-Phenyläthylaminsalz von XIVa, F. 166°, [α]_D¹⁹ –9,0° (c = 2 in CH₃OH). — L-2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-propionsäure (XIVa), C₁₅H₁₉O₅N, durch Zers. des (+)- oder (-)-Salzes in W. mit 5n NaOH, Chloroformextraktion des Amins u. Ansäuern

der wss. Lsg., aus Chlf.-PAc. u. aus 30%ig. Essigsäure, F. 170 bzw. 168°; $[\alpha]_D^{17} = -32,5$ bzw. $-31,0^{\circ}$ ($c = 2$ in Alkohol). — *D*-2-Benzamido-3-[2'.5'-dimethoxyphenyl]-propionsäure (XIVb), analog, F. 170 bzw. 167°; $[\alpha]_D^{16} + 32,8^{\circ}$ bzw. $[\alpha]_D^{17} + 30,5^{\circ}$ ($c = 2$ in Alkohol). — *l*-2.5-Dioxyphenylalanin (*l*-I), $C_9H_{11}O_4N \cdot H_2O$ (Monohydrat), F. 265°, durch 15 Min. Erhitzen von XIVa mit Eisessig-HJ (D. 1,7), Abdest. des CH_2J u. 1 1/2std. weiteres Erhitzen; $[\alpha]_D^{17} = 8,1^{\circ}$ ($c = 2$ in nHCl). — *D*-2.5-Dioxyphenylalanin (*D*-I), F. 265°, aus XIVb; $[\alpha]_D^{18} + 7,9^{\circ}$ ($c = 3$ in nHCl); $[\alpha]_D^{16} + 40,0^{\circ} + 3^{\circ}$ ($c = 0,15$ in Wasser). — *Hydantoin von XIVa* (5-[2'.5'-Dioxybenzyl]-hydantoin), $C_{10}H_{10}O_4N_2$, F. 220–221°, durch 40 Min. Erhitzen von XIVa mit KCNO in W. unter H_2 -Durchleiten; aus W.; $[\alpha]_D^{16} = -124,5^{\circ}$ ($c = 0,92$ in 90%ig. Alkohol). (Biochem. J. 43. 599–605, 1948. London, Nat. Inst. for Med. Res.)

K. F. MÜLLER. 1350

B. P. Lugowkin und B. A. Arbusow, *Synthese von substituierten Benzylphosphonsäuren und ihrer Ester*. Durch Erhitzen von Triäthylphosphit mit Benzylchloridderiv. bis zur Beendigung der C_2H_5Cl -Entw. (1–2 Std.) wurden nachst. Phosphonsäurediäthylester dargestellt: *p*-Methylbenzyl-, $C_{12}H_{19}O_3P$; Kp.₂ 160–163° (Kp.₂ 130–133°); aus Triäthylphosphit u. *p*-Methylbenzylchlorid; D.₂₀²⁰ 1,0832; n_D^{20} 1,4958; 81%. — *p*-Xylylen-bis-, $C_{16}H_{28}O_6P_2$, F. 72–73°, Kp.₂ 204°; 43%. — *2*-Methyl-5-isopropylbenzyl-, Kp.₂ 146–148°; D.₂₀²⁰ 1,0420; n_D^{20} 1,4940; 61%. — *2*,4-Dimethylbenzyl-, Kp.₂ 130–132°; D.₂₀²⁰ 1,0708; n_D^{20} 1,4990; 91%. — *4*,6-Dimethyl-*m*-xylylen-bis-, Kp.₂ 192–194°; D.₂₀²⁰ 1,1383; n_D^{20} 1,4985; 74%. — *3*,6-Dimethyl-*p*-xylylen-bis-, F. 58–59°; 87%. — *3*,4-Tetramethylenbenzyl-, Kp.₂ 165–167°, D.₂₀²⁰ 1,1063; n_D^{20} 1,5165; 68%. — *o*-Oxy-*m*-nitrobenzyl-, F. 137°; 76%. — *3*-(Diäthylphosphonmethyl)-4-methoxybenzaldehyd, Kp.₂ 184–186°; D.₂₀²⁰ 1,1921; n_D^{20} 1,5280; 70%. — Phenylhydrazon, F. 117°. — *6*-Chlor-8-diäthylphosphonmethyl-1,3-benzodioxan, Kp.₃ 195–198°; D.₂₀²⁰ 1,2892; n_D^{20} 1,5230; 89%. — Durch Verseifen vorst. Ester mit verd. HCl (Std. Erhitzen auf 130–150° im Rohr) wurden nachst. Phosphonsäuren erhalten: *p*-Methylbenzyl-, F. 185–186°. — *p*-Xylylendi-, F. 268–271°. — *2*-Methyl-5-isopropylbenzyl-, F. 175–177°. — *2*,4-Dimethylbenzyl-, F. 184–186°. — *4*,6-Dimethyl-*m*-xylylen-di-, F. > 264°. — *3*,6-Dimethyl-*p*-xylylendi-, F. 340–350°. — *3*,4-Tetramethylenbenzyl-, F. 165–166°. — *o*-Oxy-*m*-nitrobenzylphosphonsäure, F. 224–229°. — *p*-Nitrobenzylphosphonsäurediäthylester konnte auf vorst. beschriebenem Wege nicht erhalten werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1301–04. 1/3. 1948. Kasan, Staatl. Uljanow-Lenin-Univ. Wiss. Butlerow-Forschungsinstit. für Chem.)

v. WILPERT. 1380

H. P. Vandrewala und G. V. Jadhav, *Chalkone. Kondensation von 2,4-Dimethoxyacetophenon, 2,4-Dimethoxy-5-bromacetophenon, 2-Oxy-4-benzyloxyacetophenon und 2-Oxy-4-benzyloxy-5-bromacetophenon mit 2-Methoxybenzaldehyd und 2-Methoxy-4-brombenzaldehyd, Bromierung der Chalkone und Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der Bromderivate. 2,4-Dimethoxyphenyl-β-2'-methoxystyrylketon (I), $C_{18}H_{18}O_4$, aus 2,4-Dimethoxyacetophenon u. *o*-Methoxybenzaldehyd in A. mit wss. KOH bei Zimmertemp. (24 Std.) (vgl. SORGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 1069); aus Essigsäure gelbe Tafeln, F. 106–107°. 2,4-Dimethoxy-5-bromphenyl-β-2'-methoxystyrylketon, $C_{18}H_{17}O_4Br$, analog unter Verwendung von 2,4-Dimethoxy-5-bromacetophenon (II) oder durch Bromierung von I in CCl_4 mit Brom (1 : 1); aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 173–174°. 2,4-Dimethoxy-5-bromphenyl-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon (III), $C_{18}H_{16}O_4Br_2$, aus II u. 2-Methoxy-5-brombenzaldehyd; aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 194–195°; auch aus V durch Kochen mit KJ in Aceton erhältlich. 2,4-Dimethoxyphenyl-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon (IV), $C_{18}H_{17}O_4Br$, analog; aus Methanol gelbe Tafeln, F. 97–98°. 2-Oxy-4-benzyloxyphenyl-β-2'-methoxystyrylketon, $C_{23}H_{20}O_4$, wie III; aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 147–148°. 2-Oxy-4-benzyloxy-5-bromphenyl-β-2'-methoxystyrylketon, $C_{23}H_{19}O_4Br$; aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 195–196°. 2-Oxy-4-benzyloxyphenyl-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon, $C_{23}H_{19}O_4Br$; aus Bzl. + Eisessig gelbe Tafeln, F. 200–201°. 2-Oxy-4-benzyloxy-5-bromphenyl-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon, $C_{23}H_{18}O_4Br_2$; gelbe Tafeln, F. 212–213°. 2,4-Dimethoxy-5-bromphenyl-α,β-dibrom-β-2'-methoxy-5'-bromphenyläthylketon (V), $C_{18}H_{16}O_4Br_4$, durch Bromieren von I, III oder IV in Chlf. bei Zimmertemp.; aus Bzl. gelbe Tafeln, F. 202–203°. — 2,4-Dimethoxy-5-bromphenyl-α-brom-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon, $C_{18}H_{15}O_4Br_3$, aus V mit Pyridin in sd. A.; aus Essigsäure schwach gelbe Tafeln, F. 173–174°. 2,4-Dimethoxy-5-bromphenyl-β-äthoxy-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon, $C_{20}H_{20}O_5Br_2$, aus V mit Na-Alkoholat in sd. Bzl. + A.; aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 189–190°. 2,4-Dimethoxy-5-bromphenyl-β-methoxy-β-2'-methoxy-5'-bromstyrylketon, $C_{19}H_{18}O_5Br_2$, analog; F. 192–193°. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5, Sect. A 43–45. März 1948. Dharwar, Karnatak Coll. u. Bombay, Royal Inst. of Sci., Org. Chem. Dep.)*

GOLD. 1560

Richard H. Wiley und Newton R. Smith, *Reduktionsprodukte des m-Nitrostyrols*. Aus *m*-Nitrostyrol wurden erhalten 1. durch Red. mit Na-Methylat in Methanol oder mit Zn u. Ammoniumchlorid in verd. A. 3,3'-Divinylazoxybenzol, $C_{16}H_{14}ON_2$, (gelbe Kristalle,

F. 39,5–41°, Ausbeute 78%), 2. durch Red. mit Zn u. alkoh. NaOH 3,3'-Divinylhydrazobenzol, C₁₆H₁₆N₂ (blaßgelbe Kristalle, F. 96,5–97°, 74,5%), u. 3. durch Red. mit Zn u. Salzsäure polymeres *m*-Aminostyrol, das als braungefärbtes Hydrochlorid (C₈H₁₀NCl)_x, aus wss. Lsg. in 84%ig. Ausbeute ausfiel. Die Hydrazoverb. ergab in alkoh. Lsg. mit wss. Ferrichlorid 3,3'-Divinylazobenzol, C₁₆H₁₄N₂ (orangefarbene Kristalle, F. 84°, 81,5%), u. beim Behandeln mit konz. HCl in Ac. 2,2'-Divinylbenzidin, C₁₆H₁₆N₂ (F. 123° kor., 30%/). Polymerisationen wurden bei den Reduktionsverss. mehrfach beobachtet, so bei der Red. der Nitroverb. zur Azoverb. mit SnCl₂, bei der Azoxyverb. zur Azoverb. mit Fe-Spänen u. der Azoverb. zur Hydrazoverb. mit Zn u. alkoh. Natronlauge. Die Azoxyverb. polymerisierte sich beim Erhitzen mit Benzoylperoxyd, das Benzidin u. die Azoverb. sogar schon beim Erhitzen ohne Katalysator, während die Hydrazoverb. sich – anscheinend ohne Polymerisation – zersetzte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2295–96. Juni 1948. Chapel Hill, N. C., Univ., Venable Chem. Labor.)

NAFZIGER. 1710

R. Robinson, Die Struktur des Cyclopropans. Vf. bringt eine Richtigstellung zu der krit. Betrachtung von WALSH (Nature [London] 160. [1947.] 903.) vgl. auch WALSH (C. 1948. I. 536) zu seiner Auffassung über die Struktur des Cyclopropanmoleküls. (Nature [London] 161. 176. 31/1. 1948. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) GOLD. 1810

Nicholas A. Milas, Frank X. Grossi, Siegfried E. Penner und Samuel Kahn, Die Synthese von 1-[Cyclohexen-(1'-yl)-3-methyloctatrien-(1,3,5)-on-(7)] (C₁₅-Keton). Die Synth. erfolgte im Sinne des Schemas: R · C = C – MgBr $\xrightarrow{+CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 - CH_2}$ R · C = C · C(CH₃) ·

(OH) – CH = CH₂ (I) $\xrightarrow{Ac_2O}$ R · C = C · C(CH₃) = CH – CH₂ OAc (II) \rightarrow RC – C – C(CH₃) = CH – CH₂OH (III) $\xrightarrow{H_2}$ R · CH = CH – C(CH₃) = CH – CH₂OH (IV) $\xrightarrow{Al(t\text{-}Bu)_3}$ R – CH = CH – C(CH₃) = CH – CH = CH – CO – CH₃ (V) (R = Δ^1 -Cyclohexenyl; Ac = CO · CH₃;

t. Butoxy = OC(CH₃)₂CH₂). Vinylmethylcyclohexen-(1)-ylacetylenylcarbinol (I), C₁₂H₁₆O, Kp.₁₀⁻⁴

45–48°; n_D²⁵ 1,5135; D.₂₅ 0,964; λ_{max} 231 m μ ; 45–50% (Ausbeute). – 5-Acetyloxy-3-methyl-1-[cyclohexen-(1'-yl)-penten-(3)-in-(1)] (II), C₁₄H₁₈O₂ (falsche Bruttoformel im Original; der Referent), Kp.₁₀⁻⁴ 69–70°; n_D²⁵ 1,5267; D.₂₅ 0,9938; λ_{max} 266,5 m μ ; 58–60%. – 5-Oxy-3-methyl-1-[cyclohexen-(1'-yl)-penten-(3)-in-(1)] (III), C₁₂H₁₆O, Kp.₁₀⁻⁴ 61–64°; n_D²⁵ 1,5530; D.₂₅ 0,983; λ_{max} 266,5 m μ . – 5-Oxy-3-methyl-1-[cyclohexen-(1'-yl)-pentadien-(1,3)] (IV), C₁₂H₁₄O, Kp.₁₀⁻⁴ 55–57°, aus III durch Hydrierung in Ggw. von Pd auf CaCO₃ (1%ig.); oder aus I durch Allylumlagerung; n_D²⁵ 1,5268; D.₂₅ 0,961; λ_{max} 267 m μ . – 1-[Cyclohexen-(1'-yl)-3-methyloctatrien-(1,3,5)-on-(7)] (V), C₁₅H₂₀O, Kp.₁₀⁻⁴ 75–87°, n_D²⁵ 1,5960; λ_{max} 333 m μ . Semicarbazon, F. 162–164° (Zers.), hellgelb. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1292. März 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts-Inst. of Technol.)

OHLE. 1870

P. Karrer und P. Ochsner, Dehydrierungen von β - (und α)-Jonon mittels Bromsuccinimid. (Vgl. C. 1948. I. 453.) Bei der Einw. von 2 Mol. Bromsuccinimid (I) auf β -Jonon (II) entstehen unbeständige Bromderivv., die durch Erhitzen mit Diäthylanilin ein Gemisch von Δ^2 -Dehydrojonon (III) u. 1-[2'.3'.6'-Trimethylphenyl]-butanon-(3) (IV) liefern. Das Keton IV kann von dem KW-stoff III mittels GIRARD-Reagens abgetrennt werden. Zum Konstitutionsbeweis wird III zur β -[2,4-Dicarboxyphenyl]-isovaleriansäure (V) oxydiert, die von BOGERT u. FOURMAN (J. Amer. Chem. Soc. 55. [1933.] 4675) dargestellt war. Das UV-Spektr. von III besitzt ein Maximum bei 265 m μ ($\epsilon = 9,6 \cdot 10^3$). Das Keton IV ist ident. mit einem von V. PRELOG e. s. (Helv. Chim. Acta 30. [1947.] 113) hergestellten Keton u. liefert bei der Oxydation Mellophansäure (VI). Aus α -Jonon entstanden unter gleichen Bedingungen dieselben Produkte. 1 Mol I läßt einen Teil des II unverändert.

Versuche: Einw. von Bromsuccinimid (I) auf β -Jonon (II) : II in CCl₄ mit I am Rückfluß erwärmt, nach Verdampfen des CCl₄ im Vakuum versetzen mit Diäthylanilin, dann erhitzen, exotherme Rk. über 100°, Extraktion mit PAE., Trennung des Reaktionsgemisches mit GIRARD-Reagens T in A.–Eisessig. Δ^2 -Dehydrojonon (III), C₁₃H₁₆, aus der Nichtketonfraktion nach Abtrennung von hydroxyhaltigen Beimengungen mit Bernstein säureanhydrid–Pyridin, Kp._{0,01} 75°; nimmt mit Pt–H₂ in Eisessig 1 Mol H₂ auf. – Anhydrid der β -[2,4-Dicarboxyphenyl]-isovaleriansäure (V), C₁₃H₁₂O₅, aus III mit KMnO₄ durch Kochen (6 Std.) mit wss. NaOH, Nadeln aus W., nach Sublimation im Hochvakuum F. 216° (unkorr.). – 1-[2'.3'.6'-Trimethylphenyl]-butanon-(3) (IV), C₁₃H₁₈O, aus der Ketonfraktion über das Semicarbazon, Kp._{0,01} 80–85°. Semicarbazon, C₁₄H₂₁ON₂, Nadeln aus A., F. 182° (unkorr.). – Mellophansäure (VI), aus IV mit KMnO₄ in sd. wss. KOH, Kristalle aus Aceton–Bzl., F. 210°. Anhydrid, C₁₀H₈O₆, aus VI durch Sublimation im Hochvakuum bei 180°. (Helv. chim. Acta 31. 2093–97. 1/12. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

OFFE. 1960

A. F. Plate und P. I. Sabeshenskaja, *Die Grignard-Reaktion mit aliphatischen und alicyclischen tertiären Halogeniden*. Tert. hydroaromat. Halogenide, z. B. 1-Chlor-1-äthylcyclohexan liefern bei der Rk. mit Mg nur wenig GRIGNARD-Verbindung. Vorwiegend bildet sich 1-Äthylcyclohexen-(1) u. vermutlich auch wenig 1-Äthylcyclohexan. Die Ausbeuten bei der Rk. mit 1-Chlor-1-methylcyclohexan sind zwar größer, jedoch nicht so groß wie bei tert. aliphat. Halogeniden.

Versuche: Die nachst. tert. Halogenide wurden aus den entsprechenden Alkoholen durch Schütteln mit konz. HCl dargestellt: 3-Chlor-3-methylhexan, Kp.₃₀ 52°; D.₂₀⁴ 0,8738; n_D¹⁵ 1,4275; 80% (Ausbeute). 1-Chlor-1-methylcyclohexan, Kp.₅₂ 60°; D.₂₀⁴ 0,9663; n_D¹⁸ 1,4588; 80%. 1-Chlor-1-methylcyclopentan, Kp.₃₅ 85°; D.₂₀⁴ 0,9630; 83%. 1-Chlor-1-äthylcyclopentan, Kp.₅₃ 52°; D.₂₀⁴ 0,9540; n_D¹⁸ 1,4530; 89%. — Die Grignardierung wurde in Ac. unter N₂ bei der Temp. des sd. Ac. durchgeführt. Die GRIGNARD-Verbb. wurden mit W. zerlegt u. fraktioniert; die Best. der Olefine erfolgte nach KAUFMANN. Aus 3-Chlor-3-methylhexan 54% (Ausbeute) an GRIGNARD-Verb. u. 24% Olefin; aus 1-Chlor-1-methylcyclohexan 48 u. 42%; aus 1-Chlor-1-äthylcyclopentan 12 u. 54%; bei einer Reaktionstemp. von 15° beträgt die Ausbeute an GRIGNARD-Verb. bei der letzten Rk. 27%. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 59. 1445–48. 11/3. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Moskau, Lomonossow-Univ.) v. WILPERT. 2180

Ernst Schraufstätter und Sigismund Deutsch, *Über Chalkone*. 3. Mitt. *Die bakteriostatische Wirkung von 4'-substituierten 2-Oxy-5-bromchalkonen*. (2. vgl. C. 1948. E. 928.) Eine Reihe von 4'-substituierten Derivv. des 2-Oxy-5-bromchalkons (I) zeigte bei der Prüfung gegenüber Staphylococcus aureus eine Steigerung der bakteriostat. Wirksamkeit auf das 2–4fache derjenigen der Ausgangssubstanz. Am wirksamsten erwies sich die Einführung von Br u. SH. Dagegen ergaben Hydroxyl-, Amin- u. Acetylamingruppen eine Verminderung der Wirksamkeit. Durch Verätherung wurde der steigernde Einfl. der SH-Gruppe zum Teil u. der abschwächende Einfl. der OH-Gruppe vollständig wieder aufgehoben. Ein Br-Atom in Stellung 3 war von nur geringem Einfl. auf die bakterienhemmenden Eigenschaften. Im übrigen hatte beim 2-Oxy-3,5-dibromchalkon Substitution in 4' die gleichen Änderungen der Wirksamkeit zur Folge wie bei I. Erheblich weniger wirksam waren dagegen die Chalkone, die mit Hilfe von Salicylaldehyd u. verschied. Acetophenonen dargestellt worden waren u. die in Stellung 5 kein Br-Atom trugen. Die vergleichsweise Austestung der als Ausgangsmaterialien verwendeten Acetophenonderivv. zeigte eine gewisse Parallelität zur Wirksamkeit der daraus hergestellten Chalkone, mit Ausnahme beim 4-Jod- u. 4-Rhodanacetophenon, die beide wesentlich stärker wirkten.

Versuche: 2-Oxy-5-brom-4'-jodchalkon, C₁₅H₁₀O₂BrJ, durch Kondensation von 5-Bromsalicylaldehyd (II) u. p-Jodacetophenon mit 25%ig. NaOH in Isopropanol; aus Xylol gelbe Nadeln; F. 186° (Zers.). — p-Methylmercaptoacetophenon (III), C₉H₁₀OS, durch Umsetzen von Thioanisol mit Acetylchlorid in Ggw. von AlCl₃; aus PAc.-Bzl. Kristalle; F. 79°. — 2-Oxy-5-brom-4'-methylmercaptochalkon (IV), C₁₆H₁₃O₂BrS, durch Kondensation von II u. III mit 50%ig. NaOH in Isopropanol; aus Isopropanol orangefarbene Kristalle; F. 181° (Zers.). — 2-Oxy-5-brom-4'-acetylaminchalkon, C₁₇H₁₁O₃NBr, durch Kondensation von II u. p-Acetylaminoacetophenon mit 25%ig. NaOH in Isopropanol; aus Eisessig feinkrist. Pulver; F. 225° (Zers.). — 2-Oxy-5-brom-4'-aminchalkon, C₁₅H₁₂O₂NBr, durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen der vorst. Verb. mit einem Gemisch von konz. HCl, W. u. Eisessig (1:1:2); Fällen mit NH₃ u. Umkrist. aus Xylol; braune Flocken, die sich an der Luft violett färben; F. (nach Sintern) 179° (Zers.). — p-Rhodanacetophenon (V), C₉H₇ONS, durch Umsetzen von diazotiertem p-Aminoacetophenon mit KSCN in Ggw. von CoCl₂ · 6 H₂O, Zerlegen des Co-Komplexes mit warmem W. u. Umkrist. aus PAc.; Prismen; F. 82°. — 2-Oxy-5-brom-4'-rhodanchalkon (VI), C₁₆H₁₀O₂NBrS, durch Kondensation von II u. V mit Piperidin in absol. CH₃OH; aus Toluol-A. orangefarbene Nadeln; F. 210° (Zers.). — 2-Oxy-5-brom-4'-mercaptochalkon (VII), C₁₅H₁₁O₂BrS, durch Kondensation von II u. V mit 20%ig. NaOH in Isopropanol, Fällen durch W. u. Essigsäure, Wasserdampfdest. u. Umkrist. aus Isopropanol; orangegelbe Nadeln; F. 187° (Zers.). — Am wirksamsten waren bis zu Verdünnungen von 1:640000 4'-Brom-I, VII u. 2-Oxy-3,5,4'-tribromchalkon, bis 1:480000 4'-Chlor-I u. bis 1:320000 4'-Jod-I, IV u. 2-Oxy-3,5-dibromchalkon; von mittlerer Wirksamkeit waren bis zu Verdünnungen von 1:160000 I, 4'-Methoxy-I u. 2-Oxy-4'-bromchalkon, bis 1:120000 4'-Oxy-I u. 2,4'-Dioxy-3,5-dibromchalkon u. bis 1:60000 2-Oxychalkon; wenig wirksam (1:20000) war 4'-Acetyl-amino-I; ohne hemmende Wrkg. blieben 4'-Amino-I u. 2-Oxy-3,5-dibrom-4'-rhodanchalkon. Von den verwendeten Acetophenonen hatten nur das p-Jod u. das p-Rhodanderiv. eine geringe Wrkg. (1:16000 bzw. 32000); die übrigen waren entweder nur sehr wenig (1:1000 oder 1:2000 wie das Cl-, Br-, CH₃O- u. CH₃S-Deriv.) oder überhaupt nicht wirksam

(OH, NH₂- u. CH₃CO · NH-Deriv.); VI zeigte in Verdünnung 1 : 320000 keine Wirkung. (Z. Naturforsch. 35, 430—32. Nov./Dez. 1948.) NAFZIGER. 2360

Dimitre Ivanoff und Tchavdare Ivanoff, *Über die Darstellung von Indonsulfonsäuren*. (Vgl. auch C. 1949. I. 290.) Bei der Cyclisierung von arylierten β-Oxypropionsäuren mit oleumhaltiger H₂SO₄ erhält man neben dem in W. unlösl. Indon mit steigenden SO₃-Mengen in wachsendem Maße als in W. lösl. Nebenprod. eine *Indonsulfonsäure*, die bei über 10% SO₃-Geh. als einziges Reaktionsprod. gebildet wird. Die gleiche Verb. entsteht auch aus Indon durch Einw. von SO₃-haltiger H₂SO₄. So erhält man *p*-[3-Phenyl-indonyl-(2)]-benzolsulfonsäure, C₂₁H₁₄O₄S, durch Einw. gleicher Teile von konz. H₂SO₄ u. 20%ig. Oleum auf 2.3.3-Triphenyl-3-oxypropionsäure oder auf 2.3-Diphenylindon als rote, wachsartige Kristallmasse. *Na-Salz*, C₂₁H₁₃O₄SNa, aus A. orangefarbige Kristalle, F. 278—280°. *Ba-Salz*, (C₂₁H₁₃O₄S)₂Ba, aus A. Kristalle. Beim oxydativen Abbau mit KMnO₄ lieferte vorst. Verb. *o*-Benzoylbenzoesäure u. *p*-Sulfonylbenzoesäure, die durch Überführung in *p*-Oxybenzoesäure identifiziert wurde. In gleicher Weise ergab 2-Phenyl-3.3-di-*p*-tolyl-3-oxypropionsäure *p*-[3-*p*-Tolyl-6-methylindonyl-(2)]-benzolsulfonsäure, deren *Na-Salz* die Zus. C₂₃H₁₇O₄SNa besaß. Diese Indonsulfonsäuren sind echte Farbstoffe für Wolle. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1379—81. 20/12. 1948.) NAFZIGER. 2650

E. R. Ward, *Substitution bei Naphthalinderivaten*. Vf. gibt eine Übersicht über den bisherigen Stand der Theorie der Substitution am Naphthalinkern, wobei sich genau so wie am Benzolring die Substituenten in 2 Gruppen einteilen lassen. Als Hauptbearbeiter dieses Problems werden VESELY u. JAKES (C. 1923. III. 921) sowie HODGSON u. Mitarbeiter mit einer Reihe von neueren Veröffentlichungen (J. chem. Soc. [London] 1943 bis 1947) genannt. (Chem. and Ind. 1948. 781—82. 4/12. Leicester, Coll. of Techn.) SPAETH. 2700

Ss. I. Ssergijewskaja und Ss. M. Mamiofe, *ar-4-Nitrotetrahydronaphthalincarbon säure-(I) und einige ihrer Derivate*. (Vgl. auch C. 1936. II. 2359.) Einfacher als aus Tetralin ist die Säure aus 1-Acetylaminonaphthalin durch Hydrierung zum *ar-1-Acetylaminotetralin*, Nitrierung desselben zum *ar-4-Nitro-1-aminotetralin* u. Hydrolyse des daraus erhältlichen *ar-4-Nitrotetrahydronaphthoenitrils-(I)* darstellbar.

Versuche: *ar-1-Acetylaminotetralin*, F. 154°; aus 1-Acetylaminonaphthalin durch Hydrierung (RANEY-Ni, A., 180—200°, 50 at; 76% (Ausbeute). — *ar-4-Nitro-1-aminotetralin*, aus vorst. Verb. nach SCHROETER (Liebigs Ann. Chem. 426. [1922.] 60). — *ar-4-Nitrotetrahydronaphthoenitril-(I)*, aus vorst. Verb. nach SANDMEYER. — *ar-4-Nitrotetrahydronaphthalincarbon säure-(I)*, F. 161—162°; aus vorst. Nitril durch 60—70std. Erhitzen auf 140—145° mit HCl (1,19) u. Eisessig u. Reinigen über das Na-Salz; Kristalle aus 50%ig. A.; 43%. *Methylester*, C₁₂H₁₃O₄N, F. 71—72°; durch 6std. Erhitzen mit CH₃OH + HCl; aus A. Kristalle. *Chlorid*, C₁₁H₁₀O₃NCl, F. 53—54°; durch 7std. Erhitzen mit SOCl₂ auf 70°; Kristalle aus CCl₄ oder Bzl.; 83%. *Amid*, C₁₁H₁₂O₃N₂, F. 210—211°; aus vorst. Chlorid mit 25%ig. NH₄OH; aus A. Kristalle. (Журнал Общед. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 874—76. Mai 1948. Moskau, Allunions wiss. Chemopharmazeut. Ordshonikidse-Inst.) HANNS SCHMIDT. 2700

Ss. I. Ssergijewskaja und Ss. M. Mamiofe, *ar-3-Nitro- und ar-3-Aminotetrahydronaphthalincarbon säuren-(I), ihre einfachsten Derivate und Alkaminester*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Durch Nitrierung von *ar-α*-Tetrahydronaphthoesäure wurde *ar-3-Nitrotetrahydronaphthoesäure-(I)* (I) dargestellt. Von den verwendeten Nitrierungsmitteln (HNO₃, HNO₃-H₂SO₄, Nitrate usw.) erwies sich HNO₃ (1,5) als wirksamstes. Als Nebenprod. wurde hierbei wenig *ar-4-Nitrotetrahydronaphthoesäure-(I)* erhalten. Die anästhesierende Wrkg. einiger von *ar-3-Aminotetrahydronaphthoesäure-(I)* (II) dargestellter *Derivv.* war gering. Am wirksamsten war noch II-γ-Diäthylaminopropylesterhydrochlorid, dessen 3%ig. wss. Lsg. am Auge des Kaninchens ³/₄std. Anästhesie hervorrief.

Versuche: *ar-3-Nitrotetrahydronaphthoesäure-(I)* (I), C₁₁H₁₁O₄N, F. 212—214°; man trägt 15 g *ar-α*-Tetrahydronaphthoesäure innerhalb 1 Std. bei 0° in 18 cm³ HNO₃ (D. 1,5) ein u. rührt noch 1 Std.; aus A. Kristalle; 25% (Ausbeute); aus den sauren u. alkoh. Mutterlaugen wurde *ar-4-Nitrotetrahydronaphthoesäure-(I)*, F. 160—162°, über den *Methylester*, (C₁₂H₁₃O₄N, F. 71—72°, aus A. glänzende Schuppen) erhalten. I-*Methylester*, C₁₂H₁₃O₄N, F. 56—57°. *Äthylester*, C₁₃H₁₅O₄N, F. 39—40°; aus A. gelbliche Nadeln. *Chlorid*, C₁₁H₁₀O₃NCl, F. 92—93°; aus I u. SOCl₂ durch 6std. Erhitzen auf 75°; aus trockenem Bzl. Kristalle; 1,73 g aus 2 g I. *Amid*, C₁₁H₁₂O₃N₂, F. 223—224°; aus A. glänzende Blättchen. — *ar-3-Aminotetrahydronaphthoesäure-(I)* (II), C₁₁H₁₁O₄N, F. 188°; durch Hydrierung von I (RANEY-Ni; A.; 15°; 3std. Schütteln); aus A. Kristalle; 78%. *Hydrochlorid*, C₁₁H₁₃O₄N · HCl, F. 235°. *Äthylester*, *Hydrochlorid*, C₁₃H₁₇O₄N · HCl, F. 192—192,5°; durch Rk. des bei nachst. beschriebener Hydrierung erhaltenen Aminoderiv. mit äther. HCl; aus A. Kristalle. — *ar-3-Acetylaminotetrahydronaphthoesäure-(I)*,

$C_{13}H_{15}O_3N$, F. 210–212°; aus A. Kristallpulver. *Äthylester*, $C_{15}H_{19}O_3N$, F. 124–125°; aus I-Äthylester durch Hydrierung (RANEY-Ni; A.; Zimmertemp.). u. Acetylierung; aus A. Kristalle. — I- β -Diäthylaminoäthylester, *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{23}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 167–168°; aus I-Chlorid u. Diäthylaminoäthanol in Bzl. durch 3std. Kochen; aus absol. A. Nadeln; 2,2 g aus 2,8 g I-Chlorid. — II- β -Diäthylaminoäthylester, *Citrat*, $C_{23}H_{31}O_6N_2$, F. 115–118° (Zers.); durch Hydrierung vorst. Esters in Ggw. von RANEY-Ni u. Rk. des Prod. mit alkoh. Citronensäurelsg.; aus absol. A. gelbes Kristallpulver. — I- β -Dimethylaminoäthylester, F. 81–82°; aus A. Kristalle. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 174,5–175°. — II- β -Dimethylaminoäthylester, *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{22}O_4N_2 \cdot 2 HCl$, F. 168–170° (Zers.); aus absol. A. + Ae. hygroskop. Kristallpulver. — I- γ -Diäthylaminopropylester, *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 173–173,5°; aus dem K-Salz von I durch 4std. Erhitzen mit γ -Diäthylaminopropylchlorid auf 70–75° u. Rk. des Prod. mit äther. HCl; aus absol. A. Kristalle. — II- γ -Diäthylaminopropylester, *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{28}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 175 bis 176°; durch Hydrierung vorst. Hydrochlorids in Ggw. von RANEY-Ni; aus absol. A. glänzende Kristalle. (Курвал Общест. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 877–86. Mai 1948. Moskau, Allunions wiss. Chemopharmazeut. Ordshonikidse-Inst.) HANNS SCHMIDT. 2700

R. J. Moualim und A. T. Peters, *Anthrachinonreihe*. 2. Mitt. *Nitro- und Amino-2-tert.-butyl- und -n-butylanthrachinone und davon abgeleitete blaue Säurefarbstoffe*. Beim Vgl. der Derivv. von 2-tert.-(Ia) u. 2-n-Butylanthrachinon (Ib) zeigte sich der ster. Einfl. der tert. Butylgruppe. Ia ließ sich nicht halogenieren u. nur mit KNO_3 in konz. H_2SO_4 nitrieren, Ib dagegen gab leicht Chlor-, Brom- u. Nitroverbindungen. 1-Amino 2-n-butylanthrachinon (IIb) wurde im Gegensatz zum entsprechenden tert.-Butyl-Deriv. (IIa) leicht acetyliert. 1,5-Diamino 2-n-butylanthrachinon (IIIb) gab eine Diacetyl-, 1,5-Diamino-2-tert.-butylanthrachinon (IIIa) dagegen nur eine Monoacetylverbindung. IIa u. IIb wurden in 4-Stellung bromiert. Das Br ließ sich gegen p-Toluidinoreste austauschen; durch Sulfonierung entstanden dann *blaue Säurefarbstoffe*.

Versuche: In eine Lsg. von 26,4 g Ia in 200 cm³ konz. H_2SO_4 wurden bei Zimmertemp. 12,2 g KNO_3 eingerührt; nach 6std. Rühren wurde am folgenden Tage nach Filtration von etwas 1,5-Dinitro-2-tert.-butylanthrachinon (IVa) in Eiswasser gegossen; aus Essigsäure: 14,3 g 1-Nitro-2-tert.-butylanthrachinon (Va), $C_{18}H_{15}O_4N$, blaßgelb, F. 206–207°. — 1,5-Dinitro-2-tert.-butylanthrachinon (IVa), $C_{18}H_{14}O_6N_2$, fast farblose Nadeln aus viel Essigsäure, F. 315°. — 3 g Va wurden mit 15 g $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in 70 cm³ 50%ig. A. 40 Min. gekocht, dann wurde mit W. gefällt; 2,3 g 1-Amino-2-tert.-butylanthrachinon (IIa), $C_{18}H_{17}O_2N$, scharlachrote Nadeln aus 90%ig. A., F. 161°. 1 g Va wurde mit 20 cm³ NH_3 (D. 0,88) 6 Std. im Rohr auf 130° erhitzt; 0,4 g IIa. Diazotierung von IIa in konz. H_2SO_4 u. alkal. Kupplung mit β -Naphthol gab 35% *Azofarbstoff*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$, rötlichbraune Nadeln aus Essigsäure, F. 222°. — 1 g Va, 0,95 g 1-Aminoanthrachinon, 1,2 g trocknes Na-Acetat, 0,2 g CuCl u. 16 cm³ Nitrobenzol wurden 6 Std. rückflußerhitzt u. dann mit 40 cm³ A. verd.: 1,5 g 2-tert.-Butyl-di-1.1'-anthrachinonylimid (VIa), $C_{32}H_{23}O_4N$, rötlichbraune Nadeln aus Bzl., F. > 360°. — Tribrom-1-amino-2-tert.-butylanthrachinon, $C_{18}H_{14}O_4NBr_3$, F. ca. 320°. Eine Lsg. von 2 g IIa in 15 cm³ Nitrobenzol wurde mit 0,7 g Na-Acetat bei 8° mit 1,8 g Br_2 in 6 cm³ Nitrobenzol vermischt, nach $\frac{1}{2}$ std. Rühren bei Zimmertemp. langsam auf 95° erhitzt u. so 1 Std. gehalten; scharlachrote Nadeln aus Nitrobenzol; 0,2 g nach Wasserdampfdest. des Filtrats 4-Brom-1-amino-2-tert.-butylanthrachinon, $C_{18}H_{16}O_2NBr$, F. 158°, rote Nadeln aus A., 2 g. — Hiervon wurde 1 g mit 3 g p-Toluidin, 1 g Na-Acetat u. 0,1 g Cu-Acetat 16 Std. auf 95° erhitzt u. dann mit 20 cm³ A. vermischt; 0,7 g 4-p-Toluidino-1-amino-2-tert.-butylanthrachinon (VIIa), $C_{25}H_{31}O_4N_2$, F. 135°, tiefblaue Nadeln aus Pyridin. — VIIa wurde bei 30° 6 Std. mit 5%ig. Oleum behandelt; durch Aussalzen (Na_2SO_4) der wss. Lsg. wurde eine *Sulfonsäure* gefällt, die Wolle blau anfärbte. — 1,5-Dinitro-2-tert.-butylanthrachinon, in 15 Min. wurden 10 g gepulvertes KNO_3 in eine Lsg. von 12 g Ia in 140 cm³ konz. H_2SO_4 bei 40° eingetragen u. 6 Std. bei 40° gerührt; aus Essigsäure 10,7 g. Die H_2SO_4 -Filtrate goß man auf Eis: 1,8-Dinitro-2-tert.-butylanthrachinon, $C_{18}H_{14}O_6N_2$, F. 170°, aus A. blaßgelbe Nadeln. — Je 2 g dieser Verbb. wurden mit 20 g $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in 100 cm³ 50%ig. A. 1 Std. gekocht; 1,7 g 1,5-Diamino-2-tert.-butylanthrachinon (IIIa), $C_{18}H_{19}O_2N_2$, F. 158°, aus A. rote Blättchen. — IIIa wurde diazotiert u. mit trockenem Na_2SO_4 versetzt; 2,3 g blaßbraunes *Diazoniumsalz*, das sich bei 3std. Erhitzen auf 95° als sehr beständig erwies (Titration mit β -Naphthol) u. im Verh. der entsprechenden Verb. aus 1,5-Diaminoanthrachinon gleich; es bildete ein $ZnCl_2$ -Doppelsalz. — 1,5-Bisazo- β -naphthol-2-tert.-butylanthrachinon (VIIIa), $C_{38}H_{25}O_4N_4$, F. 298°, aus Bzl. bordeauxrote Nadeln. — Durch 4std. Kochen von IIIa mit Acetanhydrid entstand die *Monoacetylverb.* $C_{20}H_{20}O_3N_2$, F. 244°, aus A. dunkelrote Prismen. — 0,4 g IIIa, 0,8 1-Chloranthrachinon, 0,3 g Na-Acetat u. 0,1 g CuCl wurden in 6 cm³ Nitrobenzol 6 Std. gekocht; 0,7 g 1,5-Di-anthrachinonylamino-2-tert.-butylanthrachinon (IXa), $C_{16}H_{30}O_6N_2$, F. 360° aus Bzl. bor-

deauxrote Tafeln. — 1.8-Diamino-2-tert.-butylantrachinon, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, F. 143°, rötlich-braune Nadeln aus A.; schwer diazotierbar. — 4.6.8 (?) -Tribrom-1.5-diamino-2-tert.-butylantrachinon, $C_{18}H_{15}O_2N_2Br_3$; F. > 360°. 1 g IIIa u. 5 g Br_2 wurden in 100 cm³ Essigsäure 3 Std. gekocht; den mit warmer Na_2CO_3 -Lsg. gewaschenen Nd. löste man aus Nitrobenzol um: weinrote Nadeln; 1,3 g. — 6-Brom-4.8-di-p-toluidino-1.5-diamino-2-tert.-butylantrachinon (?), $C_{32}H_{31}O_2N_4Br$, F. 260—261°. 1 g der vorst. Verb. wurde mit 10 g p-Toluidin u. 2 g Na-Acetat 6 Std. gekocht; aus Pyridin bläulichgrüne Nadeln; 0,7 g. — Durch Sulfonieren (20 Min., 30°) dieser Verb. mit 100%ig. H_2SO_4 entstand ein auf Wolle hellgrünlichblau ziehender Farbstoff. — Bei Halogenierung von Ia trat entweder keine Rk. oder Verharzung ein. — 1.5-Dinitro-2-n-butylantrachinon, F. 260°, Ib wurde wie Ia nitrirt (6 Std. Rühren bei 45°); blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure IV. Daneben 1-Nitro-2-n-butylantrachinon (Vb), $C_{18}H_{15}O_4N$, F. 150°, blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure. — 1-Amino-2-n-butylantrachinon (Ib), $C_{18}H_{17}O_2N$, F. 172°, aus vorst. Verb. mit $Na_2S \cdot 9H_2O$, aus wss. A. rote Nadeln; 91,3%. — 1-Acetylamino-2-n-butylantrachinon, $C_{20}H_{19}O_3N$, F. 140°, aus Vorst. mit $(CH_3CO)_2O$ durch 3std. Kochen, aus 50%ig. A. gelbe Nadeln. — 1-[β -Naphtholazo]-2-n-butylantrachinon, $C_{23}H_{22}O_3N_2$, F. 243°, bräunlichrote Tafeln aus Nitrobenzol. — 2-n-Butyl-di-1.1'-anthrachinonylimid (Vib), $C_{22}H_{23}O_2N$, F. > 360°, aus Bzl. bräunlichrote Nadeln. — 4-Brom-1-amino-2-n-butylantrachinon, $C_{18}H_{16}O_2NBr$, F. 148°, aus A. rote Nadeln; 78%. — 1-Amino-4-p-toluidino-2-n-butylantrachinon (VIIb), $C_{25}H_{24}O_2N_2$, F. 145°, aus Pyridin blaue Nadeln; 72%; die Sulfonsäure färbte Wolle aus essigsaurem Na_2SO_4 -Bade tiefblau. — 1.5-Dinitro-2-n-butylantrachinon (IVb), $C_{18}H_{14}O_4N_2$, F. 260°, gelbe Nadeln aus Essigsäure. — 1.8-Dinitro-2-n-butylantrachinon (IIIb), $C_{18}H_{18}O_2N_2$, F. 158°, aus A. gelbe Nadeln; 21,1%. — 1.5-Diamino-2-n-butylantrachinon (IIIb), $C_{18}H_{18}O_2N_2$, F. 160°, aus A. orangefarbene Nadeln; 90%. Das Diazoniumsalz ist sehr stabil: bei 3std. Erhitzen auf 90° erfolgte nur geringe Zersetzung. — 1.5-Bisazo- β -naphthol-2-n-butylantrachinon (VIIIb), $C_{38}H_{25}O_4N_4$, F. 298—300°, aus Bzl. bräunlichrote Nadeln. — 1.5-Diacetylamino-2-n-butylantrachinon, $C_{22}H_{22}O_4N_2$, F. 192°, aus A. gelbe Nadeln. — 1.5-Di- α -anthrachinonylamino-2-n-butylantrachinon (IXb), $C_4H_{30}O_8N_2$, F. > 360°, aus Bzl. tiefweirote Nadeln. — 1.8-Diamino-2-n-butylantrachinon, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, F. 140°, aus A. rötlichbraune Nadeln. — 1.8-Diacetylamino-2-n-butylantrachinon, $C_{22}H_{22}O_4N_2$, F. 152°, aus A. gelblichbraune Nadeln. — 1-Chlor-2-n-butylantrachinon, $C_{18}H_{16}O_2Cl$, F. 74°. — 1,5 g Ib wurden allmählich mit 1 g SO_2Cl_2 , 0,2 g Jod u. 8 cm³ Nitrobenzol erhitzt u. 5 Std. unter Rückfluß gekocht; nach Wasserdampfdest. aus A. cremefarbige Nadeln. — 1-Brom-2-n-butylantrachinon, $C_{18}H_{15}O_2Br$, F. 95°, eine Lsg. von 3 g Ib in 15 cm Nitrobenzol wurde in Ggw. von 1 g Na-Acetat bei 8° mit 2,5 g Br_2 versetzt, allmählich auf 95° erwärmt u. 3 Std. auf dieser Temp. gehalten; Zugabe von 40 cm³ A. u. Filtrieren des ausgefallenen Dibrom-2-n-butylantrachinon ($C_{18}H_{14}O_2Br_2$, F. 149—150°, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln) am folgenden Tage; das Filtrat wurde mit Wasserdampf dest.; aus A. gelbe Nadeln; 1,7 g. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1627—30. Okt. Leeds, Univ.)

LEHMSTEDT. 2800

W. Ss. Abramow und L. A. Schepschinskaja, Diensynthesen der Cyclone mit Dialkyl-dimercuriacetyleniden. Es werden Diensynthesen mit Cyclon (I; 2.3.4.5-Tetraphenylcyclopentadienon), Phenycyclon (II; 2.5-Diphenylphenanthro-[9'.10':3.4]-cyclopentadienon) u. Acecycyclon (III; 2.5-Diphenylacenaphtho-[1'.2':3.4]-cyclopentadienon) sowie mit Bis-[methylmercuri]- (IV), Bis-[äthylmercuri]- (V) u. Bis-[phenylmercuri]-acetylenid-(IV) als dienophile Komponente durchgeführt. Am leichtesten, häufig sogar bei Zimmertemp., verlaufen Synthesen mit II, während Rkk. mit I u. vor allem mit III erhöhte Temp. erfordern. Die nachst. Verbb. wurden durch Erhitzen der Komponenten im Rohr dargestellt: 4.5-Bis-[methylmercuri]-3.6-diphenylphenanthro-[9'.10':1.2]-benzol, F. 257—258°; aus II u. IV durch 4std. Erhitzen auf dem Wasserbad. — 4.5-Bis-[äthylmercuri]-3.6-diphenylphenanthro-[9'.10':1.2]-benzol, F. 210—212°; aus II u. V, 5 Stunden. — 4.5-Bis-[phenylmercuri]-3.6-diphenylphenanthro-[9'.10':1.2]-benzol, F. > 400°; aus II u. VI, 7 Std., Kristallpulver. — 2.3-Bis-[methylmercuri]-1.4.5.6-tetra-phenylbenzol, F. 290—293°; aus I u. IV, 10 Std. auf 112—115°. — 2.3-Bis-[äthylmercuri]-1.4.5.6-tetra-phenylbenzol, F. 195—196°; aus I u. V, 15 Std.; Nadeln. — 2.3-Bis-[phenylmercuri]-1.4.5.6-tetra-phenylbenzol, hoher F., aus I u. VI. — 4.5-Bis-[äthylmercuri]-3.6-diphenyl-acenaphtho-[1'.2':1.2]-benzol, F. 183—187°; aus III u. V; Kristallpulver. Bei den Rkk. von III mit IV u. VI tritt Verharzung ein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1291—92. 1/3. 1948.)

v. WILFERT. 2950

Frank Kipnis, Isidore Levy und John Ornfelt, Von Acetoheterocyclen ausgehende Synthesen. Furoylbrenztraubensäureäthylester, $C_{10}H_{10}O_4$, nach DARZENS (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 139. [1904.] 1215) aus 2-Acetofuran (I) u. Oxalester in Toluol in Ggw. von Na-Äthylat bei 0—5°, aus Hexan gelbe Kristalle, F. 70°; 31,7% (Ausbeute). Nicotinoylbrenztraubensäureäthylester, $C_{11}H_{11}O_4N$, analog aus 3-Acetopyridin (II), aus Hexan,

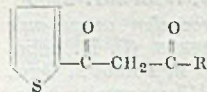
F. 66°; 51%. Beide Verbh. geben in wss. A. eine rote FeCl₃-Reaktion. — β -Methyl- β -[thienyl-(2)]-glycidsäureäthylester, C₁₀H₁₂O₃S, aus 2-Acethiophen u. Bromessigester in Thiuol in Ggw. von Na-Äthylat bei 0–5°, Kp.₂ 122–125°; 51%. — β -Methyl- β -[pyridyl-(3)]-glycidsäureäthylester, C₁₁H₁₃O₃N, analog aus II, Kp.₂ 110–112°; 30%. — β -Methyl- β -[furyl]-glycidsäureäthylester, C₁₀H₁₂O₄, analog aus I, Kp.₂ 122–129°; 42,1%. (J. Amer. chem. Soc. 70, 4265. Dez. 1948. Morris Plains, N.J., Amer. Home Foods, Inc.) GOLD. 3000

Ju. K. Jurjew, M. G. Woronkow, I. P. Gragerow und G. Ja. Kondratjewa, Verhalten von β -Bromfuranidin bei der Grignardreaktion. 1. Mitt. β -Bromfuranidin (I) bildet bei der Einw. von Mg in Ae. nur in geringer Menge die n. GRIGNARD-Verb., dagegen hauptsächlich unter Ringöffnung das BrMg-Alkoholat von Buten-(1)-ol-(4), denn beim Behandeln des Reaktionsprod. mit Allylbromid (II) u. Zers. mit Säure wurde nur wenig β -Allylfuranidin u. hauptsächlich Buten-(1)-ol-(4) (III) erhalten. Aus dem Reaktionsprod. von α -Methyl- β' -bromfuranidin (IV) mit Mg konnte mit II α -Methyl- β' -allylfuranidin nicht gewonnen werden; statt dessen wurden nach Zers. mit Säure Penten-(1)-ol-(4) (V) u. sehr wenig 2,2'-Dimethyl-4,4'-difuranidyl isoliert. Die gleichen Reaktionsprodd. entstanden, wenn ohne anschließende Einw. von II sofort mit Säure zers. wurde; außerdem wurde dann sehr wenig α -Methylfuranidin gefunden. Unter der Einw. von wasserfreiem MgBr₂ auf I in Ae. erfolgt keine Ringöffnung; das Ausgangsmaterial wurde fast völlig zurückgewonnen. Aus I entstand mit Na in Ae. als einziges Prod. III. Das zur Herst. von IV erforderliche V wurde nach der Arbeitsweise von STÖHR (Ber. dtseh. chem. Ges. 72. [1939.] 1138) synthetisiert, nur daß von Allylchlorid statt von II ausgegangen wurde (57% Ausbeute).

Versuche: β -Allylfuranidin, C₇H₁₂O, Kp.₇₄₈ 140,5–141°. Zu 12 g mit J aktiviertem Mg in sd. Ae. läßt man sehr langsam unter Rühren 75 g I in Ae. zufließen (Reaktionsdauer 12 Std.); darauf wird eine Lsg. von 67 g II in Ae. zugesetzt u. 1 Std. gekocht; angenehm riechende, in W. lösl. Fl.; D.₄²⁰ 0,8826; n_D²⁰ 1,4446; Mol.-Refr. 33,77; 3,5 g neben 6 g III. — Buten-(1)-ol-(4) (III), C₄H₈O, Kp.₇₅₆ 112,5–113,5°; aus I u. Na in sd. Ae.; D.₄²⁰ 0,8449; n._D²⁰ 1,4232; 89% (Ausbeute). — α -Methyl- β' -bromfuranidin (IV), C₅H₉OBr, Kp.₃₀ 64–65°. Zu 95 g V in 120 cm³ Chlf. werden unter starker Kühlung 60 g Br₂ in 110 cm³ Chlf. hinzugefügt; das Lösungsm. wird im schwachen Vakuum entfernt u. das entstandene 1,2-Dibrompentanol-(4) mit 140 g teilweise zugesetztem KOH (20 g/4 Std.) in Ae. 28 Std. geschüttelt; D.₄²⁰ 1,4231; n_D²⁰ 1,4770; 45%. — 2,2'-Dimethyl-4,4'-difuranidyl, C₁₀H₁₈O₂, Kp.₁₄ 101,5–102°; aus dem Einwirkungsprod. von 12 g Mg auf 82 g IV in sd. Ae. mit 80 g II; nach Äpfeln riechende Fl.; D.₄²⁰ 0,9659; n_D²⁰ 1,4553; Mol.-Refr. 47,78; 1,5 g neben 11,8 g V. — Penten-(1)-ol-(4) (V), C₅H₁₀O, Kp.₇₆₂ 114–115,7°; D.₄²⁰ 0,8372; n_D²⁰ 1,4245. — α -Methylfuranidin, C₅H₁₀O, Kp.₇₆₀ 79–80°; D.₄²⁰ 0,8576; n_D²⁰ 1,4092. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1804–10. Okt. 1948. Moskau, Lomonosow-Univ., Zelinsky-Labor. für organ. Chemie.) R. KNOBLOCH. 3061

Jean Vène und Jean Tirouflet, Über die vergleichsweise Beständigkeit des Lactonringes von Dialkylphthaliden und 6-Nitrodialkylphthaliden. 3-Methyl-3-äthylphthalid, C₁₁H₁₂O₂ (Öl vom Kp.₁₇ 154–156°), wurde durch Einw. von Methyl-MgJ auf o-Propionylbenzoesäure dargestellt. Bei der Nitrierung erhält man 6-Nitro-3-methyl-3-äthylphthalid, C₁₁H₁₁O₄N, aus wss. A. feine Nadelchen, F. 97°. 3,3-Dialkylphthalide wurden nach der früher beschriebenen Technik (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 1115 u. 218. [1944.] 625) auf ihr Verh. gegenüber wss. alkoh. NaOH bei verschied. Temp. geprüft. Bei konst. Temp. nahm die Geschwindigkeit der Ringöffnung von 3,3-Dimethyl- über 3-Methyl-3-äthyl- zum 3,3-Diäthylderiv. ab, desgl. nahm der in Gleichgewicht vorhandene Anteil an Oxysäuren ab. Mit steigender Temp. wuchs in allen 3 Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit u. das Gleichgewicht verschob sich zugunsten der Lactone. Bei den 6-Nitroderiv. nahm die allg. stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Ringspaltung ebenfalls vom Dimethyl- zum Diäthylderiv. ab, das Gleichgewicht lag jedoch weit auf seiten der Oxysäuren. Die Stabilität des Lactonringes bei 3,3-Dialkylphthaliden nimmt also vom Dimethyl- über das Methyläthyl- zum Diäthylphthalid zu; die Einführung einer Nitrogruppe in 6-Stellung vermindert die Stabilität des Lactons beträchtlich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1375–77. 20/12. 1948.) NAFZIGER. 3061

Samuel R. Harris und Robert Levine, Alkalamidkondensationen. 2. Mitt. Die Synthese von Acyl-2-thenoylmethanen mit Hilfe von Alkalamiden. (I. Vgl. ZELLARS u. LEVINE, C. 1949. II. 403.) Die bekannte Darstellungsmeth. der β -Diketone durch Kondensation von Methylketonen mit Estern in Ggw. von bas. Katalysatoren wird auf 2-Acethylthiophen als Ausgangsstoff angewandt. Als Katalysatoren dienten LiNH₂ u. NaNH₂, wobei das letztere die höheren Ausbeuten ergab. Die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner betragen entweder 2 Mole Amid, 1 Mol Keton u. 2 Mole Ester (A); oder 2 Mole Amid, 2 Mole Keton u. 1 Mol Ester (B). Meth. A lieferte die höheren Ausbeuten.



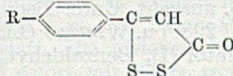
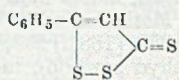
Versuche: Die nachst. *Thenoyl-(2)-methane* wurden durch Erwärmen der Komponenten in Ae., Gießen auf Eis u. Ansäuern mit konz. HCl dargestellt: *Acetyl-*, Kp. 129 bis 131°. *Cu-Salz*, F. 228—230°. *Propionyl-*, Kp. 124—126,5°. *Cu-Salz*, F. 192—194°. *n-Butyryl-*, Kp. 135—139,5°. *Cu-Salz*, F. 140—142°. *Isobutyryl-*, Kp. 133—136°. *Cu-Salz*, F. 159—161°. *Caproyl-*, Kp. 163—166°. *Cu-Salz*, F. 108—109°. — *Benzoyl-*, Kp. 198—201°, F. 78—78,5°. *Cu-Salz*, F. 276—278°. — *Bis-[thenoyl-(2)-methan]*, F. 99—100°. *Cu-Salz*, F. 259—263°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3360—61. Okt. 1948. Pittsburgh, Pa., Univ.) ZOFF. 3071

André Étienne und René Heymès, *Über die Derivate des α -Diindolylmethans. Kondensation von Aldehyden mit Skatol und β -Methoxyindol*. Im Gegensatz zu den Deriv. des β -Indolylmethans sind diejenigen der α -Verb. wegen der Reaktionsträgheit des Indols in dieser Stellung sehr wenig bekannt. Man kann zu letzteren gelangen, indem man von in der β -Stellung blockierten Verb. ausgeht. Unter Benutzung der Methoden von FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 19. [1886.] 2988) u. WENZIG (Liebigs Ann. 239. [1887.] 239) führen Vff. Kondensationsverss. mit Skatol (I), Benzaldehyd, Acetaldehyd sowie o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd durch.

Versuche: (FF. auf dem MAQUENNE-Block bestimmt.) *Phenyl- α , α' -diskatolyl-methan*, $C_{25}H_{22}N_2$, F. 160—161°, aus 0,5 g I, 0,25 g Benzaldehyd u. 0,02 g $ZnCl_2$ bei 90°; aus CH_3OH farblose Kristalle; 50% (Ausbeute). — *o-Nitrophenyl- α , α' -diskatolylmethan*, $C_{25}H_{21}O_2N_3$, F. 191—192°, aus I u. o-Nitrobenzaldehyd, gelbe Nadeln aus A.; 60%. — *m-Nitrophenyl- α , α' -diskatolylmethan*, $C_{25}H_{21}O_2N_3$, F. 207°, aus A. gelbe Nadeln; 57%. — *p-Nitrophenyl- α , α' -diskatolylmethan*, $C_{25}H_{21}O_2N_3$, F. 250—251°, krist. aus Dioxan in gelborangen Würfeln mit 1 Mol. Lösungsm. (F. 110°); Desolvatation bei 100°. *Solvate*: mit CS_2 F. 215°, mit Ae. F. ca. 160°. — *Phenyl- α , α' -bis- β -methoxyindolyl-methan*, $C_{25}H_{20}O_2N_2$, F. 164°, aus 2 Mol. β -Methoxyindol (II) u. 1 Mol Benzaldehyd mit $ZnCl_2$ ohne oder mit Ae. oder A. als Lösungsm.; aus CS_2 farblose Nadeln; 81%. — *m-Nitrophenyl- α , α' -bis- β -methoxyindolyl-methan*, $C_{25}H_{21}O_4N_3$, F. 183—184°, aus 0,5 g H u. 0,25 g m-Nitrobenzaldehyd mit 0,01 g $ZnCl_2$ bei 100°; aus CH_3OH gelbe Nadeln; 65%. — *p-Nitrophenyl- α , α' -bis- β -methoxyindolyl-methan*, $C_{25}H_{21}O_4N_3$, F. 180—181°, aus CH_3OH gelbe Nadeln. — Das o-Nitrobenzaldehyd-Kondensat konnte nicht gewonnen werden. — *Methyl- α , α' -bis- β -methoxyindolyl-methan*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$, F. 134°, aus 0,5 g II u. 0,1 g Acetaldehyd mit 0,005 g $ZnCl_2$; aus CH_3OH farblose prismat. Nadeln; 40%. — *N,N'-Phenylmalonyldi-*o*-toluidin* (III), $C_{22}H_{22}O_2N_2$, F. 194—195°, aus 5 g o-Toluidin u. 5 g Äthylphenylmalonat bei 195—200°; aus verd. Essigsäure farblose Nadeln; 92%; bei 220° wird ein saures Prod., F. 204°, erhalten, das nicht näher untersucht wurde. Aus 2,5 g Phenylmalonsäuredichlorid (Kp. 122—124°) u. 5g o-Toluidin wird III mit 80% erhalten. — *o-Toluidophenylmalonsäureäthylester* (IV), $C_{18}H_{19}O_3N$, F. 96—97°, aus 5 g o-Toluidin u. 11 g Äthylphenylmalonat bei 190° (15 Min.); 6 g. Daneben 6,5 g III. Bei 45 Min. Erhitzung erhält man 90% des Diamids. — *o-Toluidophenylmalonsäure*, $C_{16}H_{15}O_3N$, F. 162—163° (Zers.), durch Verseifung von IV mit quantitativer Ausbeute; aus Bzl. farblose Kristalle. Decarboxylierung führt zum *Phenylacetyl-*o*-toluidin*, F. 159—160°. — Die Ergebnisse von PIGGOTT u. RODD (E. P. 330332 [1929] der Rk. von N,N'-Malonyldi-*o*-toluidin (V), in Diäthylanilin mit Na im Ggw. von Cu-Pulver, wobei Di- α , α' -indolylmethan entstehen sollte, können nicht bestätigt werden, die Prodd. reagierten nicht. Mit III wurden unter gleichen Bedingungen 20% N-Phenylacetyl-*o*-toluidin, F. 157°, erhalten. — Mit Na-Äthylat werden aus V bei 360° 10% N-Acetyl-*o*-toluidin, F. 110°, u. 20% α -Methylindol, F. 59°, erhalten. III gibt bei Erhitzen auf 380° (5 Min.) 30% Phenylacetyl-*o*-toluidin, F. 159°, u. Harze. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 841—46. Juli/Aug. 1948. Paris, Collège de France, Labor für organ. Chemie.) ROTTER. 3081

A. Lüttringhaus, H. B. König und B. Böttcher, *Über Trithione. 2. Mitt. Konstitution und neue Bildungsweisen*. (I. vgl. C. 1947. I. 1573.) Bei der Schwefelung von α -Methylstilben bei 220° entsteht 2,3-Diphenyltrithion (I). Hierbei treten als Nebenprod. keine Thiophenderivv., wie bei anderen Ausgangsmaterialien üblich, auf. Unsubstituiertes Trithion läßt sich, wenn auch in geringer Ausbeute, durch Überleiten von Propylen über auf 220—250° erhitzten S gewinnen, wobei als Nebenprod. *Isopropylmercaptan* entsteht, das aber nicht als Zwischenprod. angesehen werden kann. Für den Bildungsmechanismus nehmen Vff. zunächst die Bldg. von *Buten-(2)-ylmercaptan* bei 180° unter Gasentw. an, das jedoch nicht gefaßt werden kann, da es sehr schnell in das Di- u. Trisulfid verwandelt wird. Als Beweis dieser Annahme stellen Vff. aus α -Methylstilben durch N-Bromsuccinimid 2,3-Diphenylallylbromid dar, das nach der Thioharnstoffmeth. in das entsprechende *Mercaptan* verwandelt wird. Dieses geht bei Behandlung mit S glatt in I über. Analog verhält sich Cinnamylmercaptan, das in 3-Phenyltrithion (II) verwandelt wird. Die intermediäre Bldg. von Disulfiden wird durch Rk. Dicinnamyldisulfid bewiesen, das bei Schwefelung ebenfalls glatt in II verwandelt wird. Als Zwischenprod. bildet sich das Trisulfid,

welches bei 160° ohne Gasentw. unter Verfärbung in II umgewandelt wird; der 2. Cinnamylrest wird hierbei in *Phenylpropan* übergeführt (nachgewiesen als *p*-Propenylbenzolsulfonsäureamid [Misch-F.]). Eine auffallend leichte Trithionbildung aus Zimtsäureester bereits bei 130° erklären Vff. mit dem Austausch des doppelgebundenen O-Atoms durch S u. durch die damit verbundene Erhöhung der Reaktionsfähigkeit. Abschließend wird festgestellt, daß die von GAUDIN u. LOZACH (C. R. hebdomadaire Séance Acad. Sci. 224. [1947.] 479; C. 1947. 590) durch Oxydation von 3-*p*-Methoxyphenyltrithion mit KMnO_4 erhaltene Verb. ident. ist mit cycl.-*p*-Methoxycinnamoyldisulfid (IV). — Trithione können somit nach folgenden 5 Methoden erhalten werden: a) Cyclisierung von Disulfiden mit P_2S_5 . b) Rk. von α,β -ungesätt. Estern mit $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{S}$. c) Rk. von α,β -ungesätt. Mercaptanen mit S. d) Rk. von α,β -ungesätt. Disulfiden mit S. e) Therm. Zers. α,β -ungesätt. Trisulfide.

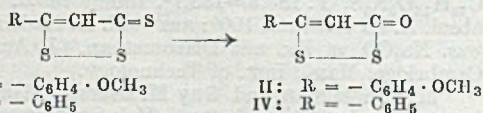


III R = H

IV R = OCH₃

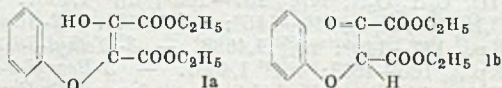
Versuche: *Cycl. Cinnamoyldisulfid* (III), $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$, F. 117°; durch Rk. von Zimtsäureäthylester mit S (2 Std. 250°); gelbe Kristalle. — *3-Phenyltrithion* (II), $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_3$, F. 126°; orangefarbene Nadeln aus Aceton + Cyclohexan; a) durch lstd. Sd. von 25 g vorst. Verb. mit 17 g P_2S_5 u. 25 g Sand in Xylol, Gießen auf frisches P_2S_5 -Sandgemisch, nach 1 $\frac{3}{4}$ std. Sd., Abgießen u. Fällen mit methanol. Sublimatlg., Zers. des Adduktes in wss. Suspension mit H_2S u. Ausziehen des abfiltrierten u. getrockneten Nd. mit heißem Aceton. b) Durch Rk. von 25 g Zimtsäureäthylester mit einer Mischung von 12,5 g S + 15 g P_2S_5 (H_2S -Entw.) 1 Std., 130°, Auskochen mit Bzl., Fällen mit methanol. Sublimatlg. (13,3 g Addukt) u. Aufarbeiten wie vorstehend. c) Durch Erhitzen von Cinnamylmercaptan mit S 1 Std. auf 210–220°. d) Durch Erhitzen von Dicinnamyldisulfid (F. 90,5° aus Aceton) mit S auf 220°. e) Durch schnelles Erhitzen von Dicinnamyltrisulfid ohne S auf 220°. — *Cycl. p-Methoxycinnamoyldisulfid* (IV), $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$, F. 118,5°; gelbe Nadeln aus CS_2 , Aceton, A. u. Cyclohexan, durch 8std. Erhitzen von *p*-Methoxyzimtsäureäthylester mit S auf 250° u. Auskochen mit Äther. — *3-p-Methoxyphenyltrithion*, F. 110,5° (Butylacetat); durch 6std. Erhitzen vorst. Verb. mit P_2S_5 in Xylol; rotbraune Nadeln. — *2,3-Diphenyltrithion* (I), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{S}_3$, F. 159,5°, orangefarbene Nadeln; durch 1 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen von 25 g α -Methylstilben mit 16 g S auf 220°, Ausziehen mit Bzl. u. Chromatographie an Al_2O_3 aus Bzl. + Cyclohexan; 0,7 g (roh). — *Trithion*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_3$, F. 82°, gelbe Blättchen aus Methanol; durch 8std. Überleiten von Propylen über S im Muffelofen (240°), Auskochen des abgeschiedenen Sirups mit Ae., Abdampfen, Aufnehmen in Bzl. + Cyclohexan (1 : 8) u. Chromatographie an Al_2O_3 ; ca. 1% berechnet auf die verwendete Propylenmenge. Daneben *Isopropylmercaptan*, Kp. 58–59°; aus dem bei vorst. Rk. am Ende der Reaktionsapparatur in einer Kältefalle aufgefangenen Gemischs durch Abdampfen des fl. Propylens u. Chromatographie. *3,5-Dinitrobenzoat*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, Blättchen aus Aceton + PÄe., F. 86°. — *Allylmercaptan*, F. 66–68°; nach der Thioharnstoffmethode. *3,5-Dinitrobenzoat*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, F. 52°, flache gelbliche Nadeln aus Ae. + PÄe.; Rk. mit S liefert kein Trithion. — Rk. von Acrylsäureäthylester mit S wie vorst. liefert nach Rektifikation 2 Fraktionen von Kp.₁ 105° u. Kp.₂ 131°, deren Analysenwerte denen von Dicarbäthoxythiophen u. des halbseitig in ein cycl. Disulfid verwandelten Thiophenderiv. ähneln. — *2,3-Diphenylallylbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$, Kp._{0,01} 131–133°; durch Abdampfen eines Gemischs von α -Methylstilben u. N-Bromsuccinimid in CCl_4 bis zum Erreichen eines Kp. von 105–108°, Verdünnen mit CCl_4 , Filtrieren u. Hochvakuumdest.; 20 g. — *2,3-Diphenylallylmercaptan*, Kp._{0,005} 105–106°; durch 2std. Sd. vorst. Verb. mit Thioharnstoff in A., nach Zufügen von 10n-NaOH u. kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad Ansäuern mit verd. H_2SO_4 , Ausziehen mit Bzl. u. Isolieren mit CLAISENScher Lauge. *3,5-Dinitrobenzoat*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, F. 157°, gelbstichige, fettige Blättchen aus Bzl. + Cyclohexan. Umsatz mit S ergibt I. — *Cinnamylmercaptan*, *3,5-Dinitrobenzoat*, schwach gelbe Blättchen, F. 115°; durch Rk. von Cinnamylbromid u. Thioharnstoff in A. u. Erwärmen des gebildeten Adduktes ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BrS}$, Blättchen aus Cyclohexan, F. 186,5°) mit 5n NaOH bis zur Lsg., Ansäuern, Ausäthern u. Verwandeln in das Dinitrobenzoat. — *Dicinnamyltrisulfid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_3$, F. 97,5°; a) durch Erhitzen vorst. Mercaptans mit S in mol. Verhältnis 50 Min. auf 90° u. mehrtägiges Stehen im Eisschrank; b) durch Sättigen der Hälfte einer Lsg. von 2 g Na in absol. A. mit H_2S , Vertreiben des überschüssigen H_2S durch Sieden, Zufügen der anderen Hälfte der Na-Alkoholatlg. + 3,5 g S, Schütteln bis zur Lsg., Zutropfen soviel der Lsg. zu 7 g frisch dest. Cinnamylbromid wie in einer halben Std. entfärbt wird u. langsames Zers. mit H_2O ; 1,8 g. (Liebig's Ann. Chem. 560. 201–14. 31/8. 1948. Greifswald, Univ., Chem. Inst.; Kronach, B. Böttcher, Privatlabor.) LEHWALD. 3112

B. Böttcher, *Über Trithione*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) p-Methoxypropenylbenzotrithion (I) läßt sich durch Hg-Acetat unter Ersatz des Thiooxoschwefels in das Disulfid II (3-p-Methoxyphenyl-1.2-dithiolon-(5)) überführen, das mit dem aus p-Methoxyzimsäureäthylester nach BAUMANN u. FROMM (Ber. dtsh. chem. Ges. 30. [1897.] 110) erhaltenen Disulfid ident. ist. Nach dem gleichen Verf. konnte aus *Allyl-* bzw. *Propenylbenzotrithion* (III) das Disulfid IV der Zimtsäure erhalten werden. Damit ist ein neuer Beweis für die Konst. der Trithione erbracht.



Versuche: 3-p-Methoxyphenyl-1.2-dithiolon-(5) (II), C₁₀H₈O₂S₂, F. 114—117°, aus I in Chlf. mit Hg-Acetat in Eisessig bei Zimmertemp. (17 Tage), aus dem Filtrat durch Extrahieren mit Chlf. u. Waschen mit W., aus Essigester gelbbraune Kristalle. — 3-Phenyl-1.2-dithiolon-(5) (IV), C₉H₆O₂S₂, F. 118—119°, analog aus III; aus A. Nadeln. (Chem. Ber. 81. 376—77. Okt. 1948. 12/11. 1948. Kronach, Privatlabor. B. Böttcher.) GOLD. 3112

Ernest H. Huntress und Robert T. Olsen, *Diäthylloxalphenoxyacetat, Diäthylloxal-(S-phenylmercapto)-acetat und verwandte Verbindungen*. Unters. über das aus Phenoxyessigsäureäthylester mit Oxalsäurediäthylester erhaltliche u. schon früher zur Darst. von Cumarondicarbonsäure-(2.3) (II) benutzte *Diäthylloxalphenoxyacetat* (I) vgl. (TIPOFF, MÜLLER u. REICHSTEIN, C. 1937. II. 4316; HUNTRESS u. HEARON, C. 1942. II. 655 u. KOELSCH u. WHITNEY, C. 1942. I. 1373). I kann in den tautomeren Formen Ia u. Ib reagieren.



I₁ zeigt mit FeCl₃ Enolrk., bildet ein Cu-Salz, gibt mit Hydrazinhydrat 5-Carbäthoxy-4-phenoxy-pyrazolon-(3) (III), mit Harnstoff 2.4-Dioxotetrahydro-6-carbäthoxy-5-phenoxy-pyrimidin (IV) u. erleidet mit Säure Ringschluß zu II. Ib wandelt sich beim Erhitzen unter CO-Abspaltung in Phenoxy-malonsäurediäthylester um. Als Ketoform liefert es ein n. Phenylhydrazon, welches beim Erhitzen in 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4-phenoxy-5-äthoxy-pyrazol (V) übergeht. Der Vers., I zu verseifen, führt zur Rückspaltung in Phenoxyessigsäure u. Oxalsäure. Zum Schluß wird noch das aus S-Phenylmercaptoessigsäureäthylester mit Oxalsäurediäthylester entstehende *Diäthylloxal-[S-phenylmercapto]-acetat* (VI) untersucht. Ein Ringschluß zu Thionaphthendicarbonsäure-(2.3) läßt sich nicht durchführen. Dagegen werden mit Hydrazinhydrat oder Phenylhydrazin die von der Enolform abgeleiteten 5-Carbäthoxy-4-[S-phenylmercapto]-pyrazolon-(3) u. 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4-[S-phenylmercapto]-pyrazolon-(5) gebildet.

Versuche: (FF. korr.) *Diäthylloxalphenoxyacetat* (I), C₁₄H₁₆O₈, Kp.₂ 135—140°, aus Oxalsäurediäthylester + Na-Alkoholat u. Phenoxyessigsäureäthylester durch Erhitzen am Rückfluß; hellgelbe Fl.; D₂₀⁴ 1,1855; n_D²⁰ 1,5092; lösl. in 1%ig. wss. NaOH; violette Farbrk. mit FeCl₃; grünes Cu-Salz; liefert mit Phenylhydrazin in absol. A. in der Kälte ein Phenylhydrazon, C₂₀H₂₂O₆N₂, F. 121,5°, bei Behandlung mit Wasserdampf *Oxalsäure*; bei 200° u. 33 mm erfolgt Abspaltung von CO unter Bldg. von Phenoxy-malonsäurediäthylester, Kp.₃ 201,5—204,5°; F. 51—52°, Nadeln, keine Rk. mit FeCl₃. — Phenoxy-malonsäurediäthylamid, F. 212—213° (unkorr.), beim Erhitzen von I mit konz. wss. NH₃ im Rohr auf 100° neben Ammoniumoxalat; mit KOH in absol. A. in der Kälte Bldg. von saurem K-Oxalat neben dem K-Salz der Phenoxyessigsäure. — *Cumarondicarbonsäure*-(2.3) (II), aus I mit einem Gemisch von H₂SO₄ u. Essigsäure unter Ringschluß; daneben Abspaltung von Oxalsäure. — 5-Carbäthoxy-4-phenoxy-pyrazolon-(3) (III), C₁₂H₁₂O₄N₂, F. 213—214,5°, bei ca. 40std. Erhitzen von I mit Hydrazinhydrat in 95%ig. A. im Rohr auf 100°; lösl. in Alkali u. wieder fällbar mit Säure; mit FeCl₃ rotbraune Enolreaktion. — 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4-phenoxy-5-äthoxy-pyrazol (V), C₂₀H₂₀O₄N₂, F. 83,5—84,5°, durch Erhitzen von I mit Phenylhydrazin in absol. A. am Rückfluß; aus verd. A. gelbe Nadeln. — 2.4-Dioxotetrahydro-6-carbäthoxy-5-phenoxy-pyrimidin (IV), C₁₃H₁₂O₆N₂, F. 258—258,5 (beim Vorerhitzen auf 257°), aus I mit Harnstoff in Eisessig beim Einleiten von HCl-Gas; aus verd. A.; die Verwendung von Na-Alkoholat zur Darst. von IV führte nicht zum Erfolg. — *Diäthylloxal-[S-phenylmercapto]-acetat* (VI), beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Na-Alkoholat in trockenem Ae. u. Zusatz von S-Phenylmercaptoessigsäureäthylester; Öl, ohne Zers. nicht destillierbar; n_D²⁴ 1,5353; lösl. in 1%ig. NaOH; weinrote Enolrk. mit FeCl₃ in A.; braungrünes Cu-Salz; bei 170° u. 50 mm Abspaltung von CO unter Bldg. von S-Phenylmercapto-malonsäurediäthylester, C₁₃H₁₆O₄S, Kp.₂₃ 203—205°, F. — 20°; gelbe Fl.; n_D^{24,5} 1,5207. — S-Phenylmercapto-malonsäurediäthylamid, C₉H₁₀O₂N₂S, F. 261° (Zers.), aus VI mit NH₃ in A. bei 50°. — S-Phenylmercapto-malonsäure, F. 62—63° (unkorr.), durch Verseifung des Esters mit alkoh. KOH bei 30°. — 5-Carbäthoxy-4-[S-phenylmercapto]-

pyrazolon-(3), C₁₂H₁₂O₃N₂S, F. 213—213,2°, durch Erhitzen von VI mit Hydrazinhydrat in absol. A. am Rückfluß; aus verd. A.; orangefarbene Rk. mit alkoh. FeCl₃; N₂-Entw. mit Diazomethan. — 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4-[S-phenylmercapto]-pyrazolon-(5), C₁₈H₁₀O₃N₂S, F. 183,5—183,7°, durch 13std. Erhitzen von VI mit Phenylhydrazin in absol. A. im Rohr auf 100°; aus verd. A. Nadeln; keine Farbrk. mit FeCl₃; lösl. in 10%ig. wss. Na₂CO₃ u. Rk. mit Diazomethan. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2856—59. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) ZOPFF. 3122

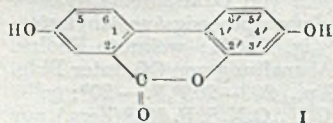
M. A. Spielman und Guy M. Everett, *Einige N-Alkyl-2,4-oxazolindione und ihre krampflösenden Eigenschaften*. (Vgl. SPIELMAN, C. 1945. II. 648, EVERETT u. RICHARDS, J. Pharmacol. 81. [1944.] 402.) Die Darst. der Oxazolindione erfolgte nach bekannten Verf.: α -Oxy- α -methyl-valeriansäureäthylester, C₈H₁₆O₃, Kp.₁₀ 91—95°, aus Methyl-2-propylketoncyanhydrin durch Alkoholyse; n_D²⁵ 1,4135. — 5-n-Propyloxazolindion-(2,4), C₈H₉O₃N, F. 53—55°, Kp._{0,5} 122—127°, aus Ac.-P.Ac. dünne Blättchen. — 5-Isopropyloxazolindion-(2,4), C₈H₉O₃N, Kp._{1,5} 118—119°; n_D²⁵ 1,4671. — 5-Methyl-5-n-propyloxazolindion-(2,4), C₇H₁₁O₃N, Kp.₁ 115—118°; dickes Öl; n_D²⁵ 1,4583. — Die N-Alkylierung dieser Verbb. erfolgte am besten mit ihren Na-Salzen u. Alkylhalogeniden in Cellosolve (Glykolmonoäthyläther), die N-Methylierung mit Dimethylsulfat in Methanol. 3-Äthylloxazolindion-(2,4), C₈H₉O₃N, Kp.₃₂ 133—136°; n_D²⁵ 1,4619. — 3-n-Propyloxazolindion-(2,4) (I), C₈H₉O₃N, Kp.₃₂ 142—147°; n_D²⁵ 1,4602. — 3-*sek.*-Amyloxazolindion-(2,4), C₈H₁₂O₃N, Kp._{1,5} 97—100°; n_D²⁵ 1,4585. — 3-Isoamylloxazolindion-(2,4) (II), C₈H₁₂O₃N, Kp.₃₅ 157—162°; n_D²⁵ 1,4587. — 3-Äthyl-5-methyloxazolindion-(2,4), C₈H₉O₃N, Kp.₆₀ 140—145°; n_D²⁵ 1,4519. — 3-Allyl-5-methyloxazolindion-(2,4), C₈H₉O₃N, Kp.₃₅ 137—140°; n_D²⁵ 1,4688. — 3-Methyl-5-äthylloxazolindion-(2,4) (III), C₈H₉O₃N, Kp.₁₀₀ 160—165°; n_D²⁵ 1,4567. — 3-Benzyl-5-methyloxazolindion-(2,4), C₁₁H₁₁O₃N, F. 74—76°. — 3-Methyl-5-n-propyloxazolindion-(2,4), C₇H₁₁O₃N, Kp.₃ 99—101°; n_D²⁵ 1,4567. — 3-Methyl-5-isopropyloxazolindion-(2,4), C₇H₁₁O₃N, Kp.₁₈ 118—119°; n_D²⁵ 1,4554. — 3,5-Dimethyl-5-n-propyloxazolindion-(2,4), C₈H₁₃O₃N, Kp.₃₅ 135—138°; n_D²⁵ 1,4498. — 3-n-Propyl-5,5-dimethyloxazolindion-(2,4), C₈H₁₃O₃N, Kp.₂₈ 120—124°, F. 47—48°. — 3-*sek.*-Amyl-5,5-dimethyloxazolindion-(2,4) (IV), C₁₀H₁₁O₃N, Kp.₅₀ 142 bis 147°; n_D²⁵ 1,4410. — 3-Carboxymethyl-5,5-dimethyloxazolindion-(2,4) (I), C₇H₇O₅N, F. 114—117°. — 3-[β -Diäthylaminoäthyl]-5,5-dimethyloxazolindion-(2,4), C₁₁H₂₀O₃N₂, Kp.₁ 108—110°; n_D²⁵ 1,4545. Hydrochlorid, F. 192°. — Die pharmakol. Prüfung erfolgte an Mäusen, bei denen durch Metrazol (Pentamethylentetrazol) oder durch Elektroschock Krämpfe erzeugt worden waren. Nur I u. III waren bei Metrazolkrämpfen u. I u. II beim Elektroschock wirksam. IV wirkte erregend statt hemmend. Dosis 400 mg/kg bei I u. III. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1021—22. März 1948. North-Chicago, Ill., Abbott Labor.)

OHLE. 3132

Yvonne Garreau, *Einwirkung von 2-Amino-4-methyl-5-halogen-thiazolen und ihren Acetylderivaten auf Sulphydrate und Thioharnstoff*. In Übereinstimmung mit GIBBS u. ROBINSON (J. Chem. Soc. [London] 1945. 925) wird trotz anderer Arbeitsweise festgestellt, daß bei verschied. Arbeitsmethoden bei Einw. von 2-Amino-4-methyl-5-halogen-thiazolen auf K- oder Na-Sulphydrat oder Thioharnstoff immer Bis-[2-Amino-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfid (I), krist. aus W. mit 2 Moll. Kristallwasser in Nadeln, F. 150°, oder dessen Mono- oder Diacetylprod. entsteht. Aus 4,7 g 2-Acetylamino-4-methyl-5-bromthiazol (II) in 40 cm³ A. u. 12,5 cm³ mit H₂S gesätt. 2n alkoh. NaOH werden bei 60° nach 7 Std. 2 g Bis-[2-Acetylamino-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfid (III), nur lösl. in sd. Essigsäure, bis 300° nicht schm., u. 1,2 g (wahrscheinlich) Monoacetylprod. von I erhalten. Ebenso gibt II mit KSH im Rohr bei 100° III. 2-Acetylamino-4-methyl-5-jodthiazol liefert unter den zuerst genannten Bedingungen mit KSH III, das mit konz. HCl in der Siedehitze das in W. sehr leicht lösl. I-Hydrochlorid, Nadeln, ergibt. Die alkoh. Lsg. gibt I. — 25 g 2-Amino-4-methyl-5-bromthiazol in 65 cm³ CH₃OH geben mit 10 g Thioharnstoff unter S-Abscheidung 16 g Kristalle des Dihydrobromids von I, F. 200° (A.), lösl. in W., CH₃OH, A., wenig lösl. in Bzl. u. Aceton, unlösl. in Ae. u. Äthylacetat. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 816—17. Juli/Aug. 1948. Inst. de Biol. Phys.-Chimique.) ROTTER. 3142

E. Lederer und J. Polonsky, *Synthese des 4,4'-Dioxydibenzo- α -pyrons, des Pigmentes der Duftdrüsen des Castor (Castor fiber)*. Die von LEDERER (Bull. Soc. Chim. Biol. (Trav.)

24. [1942.] 1155) aufgestellte chem. Struktur eines 4,4'-Dioxydibenzo- α -pyrons (I) für eines der gelben Pigmente des Castoreums, der Ausscheidung der Duftdrüsen des kanad. Castor, wird durch Synth. bestätigt. Beschreibung der Synth. einiger weiterer analoger Substanzen. Als Derivv. des 4,4'-Dioxydiphenyls, das schwach östrogen wirkt, werden auch die gefundenen I-Derivv. auf diese Wrkg. untersucht; Dosen bis zu 100 mg haben keine östrogene Wirkung.



Versuche: 4,4-Dioxydibenzo- α -pyron (I), nach HURTLEY (C. 1929. II. 2441.) durch Kondensation von 3-Oxy-6-brombenzoesäure (II) mit Resorcin; feine gelbliche Nadeln; Zers. > 350°. Diacetat, F. 210–212°, aus A. Nadeln; keine F.-Depression mit dem Diacetat des natürlichen Pigmentes. — 3-Oxy-6-brombenzoesäure (II), durch Bromierung von 3-Methoxybenzoesäure zu 3-Methoxy-6-brombenzoesäure (III), F. 158–160°, farblose Prismen aus Bzl.—Ac. u. nachfolgende Demethylierung. — 4-Methoxy-4'-oxydibenzo- α -pyron (IV), F. 275–278°, aus 240 mg III u. 240 mg Resorcin, beigefarbige Nadeln aus A.; 50% (Ausbeute). — 4,4'-Dimethoxydibenzo- α -pyron (V), F. 151–153°, 40 mg IV werden in 2 cm³ CH₃OH mit einem Überschuß von Diazomethan in Ae. methyliert; aus A. Nadeln. — 4,2',4'-Trimethoxydiphenylcarbonsäure-(2) (VI), F. 184–187°, 20 mg V werden mit Methylsulfat in Ggw. von 2 cm³ nNaOH unter Kochen methyliert; aus A. beigefarbige Nadeln. Methyl ester, F. 88–90°, durch Methylierung mit Diazomethan. — 4,4',6'-Trioxydibenzo- α -pyron (VII), aus 400 mg II u. 400 mg Phloroglucin; nach Kristallisation aus wss. A. beigefarbige Nadeln; ohne F. bis 350°. Triacetat, F. 206–209°, farblose gekrümmte Nadeln. Trimethyläther, F. 187–190°, durch Methylierung von VII mit Diazomethan in CH₃OH; gelbe Prismen. — 4-Methoxy-4',6'-dioxydibenzo- α -pyron, F. 312–314°, 500 mg III werden mit der gleichen Menge Phloroglucin kondensiert, aus wss. A. beigefarbige Nadeln; 70%. — 4,4',6'-Trimethoxydibenzo- α -pyron, F. 187–190°. — 4-Methoxy-4'-oxy-6'-methyldibenzo- α -pyron, F. 266–268°, aus 500 mg III u. 500 mg Orcin; aus wss. A. gelbliche Prismen; 25%. — 4,4'-Dimethoxy-6'-methyldibenzo- α -pyron, C₁₆H₁₄O₄, F. 184–186°, farblose Nadeln. — 4-Oxy-4',4'-dimethyl-6'-keto-3',4',5',6'-tetrahydrodibenzo- α -pyron, F. 218°, aus 370 mg II u. 370 mg Dimedon; beigefarbige Nadeln. — 4-Methoxy-4',4'-dimethyl-6'-keto-3',4',5',6'-tetrahydrodibenzo- α -pyron, C₁₆H₁₆O₄, F. 147–149°, aus 500 mg III u. 500 mg Dimedon, farblose Nadeln. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 831–34. Juli/Aug. 1948. Paris, Inst. für physikal.-chem. Biologie.) ROTTER. 3211

R. Lukeš und M. Jureček, 1,2,6-Trimethylpyridiniumsalze. Vff. haben durch Anlagerung von Methylhalogenid Salze aus 2,6-Lutidin dargestellt. Beschrieben werden folgende Trimethylpyridiniumsalze (überall R = C₅H₁₂N): Chlorid, RCl·H₂O; Chloromercurat, R·HgCl; Chloraurat, R·AuCl₄; Chloroplatinat, (R)₂PtCl₆; — Chloroferrat, R·FeCl₄; Bromid, RBr·H₂O; Tribromid, R·Br₃; Bromcadmiat, R·CdBr₂; Jodid, R·J; Jododibromid, R·JBr₂; Trijodid, R·J₃; Tetrajodid, R·J₄; Nitrat, R·NO₃; Pikrat, R·OC₆H₅·(NO₂)₃, F. 111–113°; Jodoplumbit, R·Pb₂J₅·H₂O. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 74–82. Jan./Febr. 1948. Prag, Manufactures réunis de produits chim. et metallurg.)

GOEBEL. 3231

F. Sorm, Über die Reduktion von Pyridincarbonsäuren. Vff. hat die drei Pyridinmonocarbonsäuren katalyt., mit Zn/Essigsäure u. elektrolyt. red.; die 2. Meth. ergab α - u. γ -Picolin; elektrolyt. Red. von Nicotinsäure (I) oder Trigonellin (II) kann zur Darst. von Guvacin bzw. Arecaidin benutzt werden.

Versuche: Katalyt. Red. mit PtO₂ nach ADAMS, p_H2 1200 mm Hg, 25°. Aus Picolinsäure (V) in Eisessig Pipercolinsäure, C₈H₁₁O₂N, F. 282° (W./A.) (Hydrochlorid, F. 261°). — Aus Isonicotinsäure (VI) in Eisessig Isonipercolinsäure (IX), (Hydrochlorid, F. 287°, aus W./A.). — Aus I in Eisessig Piperidin (III) (Pikrat, F. 151°) u. Nipercolinsäure (IV), F. 261°, aus W./A. (gefällt als Ba-Salz), (Hydrochlorid, F. 239°). — Aus I-Hydrochlorid in n-HCl III u. IV. — Aus Nicotinsäureäthylester in Eisessig entsteht nur IV. — Aus II in Eisessig entstand unter CO₂-Entw. N-Methylpiperidin (Pikrat F. 225–226°) u. N-Methylnipercolinsäure (Hydrochlorid, C₈H₁₃O₂NCl, F. 173°, aus Alkohol). — Red. mit Zn/Essigsäure. Aus V entstand α -Picolin (VII), Kp. 127–127,6°; 42% (Ausbeute), (Pikrat, Nadeln aus W., F. 166°); daneben α -Pyridylcarbinol, Kp. 115° (Pikrat, Nadeln aus W., F. 158–159°). — Aus VI (Suspension) entstand γ -Picolin (VIII), Kp. 143–143,5°; D. 20 0,955; 47,5% (Pikrat, Nadeln aus W., F. 167°); daneben γ -Pyridylcarbinol (Hydrochlorid, F. 177°; Pikrat, C₁₂H₁₀O₃N₄, haarähnliche Nadeln, F. 158°). — I wurde nur teilweise zu III reduziert. — Elektrolyt. Red. mit Pb-Elektroden bei 20°; 6 A/dm²; Elektrolyt 300 cm³ konz. H₂SO₄ + 800 cm³ W. Aus V entstand VII, daneben (isoliert als Isonitrosoderiv.) Δ^3 - oder Δ^4 -Tetrahydro- α -picolin (Pikrat, C₁₂H₁₁O₂N₄, gelblichgrüne Nadeln, F. 159° aus Essigester) u. Δ^3 -Tetrahydro- α -picolin, C₈H₉O₂N, lange Nadeln aus W., F. 221°. — Aus VI entstand VIII, daneben IX. — Aus I entstand β -Pipercolin gemischt mit Tetrahydro- α -picolin, neben Δ^3 - oder Δ^4 -Tetrahydro- β -picolin u. Guvacin (X), F. 286° (A.); (Hydrochlorid, C₈H₁₀O₂NCl, F. 310° [W.]). — Aus Nicotinsäuremethylester entstanden red. Derivv. von β -Picolin (XI), neben X. — Aus Nicotinsäureamid wurden red. Derivv. von XI u. 3-Aminomethylpiperidin (Pikrat, C₁₈H₂₀O₁₄N₈, F. 238° aus A./W.) gefunden. — Die Red. von II führte zu 1,3-Dimethylpiperidin, der entsprechenden Tetrahydroverb. u. Arecaidin, F. 232°, aus W./A. (Hydrochlorid, C₈H₁₂O₂NCl, F. 259°; Hydrobromid, F. 248°). (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 57–73. Jan./Febr. 1948. Prag-Vysočany, Organ. Labor. of the Soc. for Chem. and Metallurg. Prod.) GOEBEL. 3231

Wyman R. Vaughan, *8-Amino-2,4-dimethylchinolin*. Für die Darst. von 8-Amino-2,4-dimethylchinolin, das als Mittel gegen Malaria großes Interesse besitzt, wurde das folgende schnelle u. leistungsfähige Verf. entwickelt: 1 Mol. 2,4-Dimethylchinolin in 250 cm³ konz. H₂SO₄ wurde mit KNO₃ + H₂SO₄ bei 0° nitriert u. das *8-Nitro-2,4-dimethylchinolin*, C₁₁H₁₀O₂N₂, durch Gießen auf Eis, Neutralisieren mit konz. NH₃ u. Verdünnen mit W. gefällt; aus 95%ig. A., F. 115–125°; 51–67% (Ausbeute). — Die unreine Nitroverb., die noch Isomere enthielt, wurde mit SnCl₂ + HCl bei 40–50° red.; nach Zugabe von Eis u. Neutralisation mit wss. KOH wurde das Amin in HCl in der Hitze gelöst u. aus heißem W. als *Hydrochlorid* (goldgelbe Nadeln vom F. 71–87°) umkristallisiert, aus dem mit NH₃ das freie *8-Amino-2,4-dimethylchinolin*, C₁₁H₁₂N₂, abgeschieden wurde; aus PAc. F. 93,7–94,2°, 59–71%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2294. Juni 1948. Ann Arbor, Mich., Chem. Dep. of the Univ.) NAFZIGER. 3231

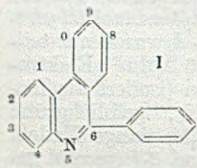
A. Ja. Jakubowitsch und M. Newjadomski, *Über einige Versuche zur Synthese von Acridin*. Die Hydrierung von o-Phenylaminobenzoylchlorid nach ROSEMUND in Xylol bei 130° liefert *Acridon*. Die Oxydation von o-Phenylaminotoluol (I) mit PbO in Ggw. von CuO führt über den nicht isolierbaren o-Phenylaminobenzaldehyd zu *Acridin* (II). Bei Red. von 9-Chloracridin (III) in Ggw. von Pd entsteht hauptsächlich *9,9'-Diacridyl* (IV), II dagegen nur in Spuren. Akt. H (Zn + HCl) greift IV nicht an, während III je nach den Bedingungen verschied. reagiert: Trägt man in eine HCl-saure Lsg. von III Zn ein, so entsteht bei Zimmertemp. IV, bei 80° auch *9,10-Dihydroacridin* (V). Trägt man in HCl von 80° ein Gemisch von II u. Zn ein, so entsteht nur V.

Versuche: *Acridin* (II), F. 105–106°; a) durch 1std. Erhitzen von 3,7 g I mit 30 g PbO (+ 1% CuO) auf 320° u. Dest. des Reaktionsgemisches, wobei bessere Ausbeuten (19,4%) erhalten werden als bei Extraktion des Reaktionsgemisches mit Bzl.; b) man trägt ein Gemisch von 12 g Fe-Spänen + 3 g III in 60 g auf 70–80° erhitze HCl (1,19) innerhalb von 1,5 Std. in Portionen (abwechselnd Fe u. III) ein u. erhitzt noch 1,5 Std.; 25%. — *9,9'-Diacridyl* (IV), C₂₆H₁₆N₂, F. 400°, a) man red. III in Ggw. von Pd + BaSO₄ (Xylol, 130°), extrahiert den abfiltrierten Nd. mit 2%ig. HCl, kocht u. fällt mit NH₄OH, b) durch Red. von III mit Zn + HCl bei Zimmertemp.; aus Pyridin Tafeln. — *9,10-Dihydroacridin* (*Acridan*) (V), man trägt ein Gemisch von 4 g III + 16 g Zn-Staub in 80 cm³ HCl von 70–80° unter ständigem Einleiten von HCl ein u. erhitzt noch 1/2 Std.; 60–65% Rohprodukt vom F. 158–165°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 887–90. Mai 1948.) HANNS SCHMIDT. 3231

Henry Gilman und R. David Nelson, *Die Reaktion von Aryllithiumverbindungen mit 6-Arylphenanthridinen*. Im Verlauf der Unters. über die Addition von organ. Li-Verbb. an 2-Arylchinoline (vgl. auch GILMAN u. GAINER, C. 1947. 1575) wird in vorliegender Arbeit *2-Phenyl-3,4-benzochinolin* (*6-Phenylphenanthridin*, I) untersucht. Während Chinolin, Aryl-Li in 1.2- u. 1.4-Stellung zu addieren vermag, kommt es hier nur zur Bldg. von *6,6-Diaryl-5,6-dihydrophenanthridinen* u. *Bis-6-phenylphenanthridin*. Die Bisverb., deren Struktur noch nicht aufgeklärt ist, wird Hauptprod., wenn I mit Mesityl-Li zum Umsatz kommt. Ster. Hinderung ist die Ursache für diesen veränderten Reaktionsablauf. I selbst ist aus Phenanthridin mit Phenyl-Li oder aus o-Benzamidodiphenyl durch Ringschluß bei POCl₃ in Ggw. von Nitrobenzol zu erhalten. Die bei der Addition als Zwischenprod. entstehenden metallorgan. Verb. zeichnen sich in äther. Lsg. durch sehr intensive Färbung aus. Die Hydrolyse wird mit Eiswasser durchgeführt.

Versuche: *2-Phenyl-3,4-benzochinolin* (*6-Phenylphenanthridin*) (I), C₁₉H₁₃N. Aus Phenanthridin mit einem geringen Überschuß von C₆H₅Li in Ae. unter N₂, 1 Std.; grünelber Nd. aus der grün fluoreszierenden Lsg.; Hydrolyse mit Eiswasser, zuletzt 1/2std. Erhitzen mit Nitrobenzol zur Oxydation von mitgebildeter Dihydroverb., Kp._{0,03} 183–184°, F. 104–105°, aus Bzl. + PAc. Plättchen, keine Depression mit dem aus o-Benzamidodiphenyl erhaltenen Produkt. — *6-p-Tolylphenanthridin*, C₂₀H₁₅N. Aus Phenanthridin u. p-Tolyl-Li (aus Li u. p-Bromtoluol) in Ae.; dunkelgrüne Lsg.; Aufarbeitung wie oben. Kp._{0,02} 205–220°, F. 107–108°, aus A. Plättchen. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 223–224°, (aus Dioxan). — *6,6-Diphenyl-5,6-dihydrophenanthridin*, C₂₅H₁₉N.

Aus I mit einem Überschuß von C₆H₅Li in Ae.; dunkelrote Lsg.; nach Hydrolyse farbloßes Pulver, F. 147,5–148° (aus Chlf. + CH₃OH). — *6-Phenyl-6-p-tolyl-5,6-dihydrophenanthridin*, C₂₆H₂₁N. Aus I mit überschüssigem p-Tolyl-Li in Ae.; farbloßes Pulver, F. 143,5–144° (aus A.); auch aus 6-p-Tolylphenanthridin mit C₆H₅Li erhältlich. — *Bis-6-phenylphenanthridin*, (C₁₉H₁₂N)₂. Durch Umsatz von I mit überschüssigem Mesityl-Li (aus Li u. Bromesitylen) in Ae.; dunkelbraune Lsg.; nach Hydrolyse gelber Körper, F. 275–277° (Zers.; aus Chlf. + CH₃OH). Bildet sich auch bei vorst. beschriebener Rk.



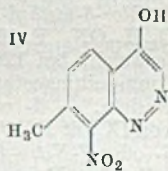
von I mit p-Tolyl-Li als Nebenprodukt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3316—18. Okt. 1948. Ames, Iowa, Iowa State College.) ZOPFF. 3231

Jack P. Morgan, Eine neue Synthese von 4-Pyridazonen. Gewisse Benzolazopyridione-(2.4) erliden unter der Einw. der äquimol. Menge heißer verd. Alkali-Lsg. (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃) in W. oder verd. A. eine Umlagerung zu mehr oder weniger ungefärbten Pyridazinderivaten. Der Reaktionsverlauf wird am Beispiel der Bldg. von 1.4-Dihydro-6-methyl-1-[p-nitrophenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3) (IV) aus 2.3-Dihydro-3-[p-Nitrobenzyl]-6-methyl-γ-pyridion-(2.4) (I) wie folgt angenommen: CH₃·C₆H₄·O₂·N : N · C₆H₄ · NO₂ (I) → CH₃ · CO · CH₂ · CO · CH(COONa) · N : N · C₆H₄ · NO₂ (II) → CH₃ · C(OH) : CH · CO · C(COONa) : N · NH · C₆H₄ · NO₂ (III) → IV. Vorst. Schema steht im Einklang damit, daß Pyridione-(2.4) (I) durch heiße Alkali-Lsg. leicht an der O-Brücke gespalten werden, daß Azoverbb. von aliph. Methylenverb. (II) mit akt. H-Atom, wie Acetessigester, in tautomeren Gleichgewicht mit den entsprechenden Hydratonen (III) stehen, u. daß Arylhydrazone der vorliegenden Art sich leicht zu Pyridazonen (IV) cyclisieren. Diese Rk. liefert eine wertvolle Meth. zur Darst. von Pyridazonen-(4), da diese auf andere Weise nicht gewonnen werden können. Es ist nicht nötig, die aus Pyridion u. Diazoverb. in schwach alkal. oder saurer Lsg. dargestellten Ausgangsstoffe zu isolieren.

Versuche: 1.4-Dihydro-6-methyl-1-[o-nitrophenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3), C₁₂H₉O₅N₃, F. 224°, durch Kuppeln von diazotiertem o-Nitranilin mit 6-Methyl-dihydro-pyridion-(2.4) in alkal. Lsg. (35 g Na₂CO₃ in 550 cm³ W.) u. 2,5std. Erhitzen zum Sd., nach Neutralisieren mit Essigsäure, Entfärben u. Ansäuern mit HCl auf pH 2 blaßgelbe Kristalle; 72% (Ausbeute). — 1.4-Dihydro-6-methyl-1-[m-nitrophenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3), C₁₂H₉O₅N₃, F. 224°, aus A. oder Essigsäure; 87%. — 1.4-Dihydro-6-methyl-1-[p-nitrophenyl]-4-oxo-3-pyridazincarbonsäure, C₁₂H₉O₅N₃, F. 247°, aus A. oder Essigsäure; 92%. — 1.4-Dihydro-6-methyl-1-[2'.5'-dichlorphenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3), C₁₂H₈O₃N₂Cl₂, F. 209°, aus A. oder Essigsäure; 78%. — 1.4-Dihydro-6-äthyl-1-[p-chlorphenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3), C₁₃H₁₁O₃N₂Cl, F. 160°, aus A. oder Essigsäure; 85—87%. — 1.4-Dihydro-6-phenyl-1-[m-nitrophenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3), C₁₇H₁₁O₅N₃, F. 206°, aus A. oder Essigsäure; 82%. — 1.4-Dihydro-6-phenyl-1-[o-chlorphenyl]-4-oxopyridazincarbonsäure-(3), C₁₇H₁₁O₃N₂Cl, F. 218° aus A. oder Essigsäure; 63%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2253—54. Juni 1948. Easton, Pa., Central Res. Labor. of General Aniline and Film Corp.) NAFZIGER. 3272

J. R. Keneford, J. S. Morley und J. C. E. Simpson, Cinnoline. 19. Mitt. Die Darstellung und Reaktionen einiger 8-Nitro-4-oxo- und 4-Oxy-Bz-methylcinnoline. (18. vgl. C. 1948. E. 408.) 2-Amino-4-methylacetophenon (I), das leicht durch Diazotieren von 2-Nitro-5-amino-4-methylacetophenon (II) u. Red. der erhaltenen Nitroverb. erhalten werden kann, liefert bei der Diazotierung unter bekannten Bedingungen (vgl. 18. Mitt.) 4-Oxy-7-methylcinnolin (III). Seine Nitrierung ergab 8-Nitro-4-oxo-7-methylcinnolin (IV). Das isomere 6-Nitro-4-oxo-7-methylcinnolin (V) konnte aus I durch Nitrieren seiner Acetylverb. u. Diazotieren des nach der Verseifung erhaltenen 5-Nitro-2-amino-4-methylacetophenon (VI) dargestellt werden. Die Darst. einiger 4-substituierter Derivv. von IV u. V wird beschrieben. — 2-Amino-3-methylacetophenon (VII) wurde aus 2-Nitro-m-tolylsäurechlorid (VIII) u. Äthoxymagnesiummalonester u. anschließende Verseifung u. Red. erhalten. Aus diesem entstand 4-Oxy-8-methylcinnolin (IX) beim Diazotieren u. daraus nach bekannten Verf. die 4-Phenoxy-, 4-Amino- u. 4-Anilinderivate. Die Nitrierung von IX lieferte in guter Ausbeute eine Mononitroverbindung. — 4-Oxy-8-nitrocinnolin (X) konnte über die 4-Chlorverb. mit Phenolat u. Ammoniumcarbonat gleichzeitig in 4-Amino-8-nitro- (XI) u. 4-Phenoxy-8-nitrocinnolin (XII) übergeführt werden. Als Hauptprod. bei der Nitrierung von 4-Chlorcinnolin (XIII) entstand 4-Chlor-8-nitrocinnolin (XIV), das mit dem aus X erhaltenen Chlorid ident. war; diese Rk. ist ohne prakt. Bedeutung. — Bei der Darst. von X durch Diazotieren u. Cyclisieren von 2-Amino-3-nitroacetophenon (XV) mit HCl entstand unter Austausch von NO₂ gegen Cl 8-Chlor-4-oxycinnolin (XVI). Ein ähnlicher Austausch der NO₂-Gruppe gegen Cl fand bei der Umsetzung von 4-Oxy-7-chlor-6-nitrocinnolin (XVII) mit PCl₅ + POCl₃ statt, wobei 4.6.7-Trichlorcinnolin (XVIII) gebildet wurde; 4.7-Dichlor-6-nitrocinnolin wurde nicht gebildet.

Versuche: 2-Nitro-4-methylacetophenon, Kp. 120—130°, durch Diazotieren von II in verd. HCl, Red. mit 10 Moll. 30%ig. unterphosphoriger Säure bei 0° u. Extrahieren mit Ac.; 75% (Ausbeute). — 2-Amino-4-methylacetophenon, C₉H₁₁ON, F. 55—56°, durch Red. des vorst. mit Fe u. Essigsäure; aus Bzn. gelbe Blättchen. Acetylverb. (XIX), C₁₁H₁₃O₂N, F. 75—76°; aus Bzn. prismat. Nadeln; 95%. — 5-Nitro-2-acetamino-4-



methylacetophenon (XX), C₁₁H₁₂O₄N₂, F. 136—137°, durch Nitrieren von XIX mit HNO₃ (D. 1,483) in konz. H₂SO₄ bei — 8 bis 0°; aus A. cremefarbene Nadeln; 100%. — *5-Nitro-2-amino-4-methylacetophenon* (VI), C₉H₁₀O₃N₂, F. 165,5—166,5°, durch Verseifen der vorst. mit sd. 5n HCl; aus A. grüngelbe prismat. Nadeln. — *3,5-Dinitro-2-acetamino-4-methylacetophenon*, C₁₁H₁₁O₆N₃, F. 183—183,5°, als Nebenprod. von XX; aus Bzn. + Ligroin gelbe Polyeder. — *3,5-Dinitro-2-amino-4-methylacetophenon*, C₉H₉O₅N₃, F. 192 bis 193°; aus A. gelbe Prismen; liefert kein Cinnolin. — *2-Nitro-3-methylacetophenon*, C₉H₉O₃N, F. 85—86°, aus VIII (erhalten aus 2-Nitro-m-tolylsäure mit PCl₅) mit Äthoxy-magnesiummalonester (erhalten aus A., Mg u. Malonester in Ac.) in sd. Ac. u. Verseifen des Reaktionsprod. mit H₂SO₄ in Essigsäure; aus Schwerbz. Nadeln; 81%. — *2-Amino-3-methylacetophenon* (VII), C₉H₁₁ON, F. 55—56°, mit Fc + Essigsäure; aus Bzn. gelbe Tafeln. *Acetylverb.*, C₁₁H₁₃O₃N, F. 145—146°; aus A. Rhomboeder. — Folgende *Cinnoline* wurden dargestellt: *4-Oxy-7-methyl-* (III), C₉H₉ON₂, F. 243—244,5°, durch Diazotieren von I in HCl, Behandeln mit viel konz. HCl bei 50—60° u. Füllen mit Na-Acetat; aus Essigsäure Nadeln. — *4-Acetoxy-7-methyl-*, C₁₁H₁₁O₂N₂, F. 117—118°, aus A. Nadeln. — *4-Chlor-7-methyl-*, F. 115—117°, aus III mit PCl₅ + POCl₃. — *4-Phenoxy-7-methyl-*, C₁₅H₁₂ON₂, F. 113—115°, aus Bzl. + Ligroin prismat. Nadeln. — *8-Nitro-4-oxy-7-methyl-* (IV), C₉H₇O₃N₃, F. 243—244° (Zers.), durch Nitrieren von III mit HNO₃ (D. 1,53) in 65%ig. Oleum bei 0—5°; aus Essigsäure gelbe Tafelchen. — *4-Chlor-8-nitro-7-methyl-*, C₉H₇O₂N₃Cl, F. 210—211° (Zers.), aus IV mit PCl₅ + POCl₃; aus Bzl. schwach gelbgrüne Tafelchen. — *8-Nitro-4-anilino-7-methyl-*, C₁₅H₁₂O₂N₄, F. 262—263°, aus dem vorst. Chlorid mit Anilin in sd. 50%ig. Aceton; grüngelbe prismat. Nadeln. — *8-Nitro-4-phenoxy-7-methyl-*, C₁₅H₁₁O₃N₃, F. 172—173°, aus A. cremefarbene prismat. Nadeln; 84%. — *8-Nitro-4-amino-7-methyl-*, C₉H₈O₂N₄, F. 300° (Zers.), durch Schmelzen der Phenoxyverb. mit Ammoniumacetat bei 200°; aus A. Prismen. — *6-Nitro-4-oxy-7-methyl-*, C₉H₇O₃N₃, F. 250—251°, aus VI wie III, bei 90°; aus Essigsäure schwachbraune Rhomboeder; 76%. — *8-Chlor-4-oxy-* (XVI), F. 195—196°, analog aus XV in konz. HCl; aus A. grüngelbe Nadeln. — *4,8-Dichlor-*, F. 146—147°, aus XVI mit PCl₅ + POCl₃, gelbe Nadeln. — *8-Chlor-4-phenoxy-*, C₁₄H₉ON₂Cl, F. 158—159°; aus Bzl. + Ligroin prismat. Nadeln. — *8-Nitro-4-oxy-* (X), aus XV nach einem früher beschriebenen Verf. (SIMPSON, J. chem. Soc. [London] 1947. 237). — *4-Chlor-8-nitro-* (XIV), F. 180° (Zers.), aus X oder durch Nitrieren von XIII mit HNO₃ (D. 1,53) in 65%ig. Oleum bei 40—45°. — *8-Nitro-4-phenoxy-* (XII), C₁₄H₉O₃N₃, F. 166—167°, aus XIV mit Phenol u. Ammoniumcarbonat bei 90—95° (1 Std.); aus Bzl. hellgrüne prismat. Nadeln; 13%. — *8-Nitro-4-amino-* (XI), C₉H₇O₂N₄, F. 242—243° (Zers.) als Nebenprod. von XII als in Säure lösl. Anteil; rostrote Prismen; 50%. — *4-Oxy-8-methyl-* (IX), C₉H₈ON₂, F. 220—221°, aus VII wie III u. Cyclisieren bei Zimmertemp. (7 Tage) oder bei 50°; aus wss. A. bzw. verd. Essigsäure; 78% bzw. 65%. — *4-Chlor-8-methyl-*, F. 92—93°, aus Ligroin hellgrüne Nadeln; 98%. — *4-Phenoxy-8-methyl-*, C₁₅H₁₂ON₂, F. 96,5—97°; aus Bzn. Prismen. — *4-Amino-8-methyl-*, C₉H₉N₃, F. 142—153° (erweicht bei 120—130°) je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit; aus dem Vorst. mit Ammoniumacetat; 90%. — *4-Anilino-8-methyl-*, C₁₅H₁₃N₃, F. 231—232°, aus A. gelbe Nadeln. — *5- oder 7-Nitro-4-oxy-8-methyl-*, C₉H₇O₃N₃, F. 255—257°, durch Nitrieren von IX mit HNO₃ (D. 1,5) in konz. H₂SO₄ bei — 5 bis 0°; aus Essigsäure Nadeln; 87%. — *5- oder 7-Nitro-4-chlor-8-methyl-*, F. 130—131°, aus dem Vorst. mit PCl₅ + POCl₃, hellgelbgrüne Prismen; 93%. — *5- oder 7-Nitro-4-phenoxy-8-methyl-*, C₁₅H₁₁O₃N₃, F. 160 bis 161°, mit Phenol in NaOH bei 150°; aus Bzl. + Ligroin, Nadeln. — *5- oder 7-Nitro-4-amino-8-methyl-*, C₉H₈O₂N₄, F. 242—243° (Zers.), mit Ammoniumacetat bei 180°; aus A. orangefrote prismat. Nadeln. — *5- oder 7-Nitro-4-anilino-8-methyl-*, C₁₅H₁₂O₂N₄, F. 166—168°, aus der Cl-Verb. mit Anilin in 50%ig. Aceton; aus A. orangefrote Nadeln. — *4,6,7-Trichlor-* (XVIII), F. 141—142°, aus XVII mit PCl₅ + POCl₃ oder POCl₃. — *6,7-Dichlor-4-phenoxy-*, F. 162—163°, aus XVIII mit Phenol u. Ammoniumcarbonat. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1702—07. Okt. Liverpool, School of Trop. Med., Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy.)

Govd. 3272

R. B. Angler, J. H. Mowat, J. H. Boothe, C. W. Waller, J. Semb, B. L. Hutchings, E. L. R. Stokstad und Y. Subba Row, *Darstellung von 2-Amino-4-oxy-6-keto-5,5-dichlor-dihydropyrimidin*. Aus 2-Amino-4,6-dioxy-pyrimidin (I) wurde durch Behandlung mit KClO₃ u. HCl *2-Amino-4,6-dioxy-5-chlorpyrimidin* (II), bei Behandlung mit einem Gemisch von 30%ig. H₂O₂ u. konz. HCl (vgl. JOHNSON, C. 1945. II. 809) *2-Amino-4-oxy-6-keto-5,5-dichlor-dihydropyrimidin* (III) gewonnen. III ist im Gegensatz zu I u. II sehr instabil. In heißem W. tritt Zers. unter Abspaltung von CO₂ ein. Bei der Red. mit HJ in Eisessig lieferte III *2-Amino-4,6-dioxy-5-jodpyrimidin*, während die Red. mit SnCl₂ u. HCl I ergab.

Versuche: *2-Amino-4,6-dioxy-5-chlorpyrimidin* (II), C₄H₄O₃N₃Cl, zu einer Lsg. von 2,5 g I in 10 cm³ konz. HCl + 15 cm³ W. werden bei einer Temp. von 25—35° 1,6 g

KClO₃ langsam hinzugegeben; aus verd. NH₃ + Essigsäure Kristalle; 1 g (Ausbeute). — 2-Amino-4-oxo-6-keto-5,5-dichlordihydropyrimidin (III); C₄H₃O₂N₂Cl₂, 10 g I in 70 cm³ 30%ig. kaltem H₂O₂ werden mit 70 cm³ konz. HCl versetzt; die Temp. wird etwa 20 Min. durch Köhlen auf 40–60° gehalten; in W., kalter HCl u. den meisten organ. Lösungsmitteln unlösl.; lösl. in heißem W. oder verd. heißen Säuren unter CO₂-Entw. aus NH₃ + Essigsäure Plättchen; 6,5–8 g. Red. von 0,5 g III in 5 cm³ Eisessig durch 5 cm³ H₂J (1/2std. Erhitzen auf dem Wasserbad) liefert 2-Amino-4,6-dioxy-5-jodpyrimidin, C₄H₃O₂N₂J, 0,4 g; Red. von 1 g III in 10 cm³ W. durch 4 g SnCl₂ · 2H₂O + 15 cm³ konz. HCl (1/4std. Erhitzen auf 70°) ergab 0,3 g I. — Es ist für Pyrimidinverb. dieses Typs charakterist., daß sie keinen F. besitzen, sondern bei hohen Temp. langsam Zers. erleiden. Ferner sind sie in W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln prakt. unlösl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1274–75. März 1948. Pearl River, N. Y., Lederle Labor. Divisions, American Cyanamid Company.)

PLEISTEINER. 3272

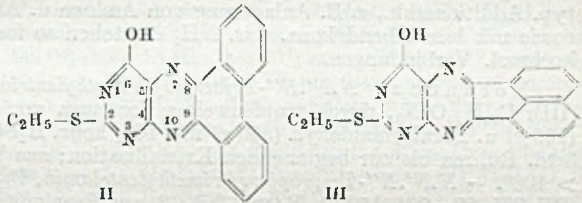
W. Steinbuch, *Synthese einiger Pterine*. Zu biol. Verss. wurden nach bekannten Methoden einige neue Pterine synthetisiert.

Versuche: (FF. Korr. KOFLER-Block, Fehlergrenze < 200° ± 2°, > 200° ± 3°.) 2-Äthylmercapto-4-amino-5-isonitroso-6-oxypyrimidin, C₆H₈O₂N₄S, aus 2-Äthylmercapto-4-amino-6-oxypyrimidin; dunkelviolette Kristalldrusen aus Eisessig, blaues amorphes Pulver nach Trocknen bei 60°, F. 222° (Zers.). — 2-Äthylmercapto-4,5-diamino-6-oxypyrimidin (I), C₆H₁₀ON₄S, aus Vorst. mit (NH₄)₂S-Lsg. bei 110°; Nadeln aus W., F. 202 bis 203°. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyridin, C₈H₈ON₄S, aus I mit Glyoxal in W., 10 Min., 100°; gelbe Kristalle aus Pyridin-Methanol, nach Hochvakuumsublimation bei 150–180° farblos, Nadeln aus Methanol; F. 233–234°. — 2-Äthylmercapto-6-oxo-8,9-diphenylpyridin, C₂₀H₁₆ON₄S, aus I u. Benzil in Eisessig-W., 20 Min., 100°; Nadeln aus Aceton, F. 272–274°. — 2-Äthylmercapto-6-oxo-8,9-dimethylpyridin, C₁₀H₁₂ON₄S, aus I mit Diacetyl in W., 20 Min., 100°, Prismen aus Aceton, F. 259–261°. — 2-Äthylmercapto-6-oxo-8,9-phenanthropteridin (II), C₂₀H₁₄ON₄S, aus I mit Phenanthrenchinon in sd. A., 2 Std.; gelbe Prismen aus Pyridin-Methanol, F. > 320°, Zers. ab 338°. — 2-Äthylmercapto-6-oxo-8,9-acenaphthenopteridin (III), C₁₈H₁₂ON₄S, aus I mit Acenaphthenchinon in sd. A., 2 Std.; blaßgelbe Nadelchen aus Pyridin-Methanol, F. > 320°, Zers. ab 360°. — 6-Aminoisoxanthopterin-carbonsäure, C₇H₆O₃N₆, aus 2,4,5,6-Tetraminopyrimidin mit Mesoxalesterhydrat in wss. Essigsäure, 20 Min., 100°; schwachgelbe Mikrokristalle nach Umfällen aus NaOH-HCl, F. > 320°. — Desiminoisoxanthopterin-carbonsäure, C₇H₄O₅N₄, aus 4,5-Diaminouracil u. Mesoxalesterhydrat in wss. Essigsäure, 20 Min., 100°; nach Umfällen aus NaOH-HCl mikrokristallines Pulver, F. > 320°. (Helv. chim. Acta 31. 2051–56. 1/12. 1948. Basel, Univ., organ.-chem. Anstalt.)

OFFE. 3272

Charles D. Hurd und L. T. Sherwood jr., *Die 1-Amino-2-nitroäthylene*. Die Umsetzung von Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester (I) mit Nitromethan (II) u. Piperidin (III) liefert 1-Piperidino-2-nitroäthylen (IV). In der 1. Phase dieser Rk. entsteht aus I u. III Piperidinomethylenmalonsäurediäthylester (V), in ähnlicher Weise, wie mit Arylaminen-Arylaminomethylenmalonsäurediäthylester entstehen (vgl. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1277). Die durch Basen katalysierte Addition von II an V liefert als instabiles Zwischenprod. [1-Piperidino-2-nitroäthyl-(1)]-malonsäurediäthylester (VI), der sich in IV u. Malonsäurediäthylester spaltet. In analoger Weise läßt sich 1-Morpholino-2-nitroäthylen (VII) erhalten; Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Pyrrolidin u. Piperazin zeigen diese Rk. nicht. α-Äthoxyäthylidenmalonsäurediäthylester (VIII) liefert wie I mit II u. III bzw. Morpholin 2-Piperidino-1-nitropropylen-(1) (IX) u. 2-Morpholino-1-nitropropylen-(1) (X). Die Konst. der Aminonitroäthylene konnte durch Hydrolyse, Hydrieren u. Ozonolyse sichergestellt werden. Die Spaltung von IV mit K-Äthylat liefert III u. Kalium-aci-nitroacetaldehyd (XI), das durch Leitfähigkeitsmessungen und Oxydation zu Dikalium-aci-nitroacetat (XII) erkannt werden konnte: C₆H₁₀NCH=CHNO₂ → C₆H₁₀NH + K⁺[OCH=CHNO₂]⁻ (XI) → KOOC · CH=N OOK (XII). Die Einw. von Halogen u. Halogenwasserstoff auf IV führte zu harzartigen Prodd.; die Umsetzung von IV mit äther. HCl ergab unter Aufnahme von HCl u. 3 Moll. Ac. ein nur einige Std. stabiles Prod. der Zus. C₇H₁₃O₃N₂Cl · 3(C₂H₅)₂O.

Versuche: 1-Piperidino-2-nitroäthylen (IV), C₇H₁₂O₂N₂, durch Kochen von I, II u. III am Rückfluß u. Fällen der äther. Lsg. des von leicht flüchtigen Verb. (bis



Kp.₁₂ 100°) befreien Reaktionsprod. mit Aceton unter Kühlen mit Trockeneis; aus CCl₄ schwach gelbe Tafeln; F. 95°; 40% (Ausbeute). *Morpholinomethylenmalonsäureäthylester*, C₁₂H₁₉O₆N, aus Morpholin u. I auf dem Wasserbad; aus verd. A. (bei -70°) F. 64—66°; Ausbeute nahezu quantitativ. *1-Morpholino-2-nitroäthylen* (VII), C₈H₁₀O₃N₂, wie IV oder aus dem Vorst. mit II u. Morpholin bei 140—150°; nach dem Fällen des Reaktionsprod. mit Ac. F. 140—141°; 34,5 bzw. 44%. *Piperidinomethylenmalonsäurediäthylester* (V), C₁₃H₂₁O₄N, u. *Diäthylaminomethylenmalonsäurediäthylester*, C₁₅H₂₁O₄N, schm. bei Zimmertemperatur. — *2-Piperidino-1-nitropropylen-(I)* (IX), C₈H₁₄O₂N₂; aus VIII; F. 84°; 21,5% *2-Morpholino-1-nitropropylen-(I)* (X), C₈H₁₂O₃N₂, F. 126—127°; 40%. — Die Hydrolyse von IV mit 10%ig. KOH liefert III, das in *Benzolsulfopiperidid*, F. 89—90°, 97%, übergeführt wurde. Die Ozonolyse von IV in Chlf. liefert *Formopiperidid*, nach der Extraktion mittels Ae., n_D¹⁵ 1,487. Die Hydrierung von IV in absol. A. in Ggw. von PtO₂ liefert *Aminoäthylpiperidin*, *Benzoylverb.*, C₁₄H₂₀ON₂, F. 66,5 bis 67,5°; 54%. Die Behandlung von IV mit K-Äthylat in A. liefert *Kalium-aci-nitroacetaldehyd* (XI), C₂H₃O₃NK, als Ndl. in quantitativer Ausbeute, F. 150—160° (Zers.), explodiert beim direkten Erhitzen. *Dikalium-aci-nitroacetat* (XII), C₂H₃O₃NK₂, aus XI durch Oxydation mit Ag₂O in W., Einengen des Filtrats u. Fällen mit A.; aus 50%ig. wss. KOH Kristalle. (J. org. Chemistry 31. 471—76. Juli 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) GOLD. 3282

Richard Wegler und Albert Ballauf, *Über die Reaktion der Nitrilgruppe mit Formaldehyd*. Wasserfreier Formaldehyd (I) läßt sich mit Säurenitrilen durch konz. H₂SO₄ in Ggw. von Essigsäureanhydrid zu *Deriv.* des *Perhydrotriazins* (II) kondensieren. Die Rk. verläuft stark exotherm mit sehr guter, bei arom. Nitrilen oft mit quantitativer Ausbeute. Die gleichen Reaktionsprodd. werden erhalten, wenn man an Stelle der Nitrile die entsprechenden Säureamide so umsetzt, daß das sich bildende W. gebunden oder laufend aus dem Gemisch entfernt wird. Mit anderen Aldehyden als I gelingen die Umsetzungen nicht. — Das Triacryloylderiv. des II zeigt alle für Acrylsäureester oder -nitrile typ. Additionsrkk., z. B. Anlagerung von Aminen u. Alkoholen; mit H₂S in alkoh. Lsg. sowie mit hinreichend konz. wss. NH₃ entstehen so fast augenblicklich stark vernetzte hochmol. Verbindungen.

Versuche: *N.N'.N''-Triacryloyltrimethylentriamin* (*Triacryloylperhydrotriazin*) (III), C₁₂H₁₅O₃N₃, durch tropfenweises Versetzen von Acrylonitril (530 g), (CH₃CO)₂O (100 g) u. Paraformaldehyd (350 g) mit 10 g konz. H₂SO₄ bei Temp. bis zu 70—80° u. 3std. Rühren bis zur beginnenden Kristallisation; aus W., spießförmige Kristalle; Zers. > 100°. — *N.N'.N''-Tripropionyltrimethylentriamin*, C₁₂H₂₁O₃N₃, 1. durch Red. von III (CH₃OH, 80—90°, 150 at, RANEY-Ni), 2. aus Propionitril mit I bei 50—60°, 3. aus Propionsäureamid mit I in Ggw. von konz. H₂SO₄ in sd. Toluol unter laufendem Abdest. des entstandenen W. aus A. kleine Nadeln, F. 169°; 26% (Ausbeute). — *N.N'.N''-Tris-[β-chlorpropionyl]-trimethylentriamin*, C₁₂H₁₁O₃N₃Cl₃, aus β-Chlorpropionitril mit I bei 80—100°; aus heiβem A., F. 164°; 73%. — *N.N'.N''-Tribenzoyltrimethylentriamin*, C₂₄H₂₁O₃N₃, 1. aus Benzonitril mit I bei 80—90° u. mehrstd. Erhitzen in Toluol bei 100°, 2. aus I mit Benzamid; aus 60%ig. A., F. 219—220°. — Ferner wurden dargestellt: aus I u. Acetonitril *Triacetyltrimethylentriamin*, C₉H₁₅O₃N₃, F. 88—90°; aus I u. p-Chlorbenzylcyanid *Tris-[p-chlorphenylacetyl]-trimethylentriamin*, C₂₇H₂₁O₃N₃Cl₃, F. 157°; aus I u. Propan sulfonsäure-(1)- u. -(2)-amid das *Gemisch der isomeren Verb.* C₁₂H₂₇O₆N₃S₃, F. 120—145°. (Chem. Ber. 81. 527—31. Dez. 1948. Leverkusen, Farbenfabriken Baeyer.)

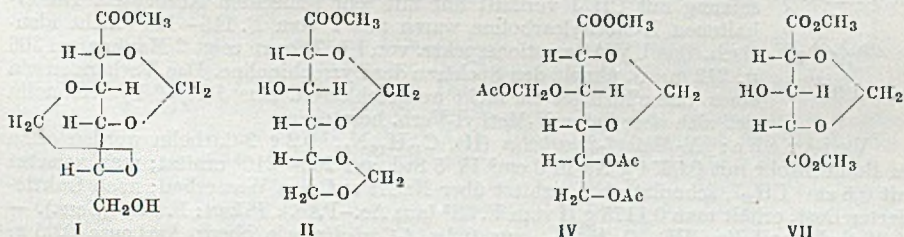
NAFZIGER. 3313

C. G. Jeremias und C. A. MacKenzie, *Die Reaktion von Grignards Reagens mit β-Pentaacetyl-d-glucose*. β-Pentaacetyl-d-glucose (I) bildet mit GRIGNARD-Reagens keine einfachen Additionsprodd., die nach Hydrolyse I zurückliefern, sondern reagiert in einem mol. Verhältnis 1 : 10 unter Bldg. eines tert. Alkohols u. Glucose. — I (1/8 Mol.) wird in Chlf., Bzl. oder Ae. gelöst, mit n-Butyl-MgBr (1/4 Mol.) langsam vermischt u. bei 20° gerührt. Nach Zersetzen mit Eis, Trennen der Schichten u. Abdest. des Lösungsm. bleibt ein festfl. Prod., das sich in 5-Methylnonanol-(5), Kp.₁₅ 91—92°, u. in nicht umgesetztes I (87,5%) trennen läßt. Bei einem Mol.-Verhältnis 1 : 10 wird kein I zurückgehalten; die Ausbeute an tert. A. beträgt 55—60%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3920—21. Nov. 1948. Tulane Univ., Richardson Chem. Labor.)

ZINNER. 3400

C. L. Mehlretter, R. L. Mellies und C. E. Rist, *Methyl-2,4; 5,6-dimethylen-D-gluconat*. (Vgl. C. 1948. II. 181.) Bei der Sublimation des früher beschriebenen 2,4;3,5-Dimethylen-D-gluconsäuremethylester (I) im Vakuum entsteht unter anderem ein Isomeres desselben, das nunmehr auf Grund der folgenden Umwandlungen als 2,4;5,6-Dimethylen-D-gluconsäuremethylester (II) erkannt wurde. Während der Sublimation hatte also eine Umacetalisierung stattgefunden. Das Tosylderiv. von II reagierte mit NaJ in Aceton anomal. Bei der Acetyloxyse von I entstand 3-*Acetoxyethyl-5,6-diacetyl-2,4-methylen-D-gluconsäure-*

methylester (IV), der nach katalyt. Umesterung mit NaOCH₃ u. anschließender Behandlung mit methylalkoh. NH₃ *2.4-Methylen-D-gluconsäureamid* (V) lieferte. IV gab nach der alkal. Verseifung bei der Oxydation *2.4-Methylenxylotrioxyglutarsäure*, isoliert als *Dimethylester* (VII). I verhält sich also bei der Acetolyse wie *2.4;3.5-Dimethylen-D-sorbit* (vgl. HANN, WOLFE u. HUDSON C. 1945. II. 987). — Ganz analog ließ sich auch II in V überführen, womit die unveränderte Stellung der einen Methylengruppe erwiesen ist. Der Methylläther von II (III) gab bei der Acetolyse mit anschließender Verseifung u. Oxydation, Veresterung des Oxydationsprod. u. Behandlung desselben mit methylalkoh. NH₃ *3-Methyl-2.4-methylenxylotrioxyglutarsäurediamid* (VIII)



Versuche: *2.4;5.6-Dimethylen-D-gluconsäuremethylester* (II), C₉H₁₄O₇, F. 151 bis 152°, Abtrennung von den andern Sublimationsprodd. mit CH₃OH; Nadeln; [α]_D²⁵ -14,4° (CH₃OH; c = 4,3). Gibt starke F.-Depression mit I (F. 152–153°). — *2.4;5.6-Dimethylen-D-gluconamid*, C₈H₁₂O₆N, F. 168–169°, aus II mit methanol. NH₃; aus A. feine Nadeln; [α]_D²⁵ +52,3° (W.; c = 1,3). — *3-Tosyl-2.4;5.6-dimethylen-D-gluconsäuremethylester*, C₁₆H₂₀O₉S, F. 91–92°, aus CH₃OH Prismen; [α]_D²⁵ -35,7° (Aceton; c = 2,2). — *3-Acetoxymethyl-5.6-diacetyl-2.4-methylen-D-gluconsäuremethylester* (IV), C₁₆H₂₂O₁₁, F. 95–96°, aus I mit einem Gemisch von 7 Teilen Acetanhydrid, 3 Teilen Eisessig u. 0,2 Teilen konz. H₂SO₄; 45 Min. bei 0°, dann 15 Min. bei 20°; aus A. längliche hexagonale Platten; 48% (Ausbeute). — Die durch Verseifung von IV mit Barytwasser gewonnene *2.4-Methylen-D-gluconsäure* war sirupös. Oxydation ihres K-Salzes mit KMnO₄-Lsg. bei 5–10° u. nachfolgende Veresterung des Reaktionsprod. gab *2.4-Methylenxylotrioxyglutarsäuredimethylester* (VII), C₈H₁₂O₇, aus W. F. 204°. — *Diamid* der *2.4-Methylenxylotrioxyglutarsäure*, aus VII, F. 286° (Zers.). — *2.4-Methylen-D-gluconsäureamid* (V), C₇H₁₃O₆N, F. 195–196°, aus 90%ig. A. feine Nadeln, [α]_D²⁵ +55,8° (W.; c = 2,1). — *3-Methyl-2.4;5.6-dimethylen-D-gluconsäuremethylester* (III), C₁₀H₁₆O₇, F. 124–125°, aus II mit CH₃J u. Ag₂O; aus A. lange, dünne Nadeln; [α]_D²⁵ -6,5° (W.; c = 1,5). — *3-Methyl-2.4-methylen-D-gluconsäure*, aus III durch Acetolyse u. anschließende Verseifung mit Barytwasser, Sirup. — *3-Methyl-2.4-methylenxylotrioxyglutarsäurediamid* (VIII), F. 305–306° (Zers.); aus 80%ig. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1064–67. März 1948. Peoria, Ill., Northern Regional Research Labor.)

OHLE. 3400

F. Smith, *Darstellung der Mannose*. Vf. empfiehlt Johannisbrot (Cerantonia siliqua) als Ausgangsmaterial für die Darst. von Mannose. — Johannisbrotgummi aus Johannisbrot wird 9 Std. mit 0,5n H₂SO₄ auf 100° erhitzt, nach Abkühlen filtriert, mit Ba(OH)₂ neutralisiert, Ba-Salze abfiltriert u. Filtrat zur Trockne eingedampft. Die rohe Mannose wird über das α-Methylmannosid gereinigt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1989–90. Nov. Minneapolis, Birmingham, Univ.)

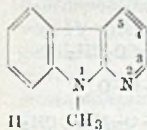
ZINNER. 3400

E. Späth, W. Stroh, E. Lederer und K. Eiter, *Zur Konstitution des Calycanthins*. 1. Mitt. *Abbau des Calycanthins mit Silberacetat*. Vf. oxydierten zur Konstitutionsermittlung das aus verschied. Calycanthus-Arten isolierte Alkaloid Calycanthin (I) in 1%ig. CH₃COOH mit Ag-Acetat u. erhielten dabei 2 Verbindungen. Die Hauptmenge besitzt die Zus. C₁₂H₁₀N₂. Die Methylimid-Best. erbrachte den theoret. Wert für 1 Methylgruppe. C-Methylgruppen u. akt. H sind nicht nachweisbar. Die Abbaubase läßt sich nicht acetylieren.

Versuche: 3 g I werden in 200 cm³ 1%ig. CH₃COOH gelöst u. mit 17,6 g Ag-Acetat 5 Std. zum Sd. erhitzt; nach Filtration u. Versetzen mit NH₃ wird mit Ae. extrahiert; der nach Entfernen des Ae. hinterbleibende ölige Rückstand wird bei 1 mm Hg dest.; man erhält 0,485 g Destillat; es wird in CH₃OH gelöst u. mit HCl (1:10) das salzsaure Salz gefällt, das mehrfach umkrist. wird; nach Zers. mit NH₃ wird die Base nach Extraktion dest.; Kristalle, F. 115–116°, C₁₂H₁₀N₂ bzw. C₁₁H₇N · NCH₃. Pikrat: F. 243° (Zers.). — Die ammoniakal. Mutterlaugen des salzsauren Salzes werden mit Ae. extrahiert, der Extrakt wird bei 1 mm Hg dest.; man erhält 0,098 g rotbraunes, stark nach Indol riechendes Öl. Pikrat: F. 235–236° (Zers.). (Mh. Chem. 79. 11–16. April S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 11–16. 1948.)

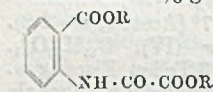
TOEPEL. 3500

K. Eiter, *Zur Konstitution des Calycanthins*. 2. Mitt. *Über Versuche zur Synthese und das Absorptionsspektrum der Abbaubase* C₁₂H₁₀N₂. (1. vgl. vorst. Ref.) Die mit Ag-Acetat erhaltene Abbaubase (I) des Calycanthins zeigt stark blaue Fluoreszenz, die den Carbolinen eigen ist. Von den 4 isomeren N-Methylcarbolinen war nur das *N-Methyl-3-carbolin*, F. 107–108°, von SPÄTH u. LEDERER (C. 1930. II. 2781) beschrieben worden. Vff. synthetisierten das *N-Methyl-2-* (II) u. *-4-carbolin* (III). *N-Methyl-5-carbolin* konnte mangels Ausgangsmaterials nicht hergestellt werden. Die Norprodd., dargestellt nach PERKIN, LAWSON u. ROBINSON (C. 1924. I. 2517) werden in Methyl-naphthalin (IV) mit Na umgesetzt u. im Bombenrohr mit CH₃J auf 100° erhitzt. Die direkte Umsetzung mit CH₃J verläuft nur mit sehr schlechten Ausbeuten. Die erhaltenen N-Methylcarboline waren mit I vom F. 115–116° nicht identisch. Das UV-Absorptionsspektr. von I in Dioxan zeigt 2 Maxima bei 306 u. 242 mμ u. ähnelt den Spektren der Pyrrochinoline. Das Vorhandensein eines Chinolinringes ist nicht ausgeschlossen. Aus 5(N)-6-Pyrrochinolin ließ sich aber keine N-Methyl-Verb. herstellen.



Versuche: *N-Methyl-2-carbolin* (II), C₁₅H₁₀N₂, 0,2 g 2-Carbolin werden offen im Bombenrohr mit 0,0274 g Na in 3 cm³ IV 5 Std. auf 200–210° erhitzt; man versetzt mit 0,5 cm³ CH₃J, schmilzt ab u. erhitzt über Nacht auf dem Wasserbad; nach fraktionierter Dest. erhält man 0,1175 g II vom F. 53° (aus Ac.-PAc.). *Pikrat:* F. 225° (Zers.). — *N-Methyl-4-carbolin* (III), C₁₂H₁₀N₂, aus 0,2 g 4-Carbolin wie oben; Ausbeute 0,05 g; F. 88° (aus Ae.). *Pikrat:* F. 261° (Zers.). (Mh. Chem. 79. 17–21. April. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 17–21 1948.) TOEPEL. 3500

K. Eiter, *Zur Konstitution des Calycanthins*. 3. Mitt. *Die Oxydation der Abbaubase* C₁₂H₁₀N₂. (2. vgl. vorst. Ref.) Durch Oxydation der Abbaubase C₁₂H₁₀N₂ (I) des Calycanthins mit 5%ig. KMnO₄ in alkal. Medium konnte Vf. *N-Oxalylanthranilsäure* (IIa) u. NH₃ fassen, das auf ein Chinolinringesyst. von I hinweist. Dio



IIa: R = H
IIb: R = CH₃

aus I erhaltene Säure IIa zeigt im Gegensatz zur synthet. Säure eine blaue Fluoreszenz. Mit Diazomethan wird der Dimethylester (IIb) u. eine geringe Menge einer lebhaft blau fluoreszierenden, N-haltigen Verb. vom F. 271–272° erhalten. Sie setzt sich in der Wärme mit 10%ig. KOH zu einer Verb. vom F. 137° um.

Versuche: I wird unter N₂ mit 5%ig. KMnO₄-Lsg. oxydiert, das entstehende NH₃ wird aus dem N₂-Strom als (NH₄)₂PtCl₆ niederschlagen, nach üblicher Aufarbeitung werden 0,391 g *N-Oxalylanthranilsäure* (IIa), C₉H₇O₅N, F. 206–208°, erhalten. — Veresterung von I mit Diazomethan führt zum *N-Oxalylanthranilsäuredimethylester* (IIb), C₁₁H₁₁O₆N, F. 150° (aus CH₃OH). Daneben wird ein in Ae. unlösl. Anteil erhalten, aus dessen Lsg. in 5%ig. warmer KOH sich nach kurzem Kochen ein blaues Öl ausscheidet, das zu farblosen Kristallen erstarrt; F. 137° nach Dest. bei 1 mm Hg. (Mh. Chem. 79. 22–25. April. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157 22–25 1948.) TOEPEL. 3500

S. N. Sarkar, *Isolierung von Dihydrosanguinarin und Sanguinarin aus Argemoneöl. Toxizität von Sanguinarin*. Aus Argemoneöl wird als Hauptalkaloid (87%) *Dihydrosanguinarin* (C₂₀H₁₅O₂N, F. 190–191°), als Nebenalkaloid (5%) *Sanguinarin* (identifiziert als Pseudocyanid, F. 238–239° Zers., als Oxysanguinarin u. durch Abbau zu 3.4.6.7-Tetramethoxy-11.12-dihydro-N-methyl-α-naphthophenanthridin, F. 183–185°) isoliert. Sanguinarinhydrochlorid (I) tötet bei intraperitonealer Injektion weiße Ratten in Dosen von 2 mg je 100 g Körpergewicht, während Dihydrosanguinarin u. Oxysanguinarin selbst bei 2,5- bzw. 4facher Dosierung unwirksam sind. Die Augen der getöteten Tiere weisen starke Kongestion der Capillaren von Iris, Chorioidea u. Retina auf. I vergiftet ferner gewisse Enzyme. Es verhindert z. B. die Oxydation von Pyruvat, Lactat u. Succinat durch Taubenhirn-Präparate. Durch Zusatz von Cocarboxylase kann diese Hemmung nicht verhindert werden. In Übereinstimmung mit der Beobachtung von WILSON u. GHOSH (Ind. Med. Gaz. 72. [1937.] 147) u. der Feststellung, daß große I-Dosen bei Ratten (intra-peritoneal injiziert) ein merkliches Ansteigen des Pyruvatgehaltes im Blut verursachen, kann angenommen werden, daß auch im Blut von Personen, die an durch Argemoneöl-Vergiftung hervorgerufener Wassersucht leiden, eine Ansammlung von Pyruvat stattfindet. Der inhibitorische Effekt von I auf einige SH-Enzyme beruht wahrscheinlich auf chem. Rk. mit den wirksamen SH-Gruppen. Eine Stütze hierfür bildet die Beobachtung, daß B.A.L. (Monothioäthylenglykol) mit überschüss. I bei pH 7,4 eine S-haltige Fällung, wahrscheinlich eine mol. Verb. 1 : 1 der beiden Komponenten, liefert. In vitro schützt B.A.L. die Pyruvat-Oxydase von Taubenhirn-Präparaten vor der tox. Wrk. des I; das bereits vergiftete Enzym kann aber nicht durch B.A.L. reaktiviert werden. Ebenso überleben weiße Ratten die intraperitoneale Injektion einer tödlichen Dosis I, wenn ihnen vorher intramuskulär überschüssiges B.A.L. verabfolgt wird. (Nature [London] 162. 265–66. 14/8. 1948. Oxford, Dep. of Biochemistry.) BOIR. 3500

G. P. Menschikow, *Untersuchung der Alkaloide von Cynoglossum viridiflorum*. I. Mitt. Das neue Alkaloid *Viridiflorin* und seine Struktur. Die oberird. Teile von *Cynoglossum viridiflorum* (Borraginaceae) aus Zentralasien enthalten ein einziges, neues Alkaloid — *Viridiflorin* (I). Es ist der Ester von *Trachelanthamidin* (II) u. einer neuen Säure, *Viridiflorinsäure* (III). II ist das N-haltige Hydrolysenprod. des Alkaloids *Trachelanthamin* (IV) u. als *1-Oxymethylpyrrolizidin* erkannt worden (vgl. C. 1948. II. 731.). III ist stereoisomer mit *Trachelanthinsäure* (V), dem 2. Hydrolysenprod. von IV, da aus beiden die gleichen, die Struktur beweisenden Umwandlungsprod. erhalten werden, u. zwar *Athylisopropyl-essigsäure* bei der Red. u. *Methylisopropyl-diketon* bei der Oxydation, so daß für beide die Konst. von *2-Methyl-3,4-dioxy-pentancarbonsäure*-(3) folgt. Der Geh. der Pflanze (luft-trocken) an I beträgt ca. 1%.

Versuche: 5 kg lufttrockene Pflanzenteile werden mit 10%ig. NH₃ bis zur alkal. Rk. durchtränkt u. mit C₂H₅Cl₂ extrahiert. Das Alkaloid wird dann in verd. H₂SO₄ hieraus in Chlf. übergeführt u. die Lsg. verdampft. Der krist. Rückstand wird durch Waschen mit Aceton nahezu weiß. Nach 3maligem Umkristallisieren aus 3facher Menge Aceton wurden 47 g I erhalten. — *Viridiflorin* (I), C₁₅H₂₇O₄N, F. 102,5—103,5° (trocken über H₂SO₄/Vakuum); kleine, zu Drusen verwachsene Prismen; [α]_D — 11,73° (3,0254 g in 25 cm³ A.); leicht lösl. in W., A. u. warmem Aceton; in Ae. u. PAe. wenig löslich. *Jodmethylat*, C₁₅H₂₇O₄N · CH₃J, F. 142—144°; aus den Komponenten bei 1/2 Std. kochen in CH₃OH; aus CH₃OH + Ae. Würfel. — *Trachelanthamidin* (II), C₈H₁₅ON, Kp.₁₅ 139—140°. 28 g I werden 2 Std. mit 280 cm³ 10%ig. alkohol. KOH gekocht; Öl; [α]_D — 14,95° (3,0760 g in 25 cm³ A.); 12 g neben 13,6 g III. Es wird darauf hingewiesen, daß der l. c. angegebene Wert für die opt. Drehung von II wie folgt zu berichtigen ist: [α]_D — 14,94° (1,1847 g in 15 cm³ A.). — *Viridiflorinsäure* (III), C₇H₁₄O₆, F. 119—121°; aus Chlf. Nadeln; opt. inakt.; leicht lösl. in W., A. u. Aceton; schwer in Ae., sehr schwer in kaltem CHCl₃. — *Athylisopropyl-essigsäure*, Kp. 202—207°. 10 g III werden mit 80 g HJ (Kp. 127°) und 2 g rotem P 8 Std. gekocht; nach Zusatz von 50 cm³ W. u. weiteren 2 g P wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Ae. extrahiert u. der Verdampfungsrückstand mit 80 cm³ 15%ig. HCl + 8 g granuliertem Zn bis zur völligen Lsg. des Zn gekocht. Danach wird mit Wasserdampf übergetrieben, mit CaCO₃ eine Lsg. des Ca-Salzes hergestellt, diese eingedickt, mit HCl angesäuert u. die ölige Säure mit Ae. aufgenommen; 1,2 g. *Anilid*, F. 116—117°. — *Methylisopropyl-diketon*, Kp. 115—116°; aus III bei der Oxydation mit HgO in W.; gelbgrünes Öl; 2,4 g aus 15 g III. *Osazon*, F. 116—117°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1736—40. Sept. 1948. Moskau, Allunions Wiss. Chem.-Pharmazeut. Ordshonikidse-Forschungsinst., Phytochem. Labor.) R. KNOBLOCH. 3500

P. Karrer, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Carotinoide und des Vitamins A*. Überblick mit 24 Literaturangaben. (Osterr. Chemiker-Ztg. 49. 215—24. Dez. 1948, Zürich.)

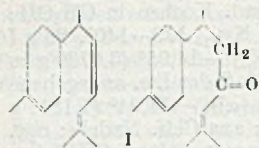
ROTTER. 3550

G. R. Clemo und A. F. Daghish, *Die Struktur des Pigmentes von Chromobacterium jodinum*. (Vgl. C. 1938. II. 320.) Durch Methylierung des katalyt. hydrierten Pigments von *Chromobact. jodinum* wird ein mit 1,2-, 1,3- u. 1,4-Dimethoxyphenazin (I) nicht ident. I erhalten, das demnach in beiden Benzolringen substituiert sein muß. Das gleiche I wurde neben einem Isomeren Ia durch Kondensation von 3-Methoxy-o-chinon mit 3-Methoxy-o-phenylendiamin gewonnen. Die beiden 1,5- u. 1,8-Isomere wurden chromatograph. getrennt. — I, C₁₄H₁₂O₂N₂, gelbe Nadeln, F. 245—246°. — Ia, C₁₄H₁₂O₂N₂, gelbe, haarähnliche Nadeln, F. 253—254°. (Nature [London] 162. 776. 13/11. 1948. Newcastle-upon-Tyne, King's Coll.) GIBIAN. 3550

Sailendra Mohan Mukherjee, *Untersuchungen auf dem Sesquiterpengelieb. 2. Mitt. Die Synthese von Zingiberen*. (1. vgl. J. Indian chem. Soc. 24. [1947] 449, vgl. auch ESCHENMOSER u. SCHINZ, C. 1950. II. 1820.) Verf. berichtet über eine Synth. des *Zingiberens* (I), eines monocycl. Sesquiterpens.

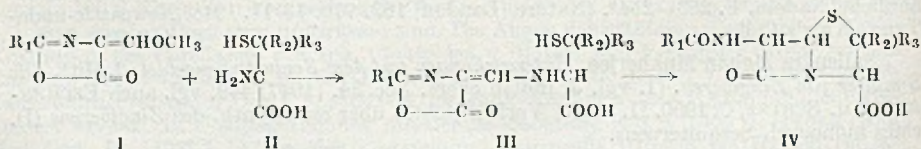
Versuche: *2-Methyl-2-carbäthoxy-Δ⁵-cyclohexanon* (II), C₂₀H₃₄O₃, Kp.₁₀ 112 bis 114°, durch Bromierung von 37 g *2-Methyl-2-carbäthoxycyclohexanon* in Substanz unter Eiskühlung. Nach 1 Std. Evakuieren (5 mm Hg) zur Entfernung von HBr u. Zugabe von 1,5 Mol Chinolin wurde 1/2 Std. auf 150—160° erhitzt; 26 g (Ausbeute). Bei Verwendung von Diäthylanilin an Stelle von Chinolin waren die Ausbeuten geringer. — [*2-Methyl-4-carbäthoxy-3-ketocyclohexyl*]-malonsäurediäthylester (III), C₁₇H₂₂O₇, Kp.₅ 192°, durch Umsetzung von 36,4 g II mit Malonest. u. Na-Alkoholat in Ä. bei —5° u. mehrstd. Stehenlassen; 42,5 g. *Semicarbazon*, C₁₈H₂₉O₇N₃, aus wss. A. F. 126°. — Wurde das vorst. erhaltene Reaktionsprod. vor der Aufarbeitung mit CH₃J versetzt, 48 Std. stehen gelassen u. anschließend 1 Std. gekocht, so konnte [*2-Methyl-4-carbäthoxy-3-ketocyclohexyl*]-methylmalonest. (IV), C₁₈H₂₈O₇, Kp.₃ 188°, erhalten werden. Die Methylierung von III (34 g) mit Na-Alkoholat u. CH₃J in der Kälte lieferte 29 g IV, gelang jedoch nicht mit

Na-Staub u. CH₃J in Benzol. IV auch durch Kondensation von II (18 g) mit Methylmalonester erhältlich; 4 g. — α -[4-Methyl-3-ketocyclohexyl]-propionsäureäthylester (V), C₁₂H₂₀O₃, Kp._{6,5} 131°, durch 36std. Kochen von 60 g IV mit konz. HCl; die Sodaextrakte wurden mit A. unter Zusatz von konz. H₂SO₄ verestert; 22 g. Semicarbazon, C₁₃H₂₃O₃N₃, aus verd. A. F. 156°. — α -[4-Methyl-3-oxycyclohexyl]-propionsäureäthylester, C₁₂H₂₀O₃, Kp.₇ 138°, durch Red. von 20 g V mit Al-Isopropylat; 18 g. — α -[4-Methyl- Δ^3 -cyclohexenyl]-propionsäureäthylester (VI), C₁₂H₂₀O₂, Kp.₇ 108°, durch Wasserabspaltung aus 15 g der vorst. Verb. mit P₂O₅ in trockenem Bzl.; 5,2 g. Als Nebenprod. wurde das Δ^2 -Isomere, C₁₂H₂₀O₂, Kp.₇ 95°, 1,2 g. erhalten. — Als Modellvers. für die letzten beiden Schritte wurde 2-Methylcyclohexanon mit Al-Isopropylat zu *cis*-2-Methylcyclohexanol, Kp. 167°, red. u. dieses durch Wasserabspaltung mit P₂O₅ in Δ^1 - u. Δ^2 -Methylcyclohexen, Kp. 167°, übergeführt. Bei Oxydation des Gemischs mit KMnO₄ wurde in ca. 80% Ausbeute *o*-Acetylvaleriansäure (Kp.₁₂ 165°; Semicarbazon, F. 141—142°) erhalten. Die Bllg. des Δ^1 -Isomeren ist also stark bevorzugt. — β -[4-Methyl- Δ^3 -cyclohexenyl]-propanol, C₁₀H₁₈O, Kp.₅ 108°, durch Red. von 30 g VI mit Na in A.; 16 g. — β -[4-Methyl- Δ^3 -cyclohexenyl]-propylbromid (VII), C₁₀H₁₇Br, Kp.₆ 106—108°, aus Vorst. (10 g) u. etwas Pyridin mit PBr₃, Stehenlassen über Nacht u. 1/2 std. Erwärmen auf dem Wasserbad; 8,5 g. — Zingiberon (Ia), C₁₅H₂₄O, Kp.₆ 156°, durch Umsetzung von 8 g VII mit Mg u. Zutropfen von β -Methylcrotonnitril zur sd. GRIGNARD-Lsg.; nach Abdest. des Ae. u. Zusatz von reinem Bzl. wurde 12 Std. gekocht u. dann mit Eisessig zers.; 1,2 g. — β -Methylcrotonnitril, Kp. 142—143°, a) durch Rk. von Aceton mit Cyanessigsäure in Ggw. von Piperidin, b) in schlechterer Ausbeute aus β , β -Dimethylacrylsäure, Überführung in das Amid u. Erhitzen mit P₂O₅. — Zingiberen (I), C₁₅H₂₄, Kp.₆ 118—122°, durch Umsetzung



einer GRIGNARD-Lsg. von 5 g VII in Ae. mit β -Methylcrotonaldehyd unter Kühlung; nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wurde mit Eis u. NH₄Cl zers., aufgearbeitet u. mit *p*-Toluolsulfonsäuredest.; ca. 0,4 g einer schwach braunen Flüssigkeit, deren Farbe sich beim Stehen vertieft; n_D²⁰ 1,4954; Schwefeldehydrierung bei 180—200° lieferte *Cadalen*, Kp.₁₅ 161—163°, das als *Pikrat* identifiziert wurde, F. 115—116°. — β -Methylcrotonaldehyd, Kp.₃₅ 72°, durch Umsetzung von β , β -Dimethylacrylsäurechlorid in Chinolin mit HCN bei —5°. Nach 20std. Stehen bei Raumtemp. wurde vom Chinolinhydrochlorid abgetrennt, in Ae. gelöst u. jeweils mehrere Male mit W., 5nH₂SO₄, gesätt. NaHCO₃-Lsg. u. W. gewaschen u. getrocknet. Das Lösungsm. wurde abgedampft, der Rückstand nach Zusatz von 10nH₂SO₄ mit Wasserdampf dest.; nach Ausäthern Rektifizieren unter N₂, Semicarbazon, C₆H₁₁ON₃, F. 216—218°. (J. Indian chem. Soc. 25. 155—64. Apr. 1948. Calcutta, Univ. College of Science and Technology, Palit Labor. of Chem.) FRUHSTORFER. 3600

Frederick H. Carpenter, Gardner W. Stacy, Dorothy S. Genghof, Arthur H. Livermore und Vincent du Vigneaud, *Darstellung und antibakterielle Eigenschaften von rohen Natriumsalzen einiger synthetischer Penicilline*. Aus verschied. Derivv. des 4-Methoxymethylenoxazol-(5) (I) u. α -Amino- β -mercapto-säuren (II) wurden über die entsprechenden rohen *Penicillensäuren* (III) neuartig substituierte *Penicilline* (IV), wenn auch in minimaler Ausbeute, nach bekannten Reaktionsmethoden (CARPENTER u. a., Science 104. [1946.] 431) (1. Stufe Erhitzen in wss. Pyridin, das Triäthylamin enthält; 2. Stufe Erhitzen in Pyridin mit Pyridiniumchlorid) erhalten. Kondensiert wurde 2-Benzyl-4-methoxy-



methylenoxazol-(5) mit dl- β -Methylcystein (Isomeres A u. B u. den Hydrochloridmonohydraten von dl- β , β -Diäthylcystein, dl- β -Methyl- β -äthylcystein u. d-Penicillamin. Alle hierbei entstehenden rohen III hatten Absorptionsmaxima bei 240 u. 320 m μ ; ferner wurde 2-Phenyl-4-äthoxymethylenoxazol-(5) mit d-Penicillaminhydrochloridmonohydrat gekuppelt (Absorptionsmaxima der erhaltenen Penicillensäure bei 240, 285 u. 355 m μ). Die Kondensation von 2-Styryl-4-äthoxymethylenoxazol-(5) mit d-Penicillaminhydrochloridmonohydrat lieferte als einziges die entsprechende krist. *d*-Styryl-penicillensäure, C₁₇H₁₈O₄N₂S, aus Chlf./Hexan gelbe Kristalle, F. 146,5—148° (Zers.), [α]_D²¹ —517° (0,3%ig. in Chlf.), Absorptionsmaxima in 95%ig. A. bei 280 u. 374 m μ . — Die antibakterielle Wrkg. der rohen IV wurde quantitativ gegen *Staph. aureus* H, B. subtilis (ATCC 6051) u. *Vibrio metchnikovii* (ATCC 7708) im Filterscheibchen-Plattentest geprüft. Die Aktivi-

tätskoeffizienten variierten bei den verschiedenen IV beträchtlich. Qualitative Prüfungen im Platten-Strichtest gegen *Aerobacter aerogenes*, *Klebsiella pneum.*, *Mycobacterium smegmatis* u. *tuberculosis*, *E. coli*, *Proteus vulgaris* u. *Pseudomonas aeruginosa* verliefen negativ. — Im Hinblick auf die Ergebnisse mit der krist. einheitlichen Styrylpenicillinsäure (III, R₁ = Styryl-) kann als sicher angenommen werden, daß III die Zwischenprodd. der IV-Synth. darstellen. (J. biol. Chemistry 176. 915—27. Nov. 1948. New York City, Cornell Univ. Med. Coll., Dep. of Biochemistry.)

GIBIAN. 3900

H. Schmid und P. Karrer, *Über Inhaltsstoffe des Rettichs*. 1. Mitt. *Über Sulforaphen, ein Senföl aus Rettichsamen (Raphanus sativus L. var. alba)*. Aus dem Samen von *Raphanus sativus* var. alba wurde ein Senföl isoliert, dessen Konst. als *Methyl-[4-thioisocyanbuten-(1)-yl]-sulfoxyd* (I) bewiesen wurde. Die Isolierung erfolgte über das Ag-Salz, das sich aus dem Glucosid mit AgNO₃ bildet. Mit ammoniak. Ag-Salzlsg. spaltet I ein S-Atom als Ag₂S ab. Durch Oxydation mit Phthalamonopersäure nimmt I 4 O-Atome auf. Es wurden das *Thioureid* (II), das *Phenylthioureid* (III) u. das *p-Anisylthioureid* (IV) von I dargestellt. Bei der Oxydation von I mit rauchender HNO₃ entstand in guter Ausbeute *Methansulfonsäure*. Mit Ag₂O entstand *N.N'-Bis-[4-Methylsulfoxyd-n-buten-(3)-yl]-ureid* (V), das in Ggw. von RANEY-Ni zu *N.N'-Bis-[4-methylsulfoxyd-n-butyl]-ureid* (VI) red. wird. Durch energ. Einw. von RANEY-Ni wird VI unter Bldg. von *N.N'-Dibutylharnstoff* hydriert. Mit H₂O₂ wird VI zu *N.N'-Bis-[4-methylsulfonyl-n-butyl]-ureid* (VII) oxydiert. Die opt. Aktivität der Verb. I—VI ist durch die Asymmetrie der Sulfoxydgruppe bedingt. Die Lage der Doppelbindung wurde durch Ozonspaltung bestimmt.

Versuche: *Sulforaphen (Methyl-[4-thioisocyanbuten-(1)-yl]-sulfoxyd)* (I), aus Rettichsamen durch Extraktion mit wss. Aceton u. Behandlung des Glucosids mit AgNO₃; I wird aus dem Ag-Salz mit Na₂S₂O₃ in Freiheit gesetzt; Dest. bei 0,01 mm; Reinigung durch Verteilungschromatogramm; [α]_D¹⁵ in A. — 136° ± 2°; leicht lösl. in W., CH₂OH, CHCl₃. — *N-[4-Methylsulfoxydbuten-(4)-thioharnstoff* (II), aus I mit absol. A., C₆H₁₂ON₂S₂, F. 219—220° (Zers.); [α]_D¹⁵ in W. — 72° ± 2°. — *N-Phenyl-N'-[4-methylsulfonylbuten-(4)-thioharnstoff* (III), aus I mit Anilin in absol. A., C₁₃H₁₆ON₂S₂, F. 121°; [α]_D¹⁸ in Chlf. — 105° ± 2°. — *N-p-Anisyl-N'-[4-methylsulfoxydbuten-(4)-thioharnstoff* (IV), aus I mit p-Anisidin in absol. Alkohol. — *N.N'-Bis-[4-methylsulfoxyd-n-buten-(3)-yl]-ureid* (V), C₁₁H₂₀O₃N₂S₂, aus I mit Ag₂O in W., F. 112—113°; [α]_D¹⁷ in Chlf. — 157 ± 3°. — *N.N'-Bis-[4-methylsulfoxyd-n-butyl]-ureid* (VI), C₁₁H₂₁O₃N₂S₂, durch Hydrierung von I in Ggw. von RANEY-Ni, F. 127—128°, [α]_D¹⁵ in Chlf. — 112° ± 2°. — *N.N'-Bis-[4-methylsulfonyl-n-butyl]-ureid*, C₁₁H₂₁O₃N₂S₂, aus Vorst. mit Perhydrol u. in (CH₃CO)₂O-Eisessig, F. 169 bis 170°, [α]_D¹⁵ in W. 0,00. — *N.N'-Di-n-butylharnstoff*, aus VI in absol. A. mit RANEY-Ni, C₈H₂₀ON₂, F. 75° (Helv. chim. Acta 31. 1017—28. 15/6. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

MATSCHKE. 3950

H. Schmid und P. Karrer, *Über Inhaltsstoffe des Rettichs*. 2. Mitt. *Optisch aktives 4-Methylsulfoxydbuten-(3)-ylecyanid als Spaltprodukt eines Glucosids aus dem Samen von Raphanus sativus var. alba*. (1. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Samen von *Raphanus sativus* var. alba wurde als Spaltstück des darin vorkommenden Senfölglycosids *4-Methylsulfoxydbuten-(3)-ylecyanid* (I) gewonnen. Es spaltet mit ammoniakal. Ag-Salzlsg. kein Ag₂S ab. Beim Kochen mit 2nLauge wird je Mol. I ca. 1 Mol. NH₃ abgespalten. Bei Hydrierung mit RANEY-Ni werden 3 Moll. H₂ verbraucht. Oxydation mit rauchender HNO₃ liefert *Methansulfonsäure*. Konz. HNO₃ bildet *Bernsteinsäure*. *Sulforaphen* (vgl. vorst. Ref.) hemmt die Keimung von Kressesamen in einer Verdünnung von ca. 1 : 5000. Gegenüber verschied. Mikroorganismen besitzt es schwache antibiot. Wirkung.

Versuche: *4-Methylsulfoxydbuten-(3)-ylecyanid*, wurde aus dem Verteilungschromatogramm, das zur Reinigung des Sulforaphens entwickelt wurde, isoliert, C₆H₉ONS; Dest. bei 0,001 mm, Luftbadtemp. 120°; [α]_D¹³ in absol. A. — 196° ± 2°. (Helv. chim. Acta 31. 1087—92. 15/6. 1948.)

MATSCHKE. 3950

George C. Harris, *Harzsäuren*. 5. Mitt. *Zusammensetzung der Harz-Oleoresinsäuren von Pinus palustris*. (4. Mitt. vgl. C. 1949. I. 1377.) Oleoresin (I) von *Pinus palustris*, das im Dunkeln bei 0—3° unter Luftausschluß aufbewahrt worden war, wurde nach der Aminsalzmeth. aufgearbeitet u. durch Kondensation mit Maleinsäureanhydrid (II) u. mit Hilfe der UV-Absorptionsspektren weiter untersucht. Zum 1. Mal konnte *Abietinsäure* (III) als prim. Bestandteil der 1-Säuren nachgewiesen werden. Diese enthalten folgende Säuren: 30—35% *Lävopimarinsäure* (IV), 15—20% *Neobietinsäure* (V), 15—20% III, 8% *Isodactropimarsäure* (VI), 4% *Dehydroabietinsäure* (VII) u. 4% *Dihydroabietinsäure* (VIII). Es wird angenommen, daß sich VII u. VIII durch Disproportionierung von III im lebenden Baum bilden.

Versuche: Eine Lsg. von 50 g I-Säuren ([α]_D²⁴ — 48° [c 0,01, absol. A.] in 50 g n-Pentan wurde mit 8,1 g II in 6 g Aceton 2 Std. gerührt (Dunkelfärbung, Reaktions-

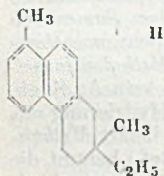
wärme) u. dann in W. mit 10 g NaOH gegossen. Nach Verdünnen auf 3 l rührte man feste H₃BO₃ bis zu pH 6,2 ein u. fügte 60 g Na₂SO₄ zur Koagulation hinzu: Ausbeute 30 g I-Säuren mit $[\alpha]_D^{24} + 60^\circ$ (c 0,01, absol. A.). Hieraus berechneten sich nach dem Briorsche Gesetz 32% IV. Andere Verss. ergaben 30–35% IV. — Die 30 g der mit II nicht reagierenden Säuren wurden in 60 g Aceton mit 9 g 2-Amino-2-methylpropanol-(1) versetzt u. die Salze aus Aceton umkristallisiert. Die Drehungen der letzten Fraktionen waren 0°, +3°, +12°, +29°, +44°, +57°, +88° u. +102°. Hieraus u. aus den UV-Absorptionskurven wurde geschlossen, daß die 1. Fraktion das VI-Salz, die letzte aber das V-Salz war. Die mittleren Fraktionen waren Salze von V, III u. Säuren ohne UV-Absorption. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3671–74. Nov. 1948. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) LEHMSTEDT. 3950

George C. Harris und Jacqueline Sparks, Harzsäuren. 6. Mitt. Kraft's Proabietinsäure, ein Gemisch von primären Harzsäuren. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Herst. der Proabietinsäure (I) von KRAFT (vgl. C. 1936. II. 2927) wurde verbessert. I erwies sich als Gemisch aus Lävopimarinsäure (II), Neoabietinsäure (III), Abietinsäure, Isodextropimarsäure (IV) u. anderen Säuren, die kein charakterist. UV-Spektrum zeigten u. auch nach der Aminalsalmeth. nicht abgetrennt werden konnten.

Versuch: Oleoresin wurde mindestens 3mal in 80%ig. Aceton bis zur homogenen Suspension verrührt u. dann abzentrifugiert. Die Kristalle wurden darauf in Aceton gelöst, filtriert u. durch Wasserzusatz bei 60° wieder abgeschieden (F. 140–145°, $[\alpha]_D^{24} - 95^\circ$). Man löste sie dann bei 60° in 1%ig. NH₃ u. ließ über Nacht bei 0–3° stehen. Die entstandene Paste schlouderte man ab u. fällte aus dem Ablauf durch CO₂ die Säuren aus ($[\alpha]_D^{24} - 18^\circ$); nach nochmaligem Lösen u. Wiederausfällen löste man in ganz wenig 1%ig. NH₃ u. zentrifugierte die Salze. Die aus dem Ablauf abgeschiedene I hatte $[\alpha]_D^{22} + 10^\circ$ u. F. 159–162°. — 20 g I wurden ebenso wie die Oleoresinsäuren (vgl. vorst. Ref.) mit Maleinsäure umgesetzt, nur wurde hier trotz des kleineren Ansatzes ebenfalls auf 3 l verd. u. schließlich mit 60 g Na₂SO₄ koaguliert. $[\alpha]_D^{24}$ der erhaltenen Säure war +39°; nach dem Briorsche Gesetz entspricht das 9–10% II. — Die Lsg. von 18 g der II-freien Säuren in 40 g Aceton wurde mit 4,5 g 2-Amino-2-methylpropanol-(1) in 5 g Aceton vermischt. Durch Umkristallisation der Salze wurde eine schwer lösl. Fraktion ($[\alpha]_D^{24} 0^\circ$) u. eine leichter lösl. ($[\alpha]_D^{24} + 100^\circ$) gewonnen. Aus der ersten wurde IV, aus der zweiten III isoliert, beide in kleinen Mengen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3674–75. Nov. 1948.) LEHMSTEDT. 3950

George C. Harris und Thomas F. Sanderson, Harzsäuren. 7. Mitt. Isolierung und Konstitution des Isodextropimaraldehyds, eines möglichen Vorläufers der Harzsäure. (6. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Neutralteil der Harze von *Pinus palustris* u. *Pinus caribaea* wurde ein Aldehyd isoliert, der vermutlich mit dem Cryptopinon von SÖRENSEN u. BRUNN (Act. chem. Scand. 1. [1947.] 112) aus *Pinus sylvestris* L. ident. ist, da die Semicarbazone beider Prodd. im F. übereinstimmen. Er gibt einen Silberspiegel u. hat 2 verschieden leicht hydrierbare Doppelbindungen. Bei der Dehydrierung (Pd-Kohle) geht er in 2,8-Dimethylphenanthren (Pimanthren) (I) u. einen KW-stoff II über u. zeigt damit, daß er dem Pimarsäuretyp angehört. Daß die Aldehydgruppe eine gem. Stellung innehat, geht daraus hervor, daß ihr Reaktionsprod. mit grignardiertem Äthylbromid ebenfalls zu I u. II dehydriert wird. Schließlich wird der Aldehyd durch CrO₃ zu Isodextropimarsäure (III) oxydiert, so daß er als Isodextropimaraldehyd (IV) anzusehen ist.

Versuche: 10 kg Harz wurden unter N₂ in 20 kg Ae. 30 Min. mit einer Lsg. von 1,2 kg NaOH in 38 kg luftfreiem W. gerührt. Die wss. Schicht wurde noch mehrmals ausgeäthert. Dann engte man den Ae. ein, wusch mit 1%ig. NaOH u. dest. ihn ab: 960 g Konzentrat. Bei der Dest. (1 mm) fand sich IV in der Fraktion 148–152° u. wurde als Semicarbazon, F. 223–225°, abgetrennt. Dies wurde mit 50 cm³ konz. H₂SO₄ in 200 cm³ W. u. 200 cm³ A. 24 Std. rückflußerhitzt. Bei der Dest. (1 mm) wurde die mittlere Fraktion herausgenommen u. aus Aceton u. W. umgelöst: IV, C₂₀H₃₀O, F. 50–52°. Die Gesamtmenge von IV (4,5% des Neutralteils) wurde als das sehr schwer lösl. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₅H₃₄O₄N₄, bestimmt, F. 192–194°. — 1 g IV wurde mit 1 g 5%ig. Pd-Kohle bei gewöhnlichem Druck in 50 cm³ Methylcyclohexan hydriert. 1 Mol. H₂ wurde aufgenommen, während mit 50 mg ADAMS-Katalysator (1 g IV, 50 cm³ Eisessig) 2 Mol. H₂ verbraucht wurden. — Ein Gemisch von je 2 g Pd-Kohle u. IV wurde 4 Std. auf 300–330° erhitzt. Das ausgeätherte dehydrierte Prod. (1,3 g) wurde in Hexan gelöst u. auf eine Silicagel-Säule gegossen. Die ersten 500 cm³ enthielten 0,7 g II (keine Fluoreszenz im UV), die folgenden Perkolate dagegen 0,4 g I, das im UV violett strahlte. I u. II wurden in die bekannten Trinitrobenzolverb. (F. 154–155°, bzw. 122–124°) übergeführt. — 1,6 g IV in Ae. wurden in die GRIGNARD-Lsg. aus 1,5 g Mg u. 0,8 g C₂H₅Br eingetragen u. 1 Std. rückflußerhitzt. Zers. mit NH₄Cl-Lsg. ergab 1,7 g Äthylverb., die nicht kristalli-



sierte. Sie gab bei der Dehydrierung (Pd-Kohle, 300–330°) dieselben Verbh. wie IV. — Zu 2,8 g IV in 25 cm³ Eisessig wurde eine Lsg. von 3,7 g CrO₃ in 6 cm³ W. u. 12 cm³ Eisessig bei 30–35° hinzugefügt. Nach 1 Std. Rühren wurde mit W. verd. u. mit Ac. ausgezogen. Dann zerlegte man durch 1%ig. NaOH in einen alkalilösl. u. -lösl. Teil. Der erste (2 g) bestand hauptsächlich aus IV, der zweite (1,1 g) wurde in Methylacetat mit 2-Amino-2-methylpropanol-(1) umgesetzt u. das entstandene Salz aus Methylacetat umgelöst. Zur alkoh. Salzlg. wurde dann Mineralsäure hinzugefügt u. W. bis zur beginnenden Trübung: 0,35 g III, F. 158–161°. Die Identität von III wurde durch Mischprobe u. Röntgendiagramm bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3870–72. Nov. 1948.)

LEHMSTEDT. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

A. J. Staverman, *Die Anwendung der van-Laar-Hildebrandschen Gleichung in der hochpolymeren Chemie.* Die VAN LAAR-HILDEBRANDSche Gleichung (vgl. HILDEBRAND u. WOOD, J. Chem. Phys. 1. [1933.] 827) der Mischungswärmen ist auf hochpolymere Systeme nicht anwendbar, da sie als wichtigsten Parameter lediglich dem Molekülabstand Rechnung trägt u. polare Kräfte unberücksichtigt läßt. (Bull. Soc. chim. belges 57. 177–81. Mai 1948. Delft [Holland], Plastics Inst.)

W. BROSER. 4000

Charles Sadron, *Zusammenhang zwischen der Intrinsicviscosität von polymeren Lösungen und dem Polymerisationsgrad und der Temperatur.* Zur Berechnung des Zusammenhanges zwischen der Viscosität η einerseits u. dem Polymerisationsgrad P u. der Temp. T andererseits geht Vf. von statist. Betrachtungen aus, wobei die Energie der Wechselwrg. zwischen den Makromoll. u. dem Lösungsm. u. der Einfl. von ster. Behinderung berücksichtigt werden. Die Statistik der frei rotierenden Ketten ergibt sich als ein spezieller Grenzfall. In der Beziehung $[\eta] = KP^x$ ist x eine Funktion von P u. beträgt fast 2 für kleine u. 0,5 für unendlich große P-Werte. Die angewandte statist. Meth. erlaubt ferner die Berechnung der Abhängigkeit von $[\eta]$ von der Temperatur. Der Vgl. mit dem Experiment (Literaturdaten) ergibt: Im Falle des Polystyrols besteht bzgl. der Abhängigkeit von $[\eta]$ von P u. T sehr gute Übereinstimmung zwischen Vers. u. Theorie. Da aber in vielen Fällen für x bei großem P ein größerer Endwert als 0,5 gefunden wurde, ist das zugrundegelegte Modell abzuändern; speziell wird der Einfl. der Porosität des gelösten Mol. in Betracht gezogen, doch sind die so erhaltenen Ergebnisse unsicher, wenn auch die Struktur des Lösungsmittel-Mol. einen wesentlichen Einfl. hat. (J. Polymer Sci. 3. 812–28. Dez. 1948. Straßburg, Univ., Dep. of Macromol. Physics.)

FUCHS. 4000

Cheves Walling und Frank R. Mayo, *Eine Bemerkung zum „Alternierungseffekt“ bei der Mischpolymerisation.* Von ALFREY u. PRICE (J. Polymer Sci. 2. [1947.] 101) wird der Alternierungseffekt bei der Mischpolymerisation auf die elektrostat. Anziehung zwischen den ungleich geladenen Monomeren u. Radikalen zurückgeführt. Vf. zeigen an Hand einfacher mathemat. Überlegungen, daß die Erscheinung dann stark von der DK. des umgebenden Mediums abhängen müßte, was jedoch mit den experimentellen Ergebnissen (vgl. LEWIS u. a., C. 1949. II. 855) in Widerspruch steht. (J. Polymer Sci. 3. 895–97. Dez. 1948. Passaic, N. J., U. S. Rubber Comp., General Labor.)

FUCHS. 4000

H. H. G. Jellinek, *Thermischer Abbau von Polystyrol.* 1. Mitt. Als Ausgangssubstanz für die Abbauverss. diente ein durch Blockpolymerisation ohne Verwendung eines Katalysators bei erhöhter Temp. erhaltenes Polystyrol (I), das durch Fällen mit Methanol aus der Lsg. in Methyläthylketon in vier Fraktionen (Ia bis Id) zerlegt wurde. Die $[\eta]$ -Werte (Messung in Bzl.) betragen 8,4 (I), 24,0 (Ia), 16,0 (Ib), 9,1 (Ic) u. 4,1 (Id). Die Verss. wurden in der Weise vorgenommen, daß Proben von 0,1–0,5 g 3–4 Std. lang im Vakuum auf verschied. Temp. (250–340°) erhitzt u. die zeitliche Änderung von $[\eta]$ bei jeder Temp. gemessen wurden. Ferner wurde von Ib u. Ic die Änderung der Verteilungskurve bestimmt. Ergebnisse: In allen Fällen nimmt $[\eta]$ anfangs stark ab u. nähert sich dann einem Grenzwert, der um so früher erreicht wird, je höher die Temperatur. Die kinet. Auswertung der Verss. ergibt, daß der Abbauvorgang nicht den statist. Gesetzen folgt; ferner ist die gefundene Aktivierungsenergie $E = 21,9$ kcal/Mol auffallend klein. Als Ursache für diese Ergebnisse werden folgende Möglichkeiten diskutiert: Hemmung der Rk. durch die Reaktionsprodukte; hiermit ist aber der kleine E-Wert nicht vereinbar. Katalyt. Einfl. des Reaktionsgefäßes aus Pyrexglas; Kontrollverss. zeigen jedoch, daß dieser Effekt vernachlässigbar ist. Auch eine Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Kettenlänge kommt nicht in Betracht. Das Vorliegen eines Gleichgew. zwischen Polymerisation u. Depolymerisation ist ebenfalls auszuschließen. Für eine bevorzugte Spaltung der Ketten an Verzweigungsstellen liegen keine Anhaltspunkte vor. Verss. mit verschied. lang bei 200° entgasten Proben zeigen, daß der Abbau nicht durch im Polymerisat gelöstes O₂ verursacht sein kann. Dagegen lassen sich die Ergebnisse recht gut deuten, wenn angenommen wird, daß die Polymerisation durch den Einbau von O-Atomen schwache Stellen enthalten, an denen der Abbau stattfindet. Lediglich bzgl. der Verteilungskurven bestehen

Diskrepanzen. Der Einfl. von O₂ bei der Polymerisation u. die Elementarreaktionen bei dem therm. Abbau werden kurz diskutiert. (J. Polymer Sci. 3. 850—65. Dez. 1948. Cambridge, Univ., Dep. of Coll. Sci.) FUCHS. 4010

Richard H. Wiley und G. M. Brauer, Refraktometrische Bestimmung der Übergangstemperaturen zweiter Ordnung in Polymeren. 2. Mitt. Einige Acryl-, Vinylhalogenid- und Styrolpolymere. (1. vgl. C. 1949. I. 589.) Vff. bestimmten über einen größeren Temperaturbereich die Abhängigkeit des Brechungsindex (D-Linie) mehrerer Polymerisate. Ober- u. unterhalb des Übergangspunktes 2. Ordnung (T_m) ändern sich die n-Werte linear mit der Temp., doch ist die Steigung der Geraden in beiden Temperaturbereichen verschieden. Durch Extrapolation der Geraden bis zum Schnittpunkt ergibt sich T_m zu (Messungen bei steigender u. fallender Temp., Genauigkeit $\pm 2^\circ$): Polymethylacrylat (I) 0° , Polymethylmethacrylat (II) 72° , Polyäthylmethacrylat (III) 47° , Polypropylmethacrylat (IV) 33° , Polybutylmethacrylat (V) 17° , Polyvinylacetat (VI) 24° , Polyvinylchloracetat (VII) 23° , Mischpolymerisat Vinylchlorid-Acetat 95:5 (VIII) 71° , Mischpolymerisat Vinylchlorid-Acetat 88:12 (IX) 63° , Geon 205 (X, Mischpolymerisat Vinylidenchlorid-Vinylchlorid) 55° , Geon 202 (XI, Mischpolymerisat aus denselben Komponenten wie bei X) 75° , Polystyrol (λ II) 75° u. Mischpolymerisat Styrol-Butadien 85:15 (XIII) 40° . Der Temperaturkoeffizient (in Einheiten von 10^{-3}) von n ($= \Delta n/n$) beträgt unter- bzw. oberhalb T_m : 1.2 bzw. 3.1 (I), 1.1 bzw. 2.1 (II), 1.1 bzw. 2.0 (III), 1.3 bzw. 2.9 (IV), 1.6 bzw. 2.9 (V), 1.0 bzw. 3.1 (VI), 1.1 bzw. 3.0 (VII), 1.0 bzw. 2.6 (VIII), 1.2 bzw. 3.2 (IX), 1.0 bzw. 2.8 (X), 1.0 bzw. 3.0 (XI) u. 1.1 bzw. 3.3 (XIII). In der Umgebung von T_m dauert die Einstellung des Gleichgew. zwischen beiden Formen bis zu mehreren Tagen (Vers. an IV), so daß bei kürzeren Meßzeiten Abweichungen von der Linearität auftreten. Bei Zusatz von 8% Trikresylphosphat zu III fällt T_m auf 38° . Ein noch Bzl. enthaltender III-Film zeigt zwischen 0 u. 75° keinen Übergangspunkt. (J. Polymer Sci. 3. 455—61. Juni 1948. North Carolina, Univ., Venable Chem. Labor.) FUCHS. 4010

Richard H. Wiley und G. M. Brauer, Refraktometrische Bestimmung der Übergangstemperaturen zweiter Ordnung in Polymeren. 3. Mitt. Acrylate und Methacrylate. (2. vgl. vorst. Ref.) Für T_m , $\Delta n/n \cdot 10^{-3}$ unter- u. oberhalb T_m (vgl. l. c.) wurde gefunden: Polyäthylacrylat (I) -23° , 1,2 u. 3,4; Polypropylacrylat -44° , 1,5 u. 3,4; Polybutylacrylat -70° , 1,4 u. 3,3; Polytetradecylacrylat 20° , 3,6 (oberhalb T_m , unterhalb T_m ist die Substanz doppelbrechend); Polycetylacrylat 35° , 2,1 (oberhalb T_m , unterhalb doppelbrechend); Polyoctylmethacrylat u. Polydecylmethacrylat zeigen oberhalb -55° keinen Übergangspunkt; Polytetradecylmethacrylat -9° , 3,2 (oberhalb T_m , unterhalb doppelbrechend). T_m von I-Proben mit verschied. Mol.-Gew. M steigt mit steigendem M an (z. B. beträgt $T_m = -43^\circ$ für $[\eta] = 0,6$, -35° für 0,9, -27° für 5,0 u. -28° für 7,0. Fraktionen von I besitzen einen um ca. 2° höheren T_m -Wert als nichtfraktionierte Prodd. vom gleichen M. Eine einfache Meth. zur Messung von n bei Temp. bis zu -75° wird beschrieben. (J. Polymer Sci. 3. 647—51. Okt. 1948.) FUCHS. 4010

Richard H. Wiley und G. M. Brauer, Refraktometrische Bestimmung der Übergangstemperaturen zweiter Ordnung in Polymeren. 4. Mitt. Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate. (3. vgl. vorst. Ref.) Für T_m , $\Delta n/n \cdot 10^{-3}$ unter- u. oberhalb T_m (vgl. l. c.) verschied. Mischpolymerisate (Handelsprodd.) aus Butadien (I) u. Acrylnitril (II) wurde für den in () genannten Anteil (in Gew.-%) an II im Polymerisat gefunden: -56° , 2,0 u. 3,4 (20,1); -52° , 2,3 u. 3,4 (22,4); -46° , 1,5 u. 3,3 (28,6); -43° , 1,1 u. 3,2 (30,8); -39° , 1,2 u. 3,2 (33,4); -33° , 1,3 u. 3,0 (39,1); -16° , 0,8 u. 2,8 (52,0) (weitere Daten s. Original). Extrapolation auf die reinen Polymerisate aus I bzw. II ergibt die T_m -Werte -80° bzw. 52° . (J. Polymer Sci. 3. 704—07. Okt. 1948.) FUCHS. 4010

C. S. Marvel, Rudolph Deanin, C. J. Claus, Mary B. Wyld und Rachel L. Seitz, Wasserstoffperoxyd als Katalysator für die Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol. Bei der Emulsionspolymerisation von Butadien (75%) u. Styrol (25%) in Ggw. von H₂O₂ (I) wird bei Zusatz von FeSO₄ (II) oder von Fe₃(SO₄)₃ (III) die gleiche Polymerisatmenge erhalten. Diese gleichartige Wrkg. von II u. III erklärt sich dadurch, daß sowohl die Rk. $Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + HO \cdot + OH^-$ stattfindet als auch die Rk. $Fe^{+++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{++} + HOO \cdot + H^+$. Wird gleichzeitig zu der II bzw. III enthaltenden Lsg. noch Na₄P₂O₇ (IV) zugegeben, so wird die Polymerisatmenge doppelt so groß wie bei Fehlen von IV. Zur Aufklärung der hierbei stattfindenden Vorgänge untersuchten Vff. die Zers. von I in einer wss. Seifenlsg. (Best. der restlichen I-Menge nach 4 Std. bei 50°). Ohne II, III u. IV beträgt diese Menge 76%, nach Zusatz von II allein 21%, nach Zusatz von III allein 31%, nach Zusatz von II + IV 4% u. nach Zusatz von III + IV 0° . Ferner wird gezeigt, daß die Polymerisation erst beginnt, wenn sämtliches I verbraucht ist. I kann somit nicht direkt für die Einleitung der Polymerisation verantwortlich gemacht werden. Vff. nehmen vielmehr an, daß aus einer organ. Substanz u. I ein organ. wasserunlösliches Peroxyd entsteht, das dann die Polymerisation einleitet. Da die unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen

Polymerisationsmengen stark abhängig sind von der Natur des Emulgators (z. B. geben Seifenflocken 80% Polymerisat, K-Oleat 67%, Na-Alkansulfonat mit ca. 16 C-Atomen 6%, Kolophoniumseife u. Na-Alkyl-naphthalinsulfonat je 0%), stellt möglicherweise ein Emulgatorperoxyd den eigentlichen Katalysator dar. Unter vergleichbaren Bedingungen beträgt die Polymerisatumsausbeute unter Verwendung von I, III u. IV (Emulsionspolymerisation): 75% Butadien + 25% Styrol 80%, Butadien allein 69%, Styrol allein 95%, Acrylnitril 5%, Vinylacetat 0% u. Methylacrylat 99%. (J. Polymer Sci. 3. 350-53. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., William Albert Noyes Labor.) FUCHS. 4030

W. G. Campbell, E. L. Hirst und J. K. N. Jones, *Das ε-Galaktan des Lärchenholzes (Larix decidua)*. Die Ansicht von WHITE (C. 1945. I. 540.) über das sogenannte ε-Galaktan des Lärchenholzes trifft jedenfalls für das aus europäischem Lärchenholz stammende ε-Galaktan nicht zu. Das nach der Thallomethylat-Meth. methylierte rohe ε-Galaktan ließ sich in 2 Fraktionen zerlegen, von denen die eine nur noch eine Spur von methyliertem Pentosan enthielt. Diese Fraktion gab bei der Hydrolyse 2,3,4,6-Tetramethylgalaktose, 2,3,4-Trimethylgalaktose u. 2,4-Dimethylgalaktose in äquimol. Anteilen. Dem zugrunde liegenden Polysaccharid dürfte also die Konst. I zukommen. — Spaltet man dagegen aus dem rohen ε-Galaktan durch partielle Hydrolyse das ... $\left[\begin{array}{c} 6 \\ 3 \\ 1 \\ \text{Ga} \end{array} \right] \dots$... Araban ab, methyliert das so erhaltene Galaktan u. hydrolysiert es, so erhält man neben den oben angeführten Galaktosemethyläthern noch 2,4,6-Tri-

methylgalaktose, woraus folgt, daß das in dem Arabogalaktan-Anteil enthaltene Galaktan eine andere Konst. als I haben muß. — In der Ultrazentrifuge ließ sich das ε-Galaktan in 2 Fraktionen zerlegen, die die Mol.-Geww. 16 000 u. 100 000 besitzen (MOSIMAN u. SVEDBERG, Kolloid-Z. 100. [1942] 99). — ε-Galaktan, hellgelbes hygroskop. Pulver; $[\alpha]_D^{20} + 20^{\circ}$ (W.); Arabinosegeh. 12,7%, Galaktose 80%, Uronsäuren 2%; Äquivalentgew. 3000 (auf Grund der JZ.-Meth. von BERGMANN u. MACHEMER). (J. chem. Soc. [London] 1948. 774-77. Juni. Buicks, Forest Products Res. Labor., Bristol, Manchester, Univ.) OHLE. 4050

Jean-Jacques Pérez, *Einwirkung von Denaturierungsmitteln der Proteide auf die Doppelbrechung von Serumalbuminkristallen*. Serumalbumin vom Pferd wurde in 0,4 mm langen u. 0,07 mm breiten Kristallen erhalten; sie haben hexagonale Form, sind hemiedrisch-pyramidal u. doppelbrechend. Erwärmt man sie in ihrer Mutterlauge allmählich, dann verschwindet bei 80° in einigen Minuten die Doppelbrechung, ohne daß sich die Form u. das äußere Aussehen der Kristalle ändert. Parallel mit dem Verschwinden der Doppelbrechung geht Denaturierung des Proteins. Im Gegensatz zu den natürlichen Kristallen sind die erwärmten Kristalle in dest. W. unlöslich; sie lösen sich erst in Lsgg. mit pH 9,3. Die gleiche denaturierende Wrkg. wie die Wärme hat die Einw. von Trichloressigsäure oder Sulfosalicylsäure auf die Kristalle in ihrer Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Aus den Beobachtungen wird geschlossen, daß die Doppelbrechung wahrscheinlich von einer Orientierung der Moll. entlang einem kristallinen Gitter abhängt u. daß das Verschwinden der Doppelbrechung wie die gleichzeitige Denaturierung von einer mol. Umordnung herrührt. Wenn gleichzeitig Entwässerung des Proteins eintritt, dann könnte man annehmen, daß die mol. Umordnung zum Auftreten von hydrophoben Gruppen führt, da, wie bekannt ist, die Denaturierung nicht die Anzahl saurer u. bas. hydrophiler polarer Gruppen zu ändern scheint. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß die erhitzten Kristalle gegenüber chem. Einw. widerstandsfähiger sind als die natürlichen Kristalle, dann könnte man den Schluß ziehen, daß die strukturellen Änderungen von dem Auftreten neuer Bindungsformen zwischen den Moll. begleitet sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1755-56. 24/5. 1948.) GOTTFRIED. 4070

O. Kratky, E. Schauenstein und E. Treiber, *Ein Dehnungseffekt bei Myosinfilmen*. (Vorläufige Mitt.) Inhalt ident. mit der C. 1949. II. 37 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 174-76. 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chemie.) HERR. 4070

J. M. Ghuyssen und V. Desreux, *Isolierung reiner Ribonucleinsäure*. Es gelang, aus Bierhefe eine Ribonucleinsäure (A₁) zu isolieren, die eine konstante Löslichkeit in Abhängigkeit von der Menge der anwesenden festen Phase aufweist und die somit homogen ist. A₁ zersetzt sich sehr leicht; dieser Abbau verläuft jedoch kompliziert. Bei tiefer Temp. u. in trockenem Zustand wandelt sich A₁ in eine 2. Verb. mit sehr geringer Löslichkeit um; erst bei weiterem Abbau bilden sich leicht lösl. Prodd. (Säure B von CHANTRENNE). Die Existenz einer weiteren Verb. (A₂), deren Eigg. denen von A₁ ähnlich sind, wird nachgewiesen. Ohne Versuchsteil u. ohne weitere Angaben. (Bull. Soc. chim. belges 57. 419. Sept. 1948. Liège, Univ., Labor. de Chimie-Physique.) K. F. MÜLLER. 4090

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Haralambie Vasiliu, *Über die Eigenschaft des Phosphors, ultraviolette Strahlen im tierischen und pflanzlichen Organismus zu emittieren. Die Lebensstrahlen.* Ausgehend von der spontanen Lichtemission von P hat Vf. in einem Quarzglaskolben P- u. S-Verbb. tropfenweise mit verd. H₂O₂-Lsg. versetzt u. in völliger Dunkelheit eine Photoplatte in der Nähe des Kolbens aufgestellt. In verschied. Fällen wurde die Platte geschwärzt. Der Vers. des Vf., die mitogenet. Strahlung nach GURWITSCH in einen kausalen Zusammenhang mit dieser Emission zu bringen, gelingt nicht. Dazu wurden Verss. mit den Wurzeln von Bohnen, mit Zwiebeln, Spargel u. Wurzelfasern von Tausendschön in analoger Weise durchgeführt. Vf. bringt einige spekulative Erwägungen über die Frage, ob die P- u. S-Strahlung möglicherweise auf dem Umwege über energet. Umsetzungen am Eiweißmol. zur Entstehung der mitogenet. Strahlung beiträgt. (Bull. École polytechn. Jassy 3. 308—16. Jan./Juni 1948. Jassy, École polytechn., Fac. d'Agronomie.) REUSSE. 4102

E. G. Anderson, *Chromosomen-Alterationen und Gen-Mutationen bei Mais als Folge der Strahlungen einer Atombombe.* Vf. berichtet über die Wrkg. der Strahlung der Atombombenexplosion auf Maissaat. Die Strahlungsintensität war dabei nahezu 15000 r. Die Häufigkeit der beobachteten Chromosomen-Alterationen betrug etwa 4,7—6,4%. Mehr als 50% der Keimzellen zeigten Gen-Mutation. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 387—90. Aug. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Techn., Kerekhoff Labor. of Biol.) REUSSE. 4130

Ludwik Monné, *Funktionieren des Cytoplasmas.* Übersicht über Struktur und Funktionieren des Cytoplasmas. (Advances in Enzymol. 8. 1—69. 1948. Stockholm, Univ., Wenner-Grens-Inst.) HESSE. 4150

G. Montalenti und M. de Nicola, *Die Wirkung einiger Zellkerngifte auf die alkalischen Phosphatasen.* Yperit (I) wirkt auf die Mitose wie ein Zellkerngift, ohne indessen die Metaphase zu blockieren. Verss. an ganzen Keimdrüsen oder fixierten Schnitten zeigen, daß die Aktivität der Mono- u. Diphosphatasen im Cytoplasma u. den Zellkernen durch I gehemmt wird, wenig oder gar nicht die der Kernkörperchen. Ähnlich verliefen Verss. mit HgNO₃. Es geht daraus hervor, daß die alkalischen Phosphatasen für die Zellteilung unentbehrlich sind, u. daß die der Zellkernkörperchen anders geartete akt. Gruppen mit geringerer Affinität zu I besitzen. (Experientia [Basel] 4. 314—15. 15/8. 1948. Napoli, Univ., Ist. di Genetica.) LOCH. 4150

F. H. Sobels, *Der Einfluß von Harnstoff auf die Entwicklung von Limnaea stagnalis L. Harnstoff (I) in Konzz. von 0,5; 0,75; 1,0; 2,0% (entsprechend 0,07; 0,10; 0,13; 0,26 mol.) ließ man auf gereinigte Eier der Schnecke Limnaea stagnalis einwirken. 1% wirkt nach 5 Std. hemmend auf die Entwicklung. Längere Einwirkdauer von 0,75- u. 2%ig. Lsgg. hemmt im ungeteilten u. im 4- bzw. 8-Zellenstadium. Langdauernde Einw. hemmt die Zellteilung, ruft Kerndegeneration hervor u. zeitliche Verschiebungen im Teilungsverlauf. I scheint direkt auf den Kernapp. einzuwirken. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 900—09. Sept. 1948. Utrecht, Univ., Dep. of General Zool.) LÜPNITZ. 4150*

L. Foulds, *Die Erzeugung von Mäusetumoren des R 3-Stammes durch 2-Acetylamino-fluoren.* Die cancerogene Wrkg. von 2-Acetylamino-fluoren (I), oral gegeben, erkannte WILSON 1941 bei Ratten, ARMSTRONG 1944 bei Mäusen. Vf. stellt fest, daß bei Inzuchtstämmen die Tumorbldg. bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Genet. bedingte Unterschiede, evtl. auch Sexualhormone, spielen hierbei eine Rolle. Von dem durch 45 Generationen rein gezüchteten R 3-Stamm erhielten je 36 männliche u. weibliche Mäuse 25 Wochen lang I mit der Nahrung, zuerst 0,03%, später 0,05%, dann gewöhnliche Kost. Nach 84 Wochen wurden die überlebenden Tiere getötet. Einige Männchen wurden gleichzeitig mit Testosteron (II), einige Weibchen mit Stilböstrol behandelt. Die induzierten Tumoren traten an Leber, Blase, Brustdrüsen, äußerem Gehörgang u. Darm auf, zeitlich zwischen 11 Wochen (bei Brustdrüsen) u. 60 Wochen (bei Leber) schwanken¹. Blasen-tumoren traten nur bei Männchen auf. II hemmte das Auftreten der Blasen-tumoren (12,5% gegen 73,3% bei der Kontrolle). Eine Beschleunigung der Entw. von Spontan-tumoren konnte bei I nicht nachgewiesen werden. Die Entw. der I-Tumoren liegt in der verschied. Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Stämme. Die selektive Lokalisierung hängt von Species, Stamm u. Geschlecht der Versuchstiere ab. Vf. schließt daraus, daß die Determinationsfaktoren für die Geschwulstentw. auch durch genet. Unterschiede in der Reaktionsweise der verschied. Gewebe auf chem. Mittel bedingt sein können. (Brit. J. Cancer 1. 172. 1947. Klin. Wschr. 26. 410. 1/7. 1948.) FREESE. 4160

W. G. Jaffe, *Der Einfluß des Natriumthiosulfats auf künstlich hervorgerufene Tumoren.* Vf. berichtet, daß sich bei Mäusen, die mit einer 0,4% Na₂S₂O₃ enthaltenden Diät ernährt werden, nach Injektion von Methylcholanthren weniger lokale Tumoren entwickeln als bei

Kontrolltieren. Auch Lungenadenome nach Verabreichung von Urethan treten seltener auf; ebenso werden bei Ratten durch Buttergelb bei gleichzeitigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Gaben weniger Hepatome erzeugt. (Experientia [Basel] 4. 234—36. 15/6. 1948. Caracas, Venezuela, Ministerio de Agricultura y Cria, Dep. de Quimica.) KOTHE. 4160

Paul Heß, *Röntgen- und Radiumbehandlung*. Überblick über den derzeitigen Stand der Röntgen- u. Ra-Therapie. Es werden bes. behandelt die Therapie gutartiger Erkrankungen, bösartiger Carcinome u. Sarkome. (Sonderbände zur Strahlentherapie 24. 1—143. 1948.) REUSSE. 4160

I. G. Williams, *Zur Therapie mit Röntgenstrahlen von 1 Million Volt*. Auf Grund eines umfangreichen Erfahrungsgutes kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß Tumoren, die auf Röntgenstrahlen üblicher Härte nicht reagieren, im allgemeinen auch durch Strahlen von 1 Million Volt nicht geheilt werden. Gelegentliche Ausnahmen bei Carcinomen am Rectum, der Galle oder im Rachen. Ein biol. Unterschied gegenüber den weicheren Röntgenstrahlen existiert daher nicht. In manchen Fällen erweist sich die größere Eindringtiefe der ultraharten Strahlen als vorteilhaft. (Proc. Roy. Soc. Med. 41. 709—18. Okt. 1948.) REUSSE. 4160

H. Gattner, *Erfahrungen über die Urethanbehandlung der myeloischen Leukämie*. Überblick über die Wrkg. von Urethan (I) auf die einzelnen Faktoren des Blutbildes. An Hand von mehreren Krankheitsfällen wird darauf hingewiesen, daß I bei myeloischer Leukämie eine vorübergehende Besserung des Allgemeinbefindens u. eine günstige Wrkg. auf die Leukocytenzahl hervorruft. Nach Absetzen des Medikamentes trat jedoch meist ein rascheres Ansteigen des Leukocytenwertes auf. Abschließend wird die I-Behandlung mit der Röntgenbestrahlung verglichen. (Therap. d. Gegenwart 1948. 169—71. Halle, Univ., Med. Klin.) HORST BAGANZ. 4160

G. Grafe, *Toxische Porphyrinurie nach Urethan- bzw. Colchicinbehandlung*. An vier Patienten mit chron. myeloischer Leukämie wird nach Colchicin bzw. Urethan eine stark vermehrte Porphyrin (I)-Ausscheidung im Harn beobachtet (Werte bis zu 2,8 mg I), bes. bei Fällen, die mit Komplikationen einhergehen. Ein Fall mit lymphat. Leukämie (komplikationslos) läßt keine deutliche Erhöhung der I-Ausscheidung erkennen (0,04 bis 0,14 mg). (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 50—52. 15/1. 1948. Berlin, Charité, I. Med. Univ.-Klinik.) REISS. 4160

Van R. Potter, *Methods in Medical Research*. Chicago: The Year Book Publ. 1948. (XIII + 372 S.) \$ 8,—.

E₂. Enzymologie. Gärung.

M. Safwat Mohamed, *Die Kristallisation von Leberesterase*. Pferdeleber wird zerkleinert, dreimal mit dem 4—5fachen Vol. Aceton (I) behandelt u. auf Filtrierpapier getrocknet. 300 g dieses Materials werden 2 Std. mit 3 Liter 2,5%ig. Na-Acetatlg. extrahiert, dann auf pH 7,2 gebracht u. 5 Min. auf 55° gehalten. Nach rascher Abkühlung wird zentrifugiert u. zweimal die Lsg. mit I versetzt, über Nacht kaltgestellt u. zentrifugiert. Dann wird das Zentrifugat in W. aufgenommen, das pH wieder auf 7,2 eingestellt u. zentrifugiert. Die Fl. wird 2 Min. auf 65° erhitzt u. rasch gekühlt. Durch Zentrifugieren wird ein klarer Extrakt erhalten, der bei 3° in einem I-Wassergemisch dialysiert wird. Die erhaltene Festsubstanz wird mit W. aufgeschlämmt u. zentrifugiert. Der klare Extrakt wird mit festem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bis zur 60%ig. Sättigung versetzt. Nach 10 Std. wird vom Nd. getrennt. In der zum Teil trüben Fl. kristallisiert nach einigen Std. die Esterase aus. Nach der Rekrystallisation resultieren Nadeln (Abb.). 1 ml einer Lsg., enthaltend 0,1 mg N, setzen in $\frac{1}{2}$ Std. aus Buttersäureäthylester eine Säuremenge in Freiheit, die 35 ml n/100 NaOH entspricht. (Acta chem. scand. 2. 90—91. 1948. Stockholm, Stockholms Högskola, Biokemiska Inst.) BECKE. 4210

Simone Bouchilloux, Yves Derrien, Jean Roche und Madeleine Roger, *Ermittlung aktiver Proteinfractionen in Fermentpräparaten mit Hilfe der Löslichkeitskurven. Anwendung bei Phosphatasen*. Durch Ermittlung der Löslichkeitskurven der Proteine in Präpp. von alkal. Darmphosphatase u. saurer Phosphatase aus Pilzen bei niedriger Temp. (—5° bis —10°). In W.-Acetongemisch kann man die fermentaktiven Fraktionen gut lokalisieren u. die Heterogenität der Eiweißkörper bestimmen. Bei Pilzen wird die Proteinfractionierung durch die stärkeren Verunreinigungen der Fermentpräpp. sehr erschwert. Eine vollständige Reinigung der Phosphatasen ist mit der Meth. der fraktionierten Löslichkeit nicht zu erreichen, wahrscheinlich wegen Adsorptionsphänomenen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 417—26. Juli/Aug. 1948. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de Chimie biol.) RUPPERT. 4210

Jonas S. Friedenwald und Bernard Becker, *Die histochemische Lokalisierung von Glucuronidase*. Vff. beschreiben 2 Verff. zu histochem. Lokalisierung von Glucuronidase (I) u. berichten über ihre Resultate an Rattengorganen. Die eine Meth. benutzt als Sub-

strat das Glucuronid eines wasserunlöslichen Azofarbstoffes, das in I-haltigem Gewebe zu einer unlöslichen roten Azoverbindung hydrolysiert wird, bei dem anderen Verfahren wird das Gewebe mit 8-Oxycholinolignucuronid in Gegenwart von Fe(III)-Ionen u. einer mit Ferrioxochinolin gesättigten Lösung bebrütet. Ausführliche Schilderung der Verff. im Original. (*J. cellular comparat. Physiol.* 31. 303—09. Juni 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Wilmer Ophthalmol. Inst.) SCHORMÜLLER. 4210

Sv. Dalgaard-Mikkelsen, S. A. Kvorning und Knud O. Møller, *Eine Hyaluronidase-Einheit*. Vff. schlagen eine auf viscosimetr. Messungen beruhende *Hyaluronidase-Einheit* vor, die folgendermaßen definiert wird: Die Einheit ist diejenige Menge des Enzyms, die bei 37° in 300 Sek. durch ihre Wirkung auf 1 Liter einer Lösung roher gereinigter *Hyaluronsäure* (I) aus der Synovia einer frisch getöteten Katze in einem Spezialviscosimeter mit etwa der doppelten Ausflußzeit von W. die auf I zurückzuführende Zunahme der Ausflußzeit auf die halbe Zeitdauer reduziert. Im Orig. Angaben über die Darstellung eines geeigneten I-Präparates sowie über das benutzte Viscosimeter. (*Nature [London]* 162. 221—22. 7/8. 1948. Kopenhagen, Univ., Dep. of Pharmacol.) SCHORMÜLLER. 4210

Svend Dalgaard-Mikkelsen und Sven Ancher Kvorning, *Viscosimetrische Bestimmung von Hyaluronidase*. Mit einem bes. konstruierten Viscosimeter (Abb.) für 0,5 ml Fl. wird die Aktivität von *Hyaluronidase* (I) aus Stiersperma bei 37° u. pH 6 mit *Hyaluronsäure* (II) als Substrat bestimmt. Das Viscosimeter wird nach 5 Min. mit einer Mischung von 4 Tln. einer II-Lsg. u. 1 Tl. eines I-Präparates beschickt. Durch die depolymerisierende Wirkung des Enzyms wird die Viscosität der Mischung herabgesetzt, so daß die Durchflußzeiten durch die Capillare (0,3—0,4 mm innerer Durchmesser) des Viscosimeters das Maß für die I-Aktivität angeben. Das I-Präparat wird nur so stark gewählt, daß es II nach 10 Min. noch nicht bis zum Endwert depolymerisiert hat. Die Herstellung der II-Lsg. erfolgt aus der frischen Gelenkflüssigkeit des Rindes, die mit der gleichen Menge dest. W. verdünnt u. unter Rühren tropfenweise mit Eisessig versetzt wird. Die am Rührer abgeschiedene II wird mit wenig dest. W. gewaschen u. in m/60 Puffer-Lsg. gelöst. Als internationale I-Einheit wird die Menge Enzym vorgeschlagen, die bei 37° nach einer Einwirkung von 5 Min. auf 1 Liter II-Lsg. (relative Viscosität ca. 2,5), gewonnen aus der Gelenkflüssigkeit des Rindes, die Viscosität der Enzym-substratmischung, gemessen im Spezialviscosimeter, um 50% herabsetzt. Eine kurze Anleitung zur Messung der Aktivität von I aus Menschengewebe ist angefügt. — 3 Kurvenbilder. (*Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn]* 4. 169—85. 1948. Kopenhagen, Univ., Dep. of Pharmacol.) BECKE. 4210

A. Tissières, *Resynthese von Laccase aus deren Protein und Kupfer*. Unter Benutzung des von KUBOWITZ (C. 1939. I. 4777.) an *Polyphenoloxylase* der Kartoffel ausgearbeiteten Verfahren werden Verss. beschrieben, bei denen es gelang, *Laccase* (I) in die beiden Komponenten Cu u. Protein zu zerlegen u. daraus wieder zu resynthesisieren. Die Verss. zeigen klar, daß I ein Cu-Proteinenzym darstellt. (*Nature [London]* 162. 340—41. 28/8. 1948. Cambridge, Univ., Molteno Inst.) SCHORMÜLLER. 4210

Karl-Gustav Paul, *Die Stabilität von Cytochrom c bei extremen pH-Werten*. Es wird die Stabilität von *Cytochrom c* (I) durch Messungen in HCl u. KOH verschied. Konzentrationen bei wechselnden Zeiten bestimmt. Danach ist I vollkommen beständig von pH 1,6—12,3. Die D. der meist zur Konzentrationsbestimmung benutzten α -Absorptionsbande (bestimmt im BECKMAN-Spektrophotometer, Type DU) verläuft parallel zur Aktivität. Eine auf Behandlung mit Säure zurückzuführende Aktivitätsabnahme hatte keine Schwächung der Bande zur Folge, dagegen verliefen bei Alkalibehandlung D. u. Aktivitätsänderungen parallel. In keinem Fall war das Bild des Spektrums verändert. Beobachtungen an einem Homogenat aus Nierenrinde zeigten, daß auf An- oder Abwesenheit von Hämiproteinen in Geweben nicht lediglich aus spektroskop. Befunden geschlossen werden kann. Vff. findet eine gesteigerte Aktivität pro γ I nach dessen Behandlung mit Säure oder Base u. diskutiert kurz diesen Befund. (*Acta chem. scand.* 2. 430—39. 1948. Stockholm, Med. Nobel Inst., Biochem. Dep.) SCHORMÜLLER. 4210

G. Montalenti und M. de Nicola, *Die Verteilung der alkalischen Phosphatasen in Keimdrüsen von isopoden Crustaceen im Hinblick auf den Nucleinsäurencycclus*. Die Verteilung der alkalischen Phosphatasen (I) wurde während der Spermatogenese u. Oogenese bei *Asellus aquaticus Meinertia parallela* u. *Anilocra physodes* mit der Technik von GOMORI verfolgt. Sie sind diffus u. homogen im Cytoplasma, gekörnt im Nucleo u. kompakt in den Nucleolen verteilt. In den Ovarien sind sie reichlicher vorhanden als in den Testes. Während der Spermatogenese ist eine Abnahme zu verzeichnen, in den Spermatozoen sind sie wieder aktiv. Die Aktivierung geht mit der Chromatinbildung parallel. Auch bei der Oogenese werden analoge Schwankungen der Aktivität beobachtet. Der Gehalt an *Diphosphatasen* ist bedeutend geringer. (*Experientia [Basel]* 4. 315—17. 15/8. 1948. Napoli, Univ., Ist. di Genetica.) LOCH. 4230

F. Koller, H. Rosenmund und A. Zuppinger, *Über die klinische Auswertung der alkalischen Serumphosphatase*. Unters. über *alkal. Serumphosphatase (Phosphomonoesterase)* (I), die in 1400 Fällen nach BODANSKY bestimmt wurde. Eine I-Steigerung ergab sich vor allem bei Knochen- u. Leberaffektionen. Abnorm niedrige Werte wurden beobachtet bei Carcinomkachexie (sofern Leber- oder Skelettmastasen fehlten), bei Hyperfunktion endokriner Drüsen, bei Anorexia nervosa u. bei Gastroenteriten mit Einschluß des Ulcus ventriculi. (Helv. med. Acta 15. 356—70. Nov. 1948. Zürich, Univ.-Röntgeninst. u. Med. Klinik.)
SCHORMÜLLER. 4230

R. E. Davies und J. Edelman, *Über die Wirkung von Carbonanhydrase in der Magenschleimhaut*. Vff. stellten Vers. mit säuresezernierender Frosch- u. Krötenmucosa an. Bei Zugabe von Stoffen, welche auf *Carboanhydrase* (I) hemmende Wrkg. zeigen, wie p-Toluolsulfonamid in Konz. 1.7×10^{-2} mol. beobachteten sie komplette Hemmung der Säuresekretion, bei 10^{-2} mol. war der Q_{HCl} erniedrigt, die Säuresekretion hielt aber noch an, während bei niedrigeren Konz. Hemmung der Atmung oder der Sekretion nicht mehr feststellbar war. Bei Konz. 1.7×10^{-2} mol. war während der ersten halben Std. Q_{HCl} leicht erniedrigt, vollständige Hemmung trat in der zweiten halben Std. u. später auf. Ein Anstieg von $Q(O_2/CO_2)$ wurde beobachtet. Ähnliche Wrkg. mit 10^{-2} mol. p-Sulfonamidbenzoesäure u. 10^{-3} mol. Prontosil solubile. I soll die Anhäufung von Alkali in den säurebildenden Belegzellen (oxyntic cells) verhindern. Vollkommene Hemmung des Enzyms würde zu Störungen in den Belegzellen führen. In Schleimhautextrakten nach KREBS u. ROUGHTON (Biochem. J. 43. [1948.] 550) wurde keine I-Wrkg. gefunden, das extrahierte Enzym war zu 99% gehemmt. Vff. glauben, daß ihre Experimente die Theorie unterstützen, nach welcher I eine Rolle bei der Säureblgd. in den Belegzellen der Magenschleimhaut spielt. (Biochem. J. 43. LVII. 1948. Sheffield, Univ., Unit for Res. in Cell Metabolism., Dep. of Biochemistry.)
WOLFGANG ALBRECHT. 4230

E. M. Mrak und H. J. Phaff, *Hefen*. Übersichtsbericht (bis Januar 1948). Phylogenie, haploide u. diploide Phasen, Genetik, Untersuchungsmethoden (Isolierung, Gärungen, Auxanogramme, Carotinoide, synthet. Nährmedien, Gelatineverflüssigung), Taxonomie, Ökologie. — 234 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 1—46. 1948. Berkeley, Univ. of Calif., Div. of Food Technol.)
K. MAIER. 4270

A. Hérisset, *Der Einfluß einiger Carotinoide auf den Glucoseabbau von Backhefe*. Zu Backhefe in Glucosesubstrat wurde an Kaolin adsorbiertes *Carotin* (I) zugesetzt. In gleicher Zeit war der Glucoseverbrauch höher als bei Proben ohne I. Jedoch war die Produktion von A. höher bei I-Zusatz als in den Kontrollen. Aus den quantitativen Bestimmungen ergibt sich eine Blockierung der Atmung zu 75%. Weiter konnte durch manometr. Verfolgung des Gasdruckverlaufes erkannt werden, daß unter anaeroben Bedingungen die Respiration durch I fast vollständig gehemmt u. die alkohol. Gärung beschleunigt wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 642—47. Sept./Okt. 1948.)
LOCH. 4270

Heikki Suomalainen, *Über die Anpassung der Bäckerhefe an Galaktose*. Mit Einsporenkulturen von Bäckerhefe durchgeführte Vers. weisen darauf hin, daß die untersuchten homozygot. Bäckerhefestämme durch Anpassung imstande waren, Galaktose zu vergären. Diese Erscheinung hat nichts mit einer genotyp. Variation zu tun. (Arch. Mikrobiol. 14. 154—55. 1948. Helsinki, Alkoholunters.-Labor., Biochem. Abt.)
HARTIG. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Stewart A. Koser, *Wuchsfaktoren für Mikroorganismen*. Übersichtsbericht. Bedarf verschied. Bakterien u. Pilze (*Bacillus*, *Clostridium*, *Brucella*, *Cocci*, Milchsäurebakterien, phytopathogene Bakterien, photosynthet. Bakterien, Schimmelpilze, Hefen) an Wachstoffs-faktoren (I) (Biotin, Nicotinsäure, Pteroylglutaminsäure, p-Aminobenzoesäure, Vitamin B₆-Gruppe, Porphyrine, Fettsäuren), Veränderung des Vitaminbedarfs bei biochem. Mutanten, Vitaminsynth. u. -geb. der Zellen, Wrkg. massiver Vitamindosen, I-Abbau. — 109 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 121—42. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Bacteriology and Parasitol.)
K. MAIER. 4310

Robert John Evans, *Der Bedarf einiger Milchsäure bildenden Bakterien an schwefelhaltigen Aminosäuren*. *Lactobacillus arabinosus* (I), *Streptococcus faecalis* R (II), *Lactobacillus fermenti* (III), *Lactobacillus casei* (IV) u. *Leuconostoc mesenteroides* (V) benötigen *Methionin* (VI) zum n. Wachstum. *Homocystin* (VII) kann für I u. IV, aber nicht für II, III u. V *Methionin* ersetzen. VII + Cholin ersetzen VI beim Wachstum von IV, aber hierbei ist mehr VII als VI erforderlich. I, IV, V erfordern Cystin, während III u. II es nicht benötigen. VII hemmt das Wachstum von III bei Zusatz zu einem vollständigen Nährboden. (Arch. Biochemistry 16. 357—60. März 1948. Washington, Pullman, Washington Agric. Stat., Div. of Chemistry.)
CARLS. 4310

Sofia Simmonds und Joseph S. Fruton, *Die Ausnutzung von Prolinderivaten durch Stammmutanten von Escherichia Coli*. Eine Stammmutante (I) von Escherichia Coli, die Prolin (II) benötigt, nutzt Prolinpeptide besser aus als II. Eine andere Mutante (III) von Escherichia Coli, die II oder Glutaminsäure (IV) erfordert, in der Ggw. von II rascher wächst als in Ggw. von IV, verwertet II-Peptide schlechter als IV-Peptide, u. II u. IV sind als Wachstumsfaktoren für III wirksamer als die Peptide. I ist das erste Beispiel für einen biochem. mutanten Stamm von Escherichia Coli, der in Ggw. von Peptiden besser wächst als in Ggw. der wirksamen freien Aminosäuren. (J. biol. Chemistry 174. 705—15. Juni 1948. New Haven, Yale-Univ., Dep. of Bot. and Microbiol. and of Physiol. Chemistry.)

CARLS. 4310

Sofia Simmonds, *Die Ausnutzung von schwefelhaltigen Aminosäuren durch Stammmutanten von Escherichia Coli*. Vf. fand, daß die von TATUM 1945 beschriebene methioninfreie Mutante von Escherichia Coli in Ggw. von *l*- u. *d*-Methionin, *d,l*-Homocystin (I), *d,l*-Homocystin (II), *l*-Cystathionin (III) u. *d*-Allocystathionin wachsen. (Cystathionine vgl. ANSLOW, SIMMONDS u. DU VIGNEAUD, J. biol. Chemistry 166. [1946.] 35.) Die cystinfreie Mutante von Escherichia Coli (TATUM 1945) wächst nur in Ggw. von *l*-Cystin, *l*-Methionin, I, II, während III nur eine geringe Wrkg. hat. (J. biol. Chemistry 174. 717—22. Juni 1948.)

CARLS. 4310

I. C. Gunsalus, *Der Stoffwechsel der Bakterien*. Übersichtsbericht (No. 1946 bis Dez. 1947). Oxydation, Gärung, bakterielle Enzyme, Assimilation, Synth. u. Abbau der Aminosäuren, Funktion der essentiellen Metabolite. — 177 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 71—100. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Coll. of Agric., Labor. of Bacteriol.)

K. MAIER. 4320

H. Bömeke, *Über die Ernährungs- und Wachstumsfaktoren der Nitrifikationsbakterien*. Die Vorstellung des Vf., daß bei den autotrophen Nitrifikationsbakterien ein dissimilator. Stoffwechsel vorliegt, wird experimentell bestätigt. Die Lebensbedingungen zweier Nitrit- u. eines Nitratbildners (*Nitrosomonas*- bzw. *Nitrobacter*-Stämme) wurden untersucht, wobei der relativ hohe Bedarf an Mg- u. PO₄-Ionen für die Nitrifikation auffiel. Die Maximaldosen oxydierbarer N-Verbb. betragen ca. 8 g (NH₄)₂SO₄/Liter bzw. 8 g NaNO₃/Liter. Durch Kolloide wird die Nitrifikation verzögert, desgl. durch höhere Konz. der N-Verbb. Als Indicator zur Anzeige des Beginns der Nitrifikation bewährte sich Neutralrot. Die untersuchten Nitrifikanten-Stämme waren nach 6jährigem Hungern in staubtrockenen Boden bzw. 3jährigem Hungern in ausnitrifizierter Kulturlsg. noch nicht abgestorben. (Arch. Mikrobiol. 14. 63—98. 1948. Münster. Univ., Botan. Inst.)

HARTIG. 4320

Werner Sagebiel, *Untersuchungen über den Dextrosestoffwechsel der Diphtheriebakterien*. Die Dextrosespaltung wird als eine die Diphtheriebakterien nicht charakterisierende Leistung dargestellt. Der Dextroseabbau ist nur über den Umweg der Proteinspaltung möglich. Die Anwesenheit von Cystin ist dabei notwendig, um eine Abspaltung u. Aktivierung der an Proteine gebundenen, weitgehend thermostabilen, glykolyt. Enzyme herbeizuführen. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 410—22. 1948. Gelsenkirchen, Hyg. Inst. des Ruhrgebietes.)

LOCH. 4320

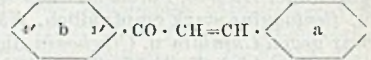
A. Krámlí und J. Horváth, *Mikrobiologische Oxydation von Sterinen*. *Proactinomyces roseus* oxydiert bei 34° in einem synthet. Nährmedium, das 0,2% Pyridin (I) zur Unterdrückung bakterieller Verunreinigungen enthält u. unter Belüftung zugesetztes Cholesterin, das als C-Quelle dient, vorwiegend zu 7-Oxycholesterin u. 4,5-Cholestenon, welche durch PAe.-Extraktion u. Adsorption an Al₂O₃ isoliert werden. *P. roseus* baut gleichzeitig I ab. (Nature [London] 162. 619. 16/10. 1948. Tihany, Ungar. Biol. Forschungskinst.)

K. MAIER. 4320

Ernst Schraufstätter und Sigismund Deutsch, *Über Chalkone*. 2. Mitt. *Die bakteriostatische Wirkung natürlicher und synthetischer Chalkone*. (1. vgl. C. 1948. E. 570; 3. vgl. C. 1948. E. 900.) Angereicht durch die bekannte bakteriostat. Wrkg. gewisser ungesätt. Verb. (Parasorbinsäure, Penicillinsäure, Patulin, Anemonin, Pinosylvan) u. der in der Volkshelkunde üblichen Verwendung von chalkon-, flavanon-, flavon- u. flavonolhaltigen Pflanzen als Mittel bei Hautleiden u. infizierten Wunden wurden einige substituierte Chalkone u. 2 Flavانونe auf ihre Fähigkeit, das Wachstum von Staphylococcus aureus zu hemmen, geprüft. Während die meisten der untersuchten Chalkone bis zu hohen Verdünnungen hierbei wirksam waren, zeigte gegenüber Salmonella paratyphi nur 2,2'-Dioxy-3,5,5'-tribromchalkon (I) eine gewisse Wirkung. Die Prüfung an Staph. aur. ergab eine Hemmung des Bakterienwachstums 1. mit hochwirksamen Verb. bei Verdünnungen von 1: 640000 mit I u. 2,2'-Dioxy-5-brom-5'.6'-benzochalkon (II), 1: 480000 mit 2,2'-Dioxy-5,5'-dibromchalkon, 1: 320000 mit 2,2'-Dioxy-5-bromchalkon, 2,2'-Dioxy-3,5-dibromchalkon u. 2,2'-Dioxy-5-brom-3'.4'-benzochalkon; 2. mit mittelwirksamen Verb. bei Verdünnungen von 1: 160000 mit 2,2'-Dioxy-5-chlorchalkon, 2,2'-Dioxy-3,5-Dichlorchalkon, 2-Oxy-5-brom-

chalkon, 4,2'-Dioxy-3,5,5'-tribromchalkon u. 2,2'-Dioxy-5,5'-dibrom-3',4'-benzochalkon, von 1:120000 mit 4,2'-Dioxy-5,5'-dibromchalkon, 2,4'-Dioxy-5-bromchalkon u. 2,4'-Dioxy-3,5-dibromchalkon; von 1:80000 mit 2,2'-Dioxy-5'-bromchalkon, 2,2'-Dioxy-5-nitrochalkon, 2,4'-Dioxy-5-brom-5'-nitrochalkon, 4,2'-Dioxy-5-bromchalkon, 4,2'-Dioxy-3,5-dibromchalkon u. 2,4'-Dioxy-5,5'-dibrom-2',3'-benzochalkon, von 1:60000 mit 2,2'-Dioxychalkon u. 2-Oxychalkon, von 1:40000 mit Chalkon u. 2,2'-Dioxy-3',4'-benzochalkon; 3. mit wenig wirksamen Verbb. bei Verdünnungen von 1:30000 mit 2,2',3',4'-Tetraoxy-5-bromchalkon, von 1:20000 mit 3,4,2',3',4'-Pentaoxychalkon, 4,2'-Dioxychalkon, 4,2'-Dioxy-5'-bromchalkon, 3,2'-Dioxychalkon, 3,2'-Dioxy-5-bromchalkon u. 2,2'-Dioxy-5'-brom-3',4'-benzochalkon, von 1:15000 mit 4,4'-Dioxychalkon, von 1:10000 mit 3,4,2',4'-Tetraoxychalkon, 2'-Oxy-5-bromchalkon, 2'-Oxy-5,5'-dibromchalkon, 2'-Oxy-5'-bromchalkon u. 2'-Oxychalkon (III). Keine Wrkg. wurde erzielt mit 4-Nitro-2'-oxy-5'-bromchalkon, 4-Nitro-4'-bromchalkon, 2'-Oxy-5'-brom-3',4'-benzochalkon, 2'-Oxy-3',4'-benzochalkon, 1-[2'-Oxybenzoyl]-2-[furyl-(2)]-äthylen, 1-[2'-Oxy-5-brombenzoyl]-2-[furyl-(2)]-äthylen u. 1-Benzoyl-4-phenylbutadien-(1,3). Hohe Wirksamkeit (1:320000) dagegen besaßen 8-Oxychinolin u. 2,2'-Dioxy-5,5'-dibrombenzil, während 2,2'-Dioxybenzil nur geringe Wirksamkeit (1:20000) entfaltete. Es wurden ferner vergleichsweise sämtliche als Ausgangsmaterialien verwendeten Aldehyde u. Acetophenone auf ihre bakteriostat. Wirksamkeit geprüft, und zwar die folgenden Aldehyde: Salicylaldehyd, 5-Nitro-, 5-Chlor-, 3,5-Dichlor-, 5-Brom- u. 3,5-Dibromsalicylaldehyd, Benzaldehyd, 4-Nitro-, 5-Brom-, 4-Oxy-, 3-Oxy-, 3,4-Dioxy-, 4-Oxy-3-brom- u. 4-Oxy-3,5-dibrombenzaldehyd, Furfural u. Zimtaldehyd, sowie die folgenden Acetophenone: Acetophenon, 2-Oxy-, 4-Oxy-, 2,4-Dioxy-, 2,3,4-Trioxy-, 2-Oxy-5-brom- u. 4-Oxy-5-nitroacetophenon, ferner 2-Oxy-, 4-Oxy- u. 4-Oxy-3-brom-1-acetonaphthon, 1-Oxy- u. 1-Oxy-4-brom-2-acetonaphthon. Aus den Versuchsdaten ergab sich, daß Abkömmlinge des Benzaldehyds den analog konstituierten Acetophenonderivv. um das Mehrfache in der hemmenden Wrkg. überlegen sind. Auch bei den Chalkonen zeigte sich eine Substitution in dem vom Aldehyd stammenden Benzolkern (a) wirksamer als in dem vom Acetophenon stammenden Kern (b). In den meisten Fällen fand sich eine weitgehende Parallelität der Wirksamkeit zwischen Aldehyd u. dem daraus hergestellten Chalkon, wenn auch im einzelnen starke Abweichungen vorkamen. — Wie am Flavanon (1:10000) u. 2'-Oxy-5'-brom-5,6-benzoflavanon (1:640000) gezeigt wurde, tritt beim Übergang der Chalkone (Verb. III bzw. II) zu ihren cyclisierten Analogon keine Änderung der Wirksamkeit ein. — Durch Zusatz von Serum zu den zu prüfenden Kulturen wird die hemmende Wrkg. der organ. Substanzen weitgehend wieder aufgehoben. Dies beruht jedoch nicht auf einem antagonist. Einfl. des im Serum enthaltenen Cysteins. — Der Wirkungsmechanismus der Chalkone u. Flavanone wird kurz diskutiert. (Z. Naturforsch. 3b. 163—71. Juni 1948. Erlangen, Labor. Dr. R. Pfleger.) NÄTZIGER. 4330

L. W. Sattler und H. Weisz, *Untersuchungen über Mikroben- und Keimungshemmstoffe aus Gerste und Grünmalz*. Übersicht über Hemmstoffe u. die Methodik der Best. der Mikrobenwirkstoffe (44 Literaturangaben). — In eigenen Verss. wurde eine Braugerste mit 98 (%) Keimungsenergie, 99,5 Keimfähigkeit, 14,6 Feuchtigkeit, 1,64 N, 2,02 Asche zur Herst. von 3 Grünmalzen [I (nur Wurzelkeime) 12,8 (% W.), II u. Grünmalz 13,2, III (7 Tage gekeimt, ausgewachsenes Malz) 15,7] verwendet, deren Hemmwrgk. bestimmt wurde. Die Extrakte wurden unter Vermeidung von Wärme u. organ. Lösungsmitteln hergestellt u. mit *Torulopsis utilis* (Henneberg) Lodder, *Penicillium janthinellum* Biourge, *Staphylococcus aureus*, *Bac. subtilis* Cohn, *Bact. coli*, *Bact. mesentericum* (alle als Streichkulturen gezogen) als Testorganismen geprüft (12 Abb. u. 40 Tabellen). Ergebnisse: Gersten- u. Grünmalz-Kaltwasserauszüge enthalten mindestens 2, wahrscheinlich aber mehrere Stoffe, die die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen hemmen; die Zellen werden in ihrer Vermehrung u. ihrem Aufbau schwer geschädigt. Das Filtrat über Al_2O_3 hindert aber nur die Vermehrungsfähigkeit der Zellen, während ihre Entw. anatom. vollkommen n. vor sich geht. Der morpholog. Degenerationsstoff (B) bleibt also auf Al_2O_3 adsorbiert, während der Vermehrungshemmstoff (A) chlierbar ist. Silicagel adsorbiert keinen der Stoffe. — Bei der Hemmung der *Torulopsis utilis* sind die Auszüge aus Gerste am wirksamsten, aus II am unwirksamsten. — Durch Erhitzen des Rohextraktes wird nur B zerstört; das gleiche gilt für das Gerstenweichwasser u. für I, II u. III. Die Wuchsstoffe (C) sind durch Hitze nicht zerstörbar. Durch lstd. Erhitzen auf 127,5° bei 1,5 atü wird auch A vernichtet, die C bleiben auch bei diesen Temp. u. Drucken unversehrt. — Die Hemmstoffe sind nahe dem Neutralpunkt am wirksamsten, ihre Wrkg. nimmt nach der sauren u. bas. Seite ab (Parabelfunktion). B ist gegen Säure empfindlicher als A, die C scheinen nicht beeinflusst zu werden. — Eiweißfällungsverss. mit $(NH_4)_2SO_4$ u. Tannin zeigen die Wahrscheinlichkeit der Ggw. eines dritten Hemmstoffes; B wurde völlig ausgefällt u. wahrscheinlich einer von zwei Stoffen des Typs A, der zweite findet sich mit den C im



Gleichgewicht; er kann mit Tannin ausgefällt werden. Einen weiteren Beweis bringt die Extraktion mit Ae. u. Chlf.: Während mittels Ae. die Hemmstoffe nicht extrahierbar sind, geht mit Chlf. einer des Typs A über, der zweite u. B bleiben im Rückstand. — O₂ zerstört die Hemmstoffe. — Mit Phosphatpuffer ist vor allem B (bes. bei pH 6,6) eluierbar. — Es wird bewiesen, daß die erwähnten Erscheinungen nicht der Mikrobenflora der Gerstenoberfläche zuzuschreiben sind. — Beschreibung der Ergebnisse mit den anderen erwähnten Bakterien. — In Analogie zu den Testen mit *Torulopsis utilis* wurden Blastokolinverss. mit Gerstenkörnern ausgeführt. Gerstenrohextrakt hemmt die Keimung der Gerste sehr stark; nach Adsorption an Al₂O₃ oder nach einmaligem kurzem Aufkochen hat der Extrakt aber fast die gesamte Blastokolinwrkg. verloren. — Gerstenweichwasser zeigt keine wesentliche Hemmwirkung. — I-Extrakt ist ebenso keimungshindernd wie der Rohextrakt; II-Extrakt hindert die Keimung bedeutend weniger; Adsorption an Al₂O₃ ist fast wirkungslos. III-Extrakt hemmt die Keimung so stark, daß sie auch nach 6 Tagen noch nicht zu beobachten ist; Adsorption an Al₂O₃ oder SiO₂, bes. aber Aufkochen vernichtet diese Hemmwirkung. — Die von der Gerste beim Keimen abgeschiedenen Stoffe hemmen die Keimung. — Auch hier sind die erwähnten Hemmwirkgg. auf Inhaltsstoffe der Gerste, nicht aber auf Oberflächenorganismen zurückzuführen. — Labfällung bleibt auf die Hemmwirkg. ohne Einfl., Acetonfällung zerstört sie jedoch. Ae.- u. Chlf.-Extrakte besitzen keine Blastokolinwirkung. — Nach 1std. Oxydation des Gerstenextraktes mit H₂O₂ tritt keine Hemmung, nach 2- oder 3std. Einw. jedoch eine geringe Hemmung ein, umgekehrt wie bei *Torulopsis utilis*. — Extrakte haben auch auf die gleiche Gerste, aus der sie hergestellt wurden, hemmenden Einfluß. — Die Hemmstoffe wirken auf Gerste noch in einer Verdünnung 1:1,3·10⁵. Sie besitzen entweder Globulinatur oder sind an ein solches wirkungsbedingt gebunden. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 10–14. Jan./Febr. 38–57. März/April. 1948. Wien, TH. Inst. für Biochemie u. Mikrobiol.) ROTTER. 4330

A. Th. Knoppers, *Erworbene Chininresistenz bei Plasmodium gallinaceum*. Größtenteils ident. mit der C. 1948. II. 103. referierten Arbeit. Der Chinin-resistente Stamm war gegenüber *Atebrin*, *Paludrin*, *Chloroquine* u. *Sulfamerazin* n. empfindlich, gegen *Pamaquine* u. *Pentaquine* stark empfindlich. Während gegen *Cinchonidin* ebenfalls Resistenz bestand, war gegen *Chinidin* u. *Cinchonin* diese vermindert. (Acta brevia neerl. Physiол., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 34. 1948.) K. MAIER. 4330

E₁. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

L. H. Pulkki und K. Puutula, *Die Verteilung von Nicotinsäure im Korn von Weizen, Roggen, Gerste und Hafer*. Mit einer Spezialmaschine wurden von den zu untersuchenden Getreideproben einzelne Schichten abgetragen (abgeschuert) u. in einzelnen Fraktionen auf ihren *Nicotinsäure*(I)-Geh. untersucht. Daraus konnte die I des verbleibenden Kerns berechnet werden, dessen Rohfasergeh. ebenfalls bestimmt wurde, der als Anhaltspunkt für die Verdaulichkeit dienen soll. Der Gesamtnicotinsäureamidgeh. für das ganze Korn betrug bei den untersuchten Getreideproben für Weizen 61 (γ/g), Roggen 7,8, Gerste 66 und Hafer (enthülst) 6,6. Weizen u. Gerste enthalten in den Randschichten weniger Vitamin als der Durchschnitt des ganzen Korns. Bei Roggen u. Hafer ist in geringerem Ausmaß das Umgekehrte der Fall, beide sind aber schlechte Quellen für I. In einer Tabelle sind für jede Fraktion der vier Getreidearten I-Geh. u. Rohfasergeh. einander gegenüber gestellt. — 11 Literaturangaben. (Act. chem. scand. 2. 461–66. 1948. Helsinki, OTKFlour Mills.) LOCH. 4425

A. Seybold und H. Mehner, *Über den Gehalt von Vitamin C in Pflanzen*. Unter Verwendung der von TILLMANS geschaffenen, von A. EMMERIE u. M. VAN EEKELER erweiterten Best. von Vitamin C u. Dehydroascorbinsäure sind in 51 Tabellen Analyseergebnisse von verschiedenen Pflanzenteilen fast aller Familien zusammengetragen. Sie geben eine gute Gegenüberstellung u. ernüchlichen einwandfreie Vergleichswerte. Die Best. von Vitamin C durch den Tiervers. wurde aufgegeben, da durch die Stoffwechselprodd. Verluste entstehen u. keine stabileren Werte erzielt werden. Rosaceen u. Cruciferen neigen zur stärksten Vitamin C-Bildung. (S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1948. 217–346. Heidelberg, Akademie d. Wissenschaften.) GLIMM. 4425

H. L. Pearse, *Wuchsstoffe und ihre praktische Bedeutung im Gartenbau*. Eine sehr vollständige Zusammenstellung u. Besprechung aller Literatur (1471 Zitate!) über das Gebiet der Wuchsstoffe. Behandelt werden: Verwendung bei der vegetativen Vermehrung, Behandlung von Samen, Keimlingen u. wachsenden Pflanzen, Auslösung der Fruchtblgd. ohne Befruchtung, Verwendung zur Unkrautbekämpfung, Einfl. auf Knospentreiben u. dessen Hemmung, Öffnen der Blüten, Pfropfen, Wundheilung, Verhinderung des Abfallens von Früchten. Abschluß bildet eine Tabelle (80 Seiten), in der alle Pflanzen angeführt sind, mit denen Wuchsstoffverss. ausgeführt worden sind. (Commonwealth Bur. Horticult. Plantat. Crops, techn. Commun. Nr. 20. 3–233. Dez. 1948.) MOEWUS. 4485

Maximilian Steiner, *Ein Beitrag zur Konstitutionsspezifität der Heteroauxinwirkung*. Folgende Verb. erwiesen sich im Wuchsstofftest mit Koleoptilyndern als wirksam: *Indol-3- α -methyllessigsäure*, *N-Acetylintol-3-acetonitril*, *Phenyllessigsäure*, *Benzylcyanid*, *o-Aminophenyllessigsäure*. Unwirksam waren: *Indol-3-essigsäurediäthylamid*, *Indol-3-aceton (I)*, *Indolmethylketon*, *Indol-3-carbonsäurediäthylamid*, *Thionaphthen-2-essigsäure*, *Thionaphthen-2-essigsäurediäthylamid*, *Phenylacetol (II)*, *Chinolol-2-carbonsäure*. Wenn auch die aktivierte Methylengruppe in der Seitenkette des Heteroauxins als notwendige Bedingung für die Wuchsstoffwrkg. anzusehen ist, so gilt dies nicht immer (I, II). Als weitere konstitutionelle Voraussetzung muß ein ringförmiger Kern u. zumindest eine Doppelbindung in Nachbarschaft der Seitenkette vorhanden sein. (*Planta* 36. 131—53. 1948. Göttingen, Univ., Botan. Anstalt.) MOEWUS. 4485

M. Bein und W. H. Schopfer, *Über die Wirkung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure auf das Wachstum der Wurzeln von Zea mays und von Pisum, die in vitro kultiviert sind*. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) hemmt das Wachstum von Maiswurzeln bis zu einer Konz. von 10^{-7} mol. Dann folgt eine Wachstumsförderung bis 10^{-12} mol. Die Wirkungskurve ähnelt derjenigen von β -Indolyllessigsäure. Das Wachstum der Erbsenwurzeln ist noch bei 10^{-10} mol. I gehemmt. (*Experientia* [Basel] 4. 222—23. 15/6. 1948. Bern, Univ., Botan. Inst. u. Botan. Garten.) MOEWUS. 4486

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

H. C. Beyerman, *Über die in der Natur vorkommenden Äther des Glycerins*. Übersicht über die in Selachierleber entdeckten u. später vor allem im Fett der Säugetiere gefundenen Monoäther des Glycerins mit Alkoholen von 16 u. 18 C-Atomen (Chimyl-, Selächyl- u. Batylalkohol). Die Arbeiten über die Strukturauflklärung u. die Synth. dieser Verb. werden näher behandelt u. die Bedeutung der Glycerinäther für den Stoffwechsel u. ihr Zusammenhang mit Acetalphosphatiden diskutiert. (*Chem. Weekbl.* 44. 588—90. 16/10. 1948.) NAFZIGER. 4520

R. H. Hackman, M. G. M. Pryor und A. R. Todd, *Das Vorkommen phenolischer Substanzen in Arthropoden*. In den Insektenarten *Locusta migratoria L.*, *Rhizopertha dominica F.*, *Sitophilus grandis L.*, *Sitophilus oryzae L.*, *Tribolium confusum J. du Val.* u. *Tribolium ferrugineum F.* ist 3,4-Dioxyphenyllessigsäure u. in den beiden *Tribolium*arten außerdem 3,4-Dioxybenzoesäure enthalten. Diese phenolisch. Säuren scheinen eine Rolle bei der Erhärtung der Insektenpanzer zu spielen. Aus wss. H_2SO_4 , die zum Töten u. Konservieren der Tiere benutzt worden ist, läßt sich im Falle der beiden *Tribolium*arten im Gegensatz zu den anderen *Äthylhydrochinon* isolieren. Auch *Toluhydrochinon* kann darin nachgewiesen werden. (*Biochem. J.* 43. 474—77. 1948. Cambridge, Univ.) KOCH. 4520

Håkan Winberg und Karl Johan Öbrink, *Zur Chemie des Enterogastrons*. Vff. haben experimentell nachgewiesen, daß *Enterogastron (I)*, welches die durch *Histamin (II)* angeregte Säuresekretion des Magens hemmt, weder durch Pepsin (Magensaft des Hundes) noch durch Trypsin (krist. *Disco*) angegriffen wird u. demnach kein Protein sein kann. Der trypt. Abbau der Begleitstoffe führt nicht zu ihrer vollständigen Hydrolyse. Die ungespaltenen Peptide scheinen ein niedriges Mol.-Gew. zu haben. (*Acta chem. scand.* 2. 49—52. 1948. Södertälje, Schweden, A. B. Astra; Upsala, Univ., Inst. of Physiol.) CARLS. 4555

R. Courrier, A. Horeau und J. Jacques, *Der Einfluß der Versuchsobjekte beim Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Östrogene*. Es wird die Wrkg. zweier künstlicher Östrogene [*Bisdehydrodiösynolsäure (I)* u. *Dimethyläthylallensäure (II)*] mit der des natürlichen verglichen. Als Versuchstiere dienten: Kastrierte weibliche Ratten u. kastrierte weibliche Hasen. I u. II, subcutan injiziert, üben auf die Vagina der Ratte eine größere Wrkg. aus als das Östradiol. Dagegen ist ihre Wrkg. auf die Mucosa des Uterus beim Hasen schwächer als die des natürlichen Hormons. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 142. 146—47. Febr. 1948. Coll. de France.) BRAUKMANN. 4559

Michel Albeaux-Fernet, *Die synthetischen Östrogene in der Genitaltherapie*. Übersicht. (*Semaine Hopitiaux Paris* 24. 1170—77. 10/5. 1948. Paris, Hôpital Laennec.)

Karl Krogner, *Hemmung der Ovarialfunktion durch Zufuhr von Follikelhormon*. An Hand der rektal gemessenen Morgentemp. von Frauen läßt sich der Verlauf des ovariellen Cyclus verfolgen u. danach der Einfl. von künstlich zugeführtem Follikelhormon auf den Cyclus prüfen. Beschreibung von 2 Fällen, die *Progynon (I)* erhielten, täglich 1000 E. (I) (5 Dragees 7 Tage lang). Mit Beginn der Menstruation nochmals 13 Tage lang täglich 5000 E. I. 1. Fall: durchschnittliche Cyclusdauer eines Jahres a) 25,5, b) (nach I) 40 Tage; 2. Fall mit häufigen Dysmenorrhöen: a) 34,3, b) 53 Tage. Der Stillstand der Ovarialtätigkeit wird indirekt infolge Hemmung des gonadotropen Hormons der Hypophyse durch I-Zufuhr hervorgerufen. (*Med. Klin.* 43. 638—39. Nov. 1948.) DOSSMANN. 4559

P. Mandel, J. Clavert und Mandel, Die Wirkung des Follikulins auf die Phosphatase des Serums und auf die der Knochen der Taube. Als Folge einer täglichen Injektion von *Follikulin* (I) beobachtet man bei der Taube eine Erhöhung der Aktivität der Phosphatase des Serums u. der Knochen. Die Aktivität der Knochenphosphatase geht parallel der Intensität der Verknöcherung auf Grund der I-Einwirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 244—46. Febr. 1948.) BRAUKMANN. 4559

Gilbert-Dreyfus und H. Mamou, Androgene und Hämogenie. Es wird über einen Fall schwerer, chron. Purpura hämorrhagica bei einer Frau berichtet. Die meisten Symptome (ausgedehnte Haut- u. Schleimhautblutungen, schwere Veränderungen des Blutbildes, begleitet von schweren Störungen des hormonalen Gleichgewichtes, sich period. mit dem Cyclus ändernd u. ungünstig auf die Zufuhr von weiblichem Sexualhormon reagierend) verschwinden unter der fortgesetzten Zufuhr hoher u. häufiger Dosen von *Testosteron-acetat*, nachdem sich bilaterale Ovarrektomie als notwendig (Cyste) u. doch nutzlos erwiesen hatte. Es werden weitgehende Folgerungen für die Möglichkeit einer hormonalen Therapie der Purpura-Erkrankungen gezogen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 3215—17. 28/12. 1948. Paris, Hôpital de Pitié.) DANNENBAUM. 4559

R. Turpin und P. Chassagne, Behandlung genitaler Insuffizienz durch subcutane Implantation von Testosteron (4 Fälle). Es wird an 4 Jugendlichen (15—22 Jahre) über die Erfolge einer Implantationstherapie mit Testosteron (4—10 Tabletten zu 100 mg) berichtet. Die körperlichen u. seel. Erfolge werden als sehr befriedigend bezeichnet, allerdings werden nur Entwicklungshemmungen, nicht anatom. ausgeprägte Veränderungen normalisiert. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 958—60. 14/4. 1948.) DANNENBAUM. 4559

E. Kerpel-Fronius, J. Vönöczky und I. Kelemen, Urämie durch kontinuierliche Verabreichung von Hypophysenhinterlappenhormon. Verabreicht man hungernen u. durstenden Kaninchen regelmäßig *Hypophysenhinterlappenhormon* (*Glandutrin*, RICHTER, Budapest), so werden die Tiere von einer hyposthenur. Niereninsuffizienz, begleitet von einer Azotämie, befallen, während die Nierenfunktion der Kontrolltiere, die keine Hormongaben erhielten, nicht geschädigt wird. (Experientia [Basel] 4. 229—31. 15/6. 1948. Pécs/Ungarn, Univ., Kinderklinik.) KOTHE. 4560

B. Berde, Kontrolle der Thyrothylin-A-Sekretion der Schilddrüse durch die Nerven. Die Produktion des von MANSFELD („Die Hormone der Schilddrüse und ihre Wirkungen“, Basel 1943) im Blut u. in der Schilddrüse überhitzter Tiere nachgewiesenen *Thyrothylin-A* (I), das den Wärmehaushalt des Organismus im Interesse der Homöothermie steuert, wird nach Vers. des Vf. an Kaninchen wahrscheinlich zentral reguliert, denn bei Durchtrennung der parasymph. Nerven der Schilddrüse erfolgt die I-Sekretion in warmer Umgebung nicht. (Experientia [Basel] 4. 231—32. 15/6. 1948. Budapest, Univ., Inst. of Physiol.) KOTHE. 4562

R. A. Monroe und C. W. Turner, Thyroxinstoffwechsel in der Ziege. Ziegen 10 Tage lang injiziertes Thyroxin (I) wird in der zweiten Hälfte der Versuchszeit in den Fäces in biol. akt. Form ausgeschieden. Vf. stellten dies im Kükentest fest. Beimischungen von getrocknetem Ziegen-Harn u. -Kot zum Futter wurden an Küken verfüttert, deren Schilddrüse durch gleichzeitige Thiouracilgaben vergrößert war. Im Harn u. im n. Harn u. n. Kot konnte I nicht festgestellt werden. Es wird angenommen, daß die Leber nicht-abgebautes I an die Galle abgibt, die es weiter in den Darm leitet. Daneben treten wahrscheinlich auch Abbau u. Adsorption von I auf. (Amer. J. Physiol. 154. 1—5. 1/7. 1948. Columbia, Miss., Univ., Dep. of Dairy Husbandry.) GRAU. 4562

W. Laqueur, N. Yakar und F. Haurowitz, Die kropferzeugende Wirkung von Thiohydantoïnen und Thioharnstoff auf die Thyreoidea von Ratten. Die Wrkg. von 2-*Hydantoïn*, *Benzoylhydantoïn* u. *Acetylhydantoïn* auf die Thyreoidea von Ratten wird mit der Wrkg. des Thioharnstoffs (I) verglichen. I erzeugte eine starke Hypertrophie mit histol. nachweisbarer Aktivierung der Schilddrüse, begleitet von einer Herabsetzung des Kolloidgeh. u. einer erheblichen Verringerung des Jodgehalts. Ratten, die mit Thiohydantoïn behandelt worden waren, zeigten ebenfalls eine erhebliche Hypertrophie der Thyreoidea, der Gesamtjodgeh. der Drüsen blieb jedoch unverändert. (Istanbul Üniv. Tip. Fak. Mecmuasi [Bull. Fac. Méd. Istanbul] 11. 1—20. 1948. Istanbul, Univ., Biochem. Inst.) STARY. 4562

Helena Raskova, Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und der antithyreoiden Wirksamkeit einiger Substanzen. Die Prüfung der antithyreoiden Wirksamkeit einiger Substanzen aus der Gruppe der Thiohydantoïde, der Thiopyrimidine, der Thioharnstoffe u. der Guanidine ergab, daß die antithyreoiden Wrkg. von der Tiergattung abhängt u. daß der S nicht unbedingt nötig ist, um einer Substanz diese Wrkg. zu verleihen. Der *N-Methyl-N'-diäthylthioharnstoff*, der für gewöhnlich auf die Schilddrüse sehr aktiv einwirkt, hat bei der Kaulquappe fast keine Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 172—73. Febr. 1948. Prag, Univ., Pharmakol. Inst.) BRAUKMANN. 4562

Marc Herlant, *Die steigenden Wirkungen des Thyroxins auf die normale Niere und die kompensatorisch hypertrophische Niere*. Die nach einseitiger Nephrektomie hervorgerufene Gewichtszunahme der verbleibenden Niere hat ihren Grund in der Steigerung der mitot. Aktivität, die normalerweise ausgeglichen ist. Sie kommt nicht auf dem Wege über den vorderen Hypophysenlappen zustande. Dieser kompensator. Hypertrophie ist die Vergrößerung der Nieren durch Mitosesteigerung nach *Thyroxin*(I)-Injektionen sehr ähnlich. Wird das nephrektomierte Tier einer Behandlung mit I unterworfen, so findet eine Mitosesteigerung in erhöhtem Umfange statt. Beide Erscheinungen könnten die gleiche Ursache haben und durch die Wrkg. von Eiweißabbauprodukten hervorgerufen sein, die im ersten Falle durch vorübergehende Retention, nach I-Gaben durch vermehrten Eiweißabbau die Mitoseaktivität steigern können. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 5. 85—96. 1948.) LOCH. 4562

W. Wülfinghoff, *Die Behandlung der Hyperthyreosen mit Methylothiouracil*. Den Ausführungen von HAGEN u. SCHÜRMEYER (C. 1948. I. 829.), die eine Eignung von *Methylothiouracil* (I) zur Operationsvorbereitung ablehnen, stellt Vf. amerikan. Literaturangaben entgegen, die positive Ansichten darüber äußern. Die Nachteile von I werden danach durch kombinierte I-J-Therapie behoben. Im Schlußwort weisen HAGEN u. SCHÜRMEYER darauf hin, daß bei gleichzeitig hohen Gaben von Thioharnstoffderiv. der J-Effekt wenig in Erscheinung tritt. Die I-Vorbehandlung ist nach diesen Vf. nur bei schwersten Fällen indiziert. Der Wert der I-Therapie bei Hyperthyreosen wird von ihnen abwartend, aber keineswegs ablehnend beurteilt. (Med. Klin. 43. 649—50. Nov. 1948.) DOSSMANN. 4562

Iftakhar Jahan und Robert F. Pitts, *Die Wirkung der Parathyreoidea auf die Reabsorption von Phosphat und Calcium in den Nierenkanälchen*. Die Reabsorption von anorgan. Phosphat in den Nierenkanälchen wird im Tiervers. (Hunde) durch Parathyroidextrakte (I) nicht beeinflusst; dagegen wird die Reabsorption von Ca auf Gaben von I gesteigert. Die vom Nebenschilddrüsenhormon erzeugte Hypercalcämie u. Hypercalcaurie beruhen auf extrarenalen Wrkgg. (Ca-Mobilisierung aus Körperreserven), nicht auf einer Herabsetzung der Reabsorptionsfähigkeit der Nierenkanälchen. (Amer. J. Physiol. 155. 42—49. 1/10. 1948. Syracuse, N. Y., Coll. of Med.) FRUHSTORFER. 4563

R. Boulin, *Die Glykämie im diabetischen Koma*. Vf. untersucht den Blutzuckergeh. in diabet. Koma. Der Mittelwert beträgt 4,59 g. Es treten auch Komafälle auf mit kaum erhöhtem u. n. Blutzuckergehalt. Hier ist es angebracht, neben Insulingaben auch Glucose intravenös zu injizieren. Die Hyperglykämie steigt mit fallender Alkalireserve. Nach der Hyperglykämie folgt eine Zeit der Hypoglykämie. (Presse méd. 1948. 753—54. 30. Okt. Paris.) DÖRNER. 4564

J. Freud und G. Hellings, *Beeinflusst Insulin den Wuchs von Ratten?* Vff. glauben an Hand von Verss. mit Ratten aussagen zu können, daß eine Insulin (I)-Behandlung das Wachstum von Ratten nicht fördert. Vielmehr nehmen sie die längst bekannte klin. Tatsache an, daß I die Freiblut der Tiere anregt. (Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 6—9. 1948. Amsterdam, Univ., Pharm.-Therap. Labor.) DÖRNER. 4564

Bernard Zimmermann und Thomas J. Donovan, *Der hyperglykämische Effekt von Insulin*. Der hyperglykäm. Faktor des Insulins (I) beeinflusst den Blutzucker- u. Blutzuckerspiegel nur durch den Einfl. auf die Glykogenreserven der Leber. Er scheint nicht die hypoglykäm. Wrkg. des I aufzuheben. (Amer. J. Physiol. 153. 197—204. 1/5. 1948. Bethesda, Naval Med. Res. Inst.) DÖRNER. 4564

Leslie L. Bennett und Barbara Landrie, *Einwirkung des Hypophysenwachstums und adrenocorticotropen Hormons auf Harnzucker, Stickstoff und Ketonkörper von diabetischen, auf kohlenhydratfreier Nahrung gehaltenen Ratten*. Im Anschluß an frühere Verss. (C. 1948. II. 95.) untersuchten Vff. den Einfl. der Hypophysenhormone auf alloxandiabet. Ratten, die auf kohlenhydratfreier Nahrung gehalten wurden. Während adrenocorticotropes Hormon (I) sowohl die Glykosurie als auch den Harn-N erhöht, ruft Hypophysenwachstumshormon (II) einen Rückgang des Harn-N hervor, ändert aber die Glykosurie nicht sehr. Bei schwerem Diabetes erhöhen I u. II die Ketonurie. (Amer. J. Physiol. 155. 18—23. 1/10. 1948. Berkeley, Univ. of Calif., Inst. of exp. Biology, Div. of Physiol.) GRAU. 4564

Leslie L. Bennett, *Einwirkung des Hypophysenwachstums- und adrenocorticotropen Hormons auf Harnzucker und Harnstickstoff hypophysektomierter diabetischer Ratten*. Die diabetiserhöhende Wrkg. reinen adrenocorticotropen Hormons auf hypophysektomierte, alloxandiabet. Ratten besteht in Erhöhung der Glykosurie u. des Harn-N. Wachstumshormon hingegen hat mitunter glykosurienkende u. stets Harn-N-senkende Eigg., muß aber trotzdem wegen der ketonuriesteigernden Wrkg. auf kohlenhydratfrei u. proteinreich ernährte diabet. Ratten als diabetiserhöhend angesehen werden. (Amer. J. Physiol. 155. 24—27. 1/10. 1948.) GRAU. 4564

Clarissa Hager Beatty, *Ein Vergleich des Glucosestoffwechsels nach einer Hämorrhagie bei nichtdiabetischen, alloxandiabetischen und pankreopriven Hunden*. Der Blutzuckergeh. des arteriellen Blutes steigt nach einer Hämorrhagie bei alloxandiabet. u. pankreatektomierten Hunden stärker an als bei den nichtdiabet. Kontrolltieren. Mit Hilfe der femoralen arteriellen-venösen Zuckerdifferenz wird festgestellt, daß der Glucoseverbrauch bei diabet. Tieren nach der Blutung stärker zunimmt als bei den Kontrollen. (Amer. J. Physiol. 154. 107—18. 1/7. 1948. New York City, Columbia Univ., Dep. of Physiol., Coll. of Physicians and Surgeons.) DÖRNER. 4564

F. D. W. Lukens, *Alloxandiabetes*. Umfassender u. ausführlicher Bericht über Alloxandiabetes mit einem umfangreichen Literaturnachweis. (Physiol. Rev. 28. 304—30. Juli 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, G. S. Cox Med. Res. Inst.) DÖRNER. 4564

Ester L. McCandless, Barbara A. Woodward und J. A. Dye, *Alloxandiabetes bei fastenden und nichtfastenden Schafen*. Nach der intravenösen Injektion von verschied. Alloxandosen zeigten sich auch bei Schafen die 3 typ. Stadien: Hyperglykämie, Hypoglykämie u. dauernde diabet. Hyperglykämie. Fasten verursacht eine Abnahme der Glycosurie, u. der Blutzuckergeh. geht zurück. (Amer. J. Physiol. 154. 94—106. 1/7. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Physiol.) DÖRNER. 4564

Jean la Barre und Jacques Hanquinet, *Über quantitative und qualitative Veränderungen des Gallensekrets bei Alloxandiabetes*. Gallensekrete von alloxandiabet. Hunden, die mit Sekretin behandelt worden waren, wurden untersucht. Bei Tieren mit ausgesprochener Diabeteserscheinung zeigten die Sekrete nur eine geringe Veränderung des Geh. an Gallensalzen u. Bilirubin. Bei Tieren mit geringerer Glykämie ergaben sich höhere Werte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1191—92. Sept. 1948. Bruxelles, Univ., Labor. de pharmacodynamie et de thérapeutique.) DÖRNER. 4564

Richard Kuhn und Günter Quadbeck, *Unterdrückung des Alloxandiabetes durch Borsäure*. Borsäure (I), die die Synth. von Flavinen begünstigt u. dem Alloxan (II) in seiner Lactimform gesteigertes Reaktionsvermögen verleiht, verstärkt die Wrkg. von II bei der Diabetiserzeugung nicht, sondern schwächt sie ab. Es wird angenommen, daß diese Schutzwrkg. der I nicht auf die β -Zellen des Pankreas direkt ausgeübt wird, sondern daß II an anderen Orten umgesetzt wird, bevor es die Inselzellen erreicht. — Je nach der II-Menge wird durch I die Sterblichkeit verzögert u. verringert, der Blutzuckerspiegel bleibt niedriger u. der bei Alloxandiabetes rotgefärbte Murexidharn wird normal hell. (Naturwissenschaften 35. 318. 1948, ausg. März 1949.) KLINGMÜLLER. 4564

B. A. Houssay und C. Martinez, *Verhütung und Heilung von Alloxandiabetes durch Thiouracile oder Cystein*. Eine 12- bis 30tägige Behandlung mit täglichen Gaben folgender Substanzen machen Ratten widerstandsfähig gegen die diabet. Wrkg. des Alloxans: Cyclopropyl-2-thiouracil, 2-Thiouracil, 5-Methyl-2-thiouracil u. Cystein. Weniger akt. sind: 6-Methyl-2-thiouracil u. 5-Äthyl-2-thiouracil. Die freien SH-Gruppen des Gewebes nehmen nach einer Behandlung mit Thiouracil, Thiothymin u. Cystein zu. Dagegen nehmen die freien SH-Gruppen des Blutes nicht zu. Vff. sind der Ansicht, daß das Alloxan durch die freien SH-Gruppen neutralisiert wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1167—69. Sept. 1948. Buenos-Aires, Inst. de biol. et méd. expérimentale.) DÖRNER. 4564

Karl Gaede und Greta Küppers-Frischer, *Über die blutzuckersteigernde Wirkung des Isatins*. Verss. an Kaninchen. Isatin (I) wird intravenös (25 mg/kg) injiziert, also etwa nur $\frac{1}{10}$ der üblichen diabetogenen Alloxan(II)-Dosis. Die mit I erreichten Blutzuckeränderungen sind mit denen durch II vergleichbar. Vff. nehmen eine tox. Schädigung der LANGERHANSschen Inseln an. Nach langfristiger I-Behandlung ist die Glucosetoleranz deutlich herabgesetzt. Hinweis auf die nahe chem. Beziehung von I zu den enteralen Abbauprod. des Tryptophans. (Klin. Wschr. 26. 720—21. 1/12. 1948. Hamburg, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) DOSSMANN. 4564

Claus Munk-Plum, *Knochenmarkstudien in vitro*. 4. Mitt. *Untersuchungen der Erythropese in der Knochenmarkskultur*. An 75 Patienten mit perniciosöser Anämie, Leukämie, aplast. Anämie u. Lymphogranulomatose wurde die Erythropese in der Knochenmarkskultur untersucht. Das Blutsrum besitzt gewisse akt. Prinzipien, von denen die einen für die Erythrocytenbildung notwendig sind, andere für die Reifung der Retikuloocyten. Es scheint, daß gewisse dieser Prinzipien für beide Prozesse benötigt werden. (Schweiz. med. Wschr. 78. 988—90. 9/10. 1948. Kopenhagen, Univ., Pathol. Inst.) BALZER. 4573

Conrad Gasser und Jürg Karrer, *Spontan-, Innenkörperbildung“ mit deletärer hämolytischer Anämie bei Frühgeburt*. Es wird über eine Frühgeburt berichtet, bei der es am 10. Lebenstage aus unbekannter Ursache zu schwerer hämolyt. Anämie mit Auftreten von massenhaft Innenkörperchen u. Chromatinresten in den Erythrocyten kommt. Der hämatolog. nachweisbaren enormen Steigerung der Blutmauserung stehen nur geringe Zeichen einer Regeneration gegenüber. (Schweiz. med. Wschr. 78. 974—75. 9/10. 1948. Zürich, Univ., Kinderklinik u. Pathol. Inst.) BALZER. 4573

P. Mandel und P. Métais, *Die Nucleinsäuren des menschlichen Plasmas*. Vff. untersuchten das menschliche Plasma nach der Meth. von SCHMIDT u. TANNHAUSER (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 83) u. SCHNEIDER (J. biol. Chemistry 164. [1946.] 747) auf seinen Geh. an Nucleinsäuren. Der Geh. an *Ribonucleinsäure* schwankte zwischen 3,7 u. 5,2 mg-%, Desoxyribonucleinsäure war nur in Spuren nachweisbar. Stärkere Schwankungen bei verschied. Erkrankungen konnten nicht festgestellt werden (die Werte für Carcinomkranke u. Leukämien werden nicht angeführt). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 241—43. Febr. 1948. Strasbourg, Faculté de Méd., Inst. de Chimie biologique et Clinique médicale A.)
WOLFGANG ALBRECHT. 4574

P. Moser und P. Krause, *Beeinflussung des „leicht abspaltbaren Bluteisens“ durch Pharmaka*. Vff. stellten bei klin. Unterss. häufig starke Schwankungen in der Höhe des leicht abspaltbaren Bluteisens nach BARKAN u. des Serumeisens nach intravenöser Injektion hochwirksamer Pharmaka fest. Der Hämoglobingeh. blieb im wesentlichen unverändert. Zu diesen Pharmaka gehören *Dehydroergotamin*, *Jibenumine*, *Athylurethan*, *Ferrum gluconicum* u. *Neosalvarsan*. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 686—89. Nov. 1948. Frankfurt/M., Univ., Med. u. Dermatolog. Klinik.)
FUHRMANN. 4574

Carl Reich und William Eisenmenger, *Weitere Untersuchungen über gerinnungshemmende Stoffe*. Beobachtungen an 300 Patienten seit 1943. *Heparin* wurde entweder als Dauertropfinfusion einer 2 mg-%ig. Lsg. bei 30 Tropfen/Min. oder 4—6stündlich 50 bis 100 mg intravenös oder 200—400 mg alle 48 Std. in *Pikin-menstruum* subcutan verabreicht. 200 mg *Dicumarol* wurden bis zur Erreichung der gewünschten Prothrombinzeit täglich verabreicht. Im Bedarfsfall konnte durch Transfusion von Frischblut, welchem 60 mg *Vitamin K* zugefügt war, schnell ein n. Prothrombinspiegel erreicht werden. Häufig ist Kombinationsbehandlung vorteilhaft. Postoperative Venenthrombose u. Pulmonalembolie konnten überhaupt verhindert werden. Bei Coronargefäßkrankungen läßt sich die Emboliegefahr reduzieren. (Amer. J. med. Sci. 215. 617—23. Juni 1948. New York, Lenox Hill Hosp.)
JUNG. 4574

John L. Fahey, Arnold G. Ware und Walter H. Seegers, *Stabilität von Prothrombin und Ac-Globulin in aufbewahrtm menschlichen Plasma unter dem Einfluß der Aufbewahrungsbedingungen*. Vff. untersuchen die Stabilität von Prothrombin (I) u. Ac-Globulin (II) in n. menschlichem Plasma unter verschied. Aufbewahrungsbedingungen. I ist stabil in Oxalat- oder Citratplasma. II ist in Oxalatplasma weniger stabil als in Citratplasma, bezogen auf äquimolekulare Mengen Oxalat u. Citrat. (Amer. J. Physiol. 154. 122—33. 1/7. 1948. Detroit, Mich., Wayne Univ. Coll. of Med., Dep. of Physiol.)
FUHRMANN. 4574

Bengt Rosengren, *Der Wert von Antikoagulantien bei der Behandlung der Retinathrombose*. Die Anwendung von Antikoagulantien wie *Heparin* (2 Injektionen zu 250 mg/Tag) u. *Dicumarol* (I) (0,25—0,50 mg) bei der Behandlung der Retinathrombose ergab kein eindeutiges Bild, so daß weitere Verss. notwendig erscheinen. Immerhin konnte bei 3 von 6 mit I behandelten Fällen eine Thrombolysse beobachtet werden. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 26. 275—80. 1948. Gothenburg.)
R. KÖNIG. 4574

Charles M. Gruber jr. und William A. Halbeisen, *Eine Untersuchung über die vergleichbaren toxischen Wirkungen der Citronensäure und ihrer Natriumsalze*. Da mit Citrat versetztes Blut sehr ausgedehnt zur Transfusion verwendet wird, war es von Interesse, über die Giftwrkg. größerer Gaben Aufschluß zu erhalten. An weißen Mäusen, Albinoratten u. Hunden wurde deshalb die DL_{50} von *Citronensäure* (I), Mono- (II), Di- (III) u. Tri-natriumcitrat (IV) festgestellt. Bei intravenöser Injektion ergaben sich für weiße Mäuse 0,22; 0,23; 0,30 u. 0,66 Millimol/kg. Für Kaninchen 1,72; 1,76; 1,77 u. 1,74. Bei intraperitonealer Injektion sind die entsprechenden Werte für die Mäuse 5,0; 7,6; 7,5 u. 5,5. Für die Ratten 4,6; 6,3; 7,3 u. 6,0. An den Tieren wurden bei Verabreichung tox. Dosen Unruhe, vermehrte Atmung, Dilatation der Gefäße, Speichelfluß, Muskelzuckungen, klon. u. ton. Krämpfe, Cyanose u. CHEYNE-STOKES-Atmung festgestellt. Alle Erscheinungen dürften auf die Bindung der Ca-Ionen zurückzuführen sein. Bei Messungen an Hunden war nach Verabreichung von I bis Eintritt des Todes Abfall des Blutdrucks zu beobachten. Bei den Citraten erfolgte dieser Abfall erst kurz vor dem Tod. Histolog. Veränderungen ließen sich nicht feststellen. Für den Menschen mag die DL_{50} bei 1,75 Millimol/kg liegen. Bei den üblichen Transfusionen sind keine Schädigungen zu befürchten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 65—67. Sept. 1948. Philadelphia, Pa., Jefferson Med. Coll.)
ZOPFF. 4576

Jean Leclercq, *Über den Sterinbedarf der Larven von Tenebrio molitor L.* Larven von *Tenebrio molitor* bedürfen zur Entw. ab ovo *Cholesterin* bzw. *Phytosterine* mit analoger Struktur (*Ergosterin*, *Sitosterin*). Calciferol, Gallensäure, Desoxycholsäure, Glykocholsäure können nicht als Ersatz herangezogen werden, ebenso nicht Essigsäure. Larven, die

50% ihres Gesamtgewichtes erreicht haben, können sich ohne weitere Zufuhr von *Sterinen* zu fertigen Imagines entwickeln, jedoch bleiben diese in der Größenentw. zurück. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 614—17. Dezember 1948. Liège, Univ., Labor. de Chimie Physiol.) LÜPNITZ. 4583

R. Jürgens und A. Studer, *Erythrocytendurchmesser der Ratte bei verschiedenen experimentellen Avitaminosen*. An 200 Ratten wurden die Erythrocytendurchmesser bei n. Kost u. bei vitaminarmer untersucht. Es zeigte sich, daß B₁-Mangel eine Mikrocytose zur Folge hat. B₂-, B₆- u. Pantothensäuremangel ergibt keine faßbaren Abweichungen von der Norm. Mangel an Vitamin D u. K führt ebenfalls zur Ausbildung einer Mikrocytose, allerdings weniger deutlich als B₁. Die Unterss. zeigen, daß das Verhalten des Erythrocytendurchmessers ein feiner Index für hämatolog. Störungen darstellt. (Schweiz. med. Wschr. 78. 978—79. 9/10. 1948.) BALZER. 4587

W. Lutz, *Durch quantitative Ernährungsfehler bedingte Hautveränderungen*. Übersichtsarbeit über den Zusammenhang zwischen Hautveränderungen, Vitaminen u. Eiweiß. — 51 Literaturangaben. (Dermatologica [Basel] 96. 395—400. 1948.) LOCH. 4587

Stefan Huszák und Tibor Geréb, *Der Vitamin A- und Carotingehalt des Blutserums bei den verschiedenen Erkrankungen des Nervensystems*. Bei Erkrankungen des Nervensyst. wurden Carotin- (I) u. Vitamin A- (II) Bestimmungen im Blutserum vorgenommen. Der mit gleichen Teilen Serum u. 96%ig. A. erhaltene Nd. wurde abzentrifugiert u. mit PAe. extrahiert. Nach dem Abdestillieren des PAe. wurde in Chlf. aufgenommen, I direkt, II mit SbCl₃ im LOVIBOND-Tintometer colorimetriert. Normale II-Werte wurden bei Sklerosis multiplex u. Neurolues gefunden. Nach Malariafieberkur erniedrigte Werte. Bei Myelosis funicularis u. Polyneuritis sowie histaminresistenter Achlorhydrie waren die II-Werte subnormol. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 330—35. 1948. Szeged/Ung., Univ., Klin.) LOCH. 4587

W. van Zeben und Th. F. Hendriks, *Die Absorption von Carotin aus gekochten Karotten*. Verss. an 2 Gruppen erwachsener Frauen, von denen die 1. Gruppe täglich 100 g gekochte Karotten, die 2. Gruppe 100 g gekochte u. im Elektromischer homogenisierte Karotten 3 Wochen lang aßen, zeigten, daß der Carotingeh. des Blutserums in der 1. Gruppe nur unbedeutend (von 4,4 auf 5,2 γ /10 cem Serum), in der 2. Gruppe erheblich (von 4,4 auf 8,3 γ) anstieg. Vff. vermuten, daß das Kochen die Zellwände nicht zerstört u. so die Ausnutzung des Carotins verhindert. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 265—66. 1948. Utrecht, Centr. Inst. Nutrition Res. T.N.O.) GRAU. 4587

Gunnar Baalsrud, *Über die Bestimmung von Vitamin A*. Übersicht über die biol. spektrophotometr. u. CARR-PRICE-Methode. (Tidsskr. Kjemi, Bergv. Metallurgi 8. 163—67. Dez. 1948.) KANITZ. 4587

O. Vogt, A. Tissières und F. Verzár, *Einfluß der Thymektomie auf die Empfindlichkeit von Ratten gegenüber A- und D-Vitamin-Mangel sowie eiweißarmer Diät*. 30 thymektomierte Ratten der dritten thymektomierten Generation wurden auf Vitamin-D-freie Diät gesetzt. Körpergewicht, Gewicht von Testes, Uterus u. Nebenniere sowie der Grad der Rachitis waren nichtthymektomierten Kontrollen gegenüber gleich. Gleiches Verh. ließ sich auch bei thymektomierten u. n. Ratten gegenüber einer Vitamin-A-freien Diät beobachten. Zufütterung von Kalbthymus nach Ausbruch von A-Vitaminose hatte Heilwirkung. Auch der Einfl. von eiweißreichem oder eiweißarmem Futter machte sich auf beide Tiergruppen in gleichem Grade bemerkbar. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 44—60. 1948. Basel, Univ., Physiol. Inst.) LOCH. 4587

A. Galeone und G. San Lorenzo, *Über den Reaktionsmechanismus des biologischen Synergismus zwischen den Vitaminen E und A: Die stabilisierende Wirkung des Vitamins E auf Azerothol in öligen Lösungen*. Die Haltbarkeit öliger Vitamin-A(I)-Lsgg. wird sowohl im Dunkeln wie während UV-Bestrahlung durch zugesetztes α -Tocopherol (II) verlängert. Durch diese antioxidierende Aktivität des II läßt sich der biol. beobachtete Synergismus, den II auf I ausübt, erklären. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 258—65. 1948. Torino, Univ., Ist. di Clin. Medica Gen. e Terap. Med.) LOCH. 4587

G. Viollier, *Die Wirkung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren und der B-Vitamine auf den Fettumsatz der weißen Ratte*. 4. Mitt. Über das Verhalten der essentiellen Fettsäuren im Tierkörper. Ratten, die pro Woche 12 Tropfen Sonnenblumenöl (I) erhielten, zeigen gegenüber fettfrei ernährten einen erhöhten Fettsatz, der von der Menge der gleichzeitig zugeführten B-Vitamine (50 γ [150 γ] Aneurin, 100 γ [300 γ] Lactoflavin, 150 γ [450 γ] Pantothensäure, 100 γ [300 γ] Adermin, 1 mg [3 mg] Nicotinsäureamid, 20 mg [20 mg] Cholin pro Woche) abhängt. Bei den niedrigeren Vitaminzulagen wurden 5,38 g Fettsatz, bei den höheren 9 g durch I in 24 Tagen erzielt. Bei den hohen Vitaminzulagen trat außerdem eine Verschiebung der Zusammensetzung der Fette zugunsten der mehrfach un-

gesätt. Säuren ein. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Ölzulage eine erhebliche von der Höhe der Vitaminisierung abhängige Fettsynth. hervorrief. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 31—43. 1948. Basel, Univ., Med. Klinik.) LOCH. 4587

F. Mainzer, *Subklinische Vitamin B-Hypovitaminosen*. 13 Krankengeschichten mit subklin. B-Mangelerkrankungen (Kreislauferscheinungen, Hauterscheinungen, Störung des Nervensyst., der Verdauungsorgane, des weiblichen Sexualzyklus) werden besprochen. Erörterung der Genese, Diagnose u. Behandlung. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 187—208. 1948. Alexandria, Isr. Krankenh.) LOCH. 4587

Kurt Schöler, *Vitamin B₁-Mangelstudien*. Kurzer Bericht über die Bedeutung des Vitamin B₁ (I) auf Grund von Arbeiten des Amerikan. Inst. für Ernährungsforschung der Mayo-Klinik. Chron. I-Mangelernährung führt zu psych. u. neurolog. Veränderungen unter gleichzeitigem Absinken der Entschlußkraft u. der Leistungsfähigkeit. Forderung der Anreicherung unserer Nahrung mit *Eiweiß* unter hinreichendem Zusatz von I. (Eiweiß-Forsch. 1. 156—59. 1948.) SCHORMÜLLER. 4587

W. Je. Fradkina, *Vitamin B₁ bei unzureichender Blutzirkulation*. Die Vitamin B₁ (I)-Ausscheidung im Harn von Patienten mit Erkrankungen des Herzgefäßsys. sowie ungenügender Blutzirkulation (Z) ist großen Schwankungen unterworfen. Bei ausgeprägt unzureichender Z fällt die I-Ausscheidung deutlich ab, unabhängig von der Menge des 24 Std.-Harns. Die I-Abgabe nach Belastung mit 25 mg I (intravenös) hängt vom Grade der Z-Störung ab. Bei schweren Fällen überschreitet die Ausscheidung 4,4% der Belastung nicht, in weniger schweren erreicht sie 20,2%. Die I-Abgabe nach Belastung ist vom Ausgangswert des I-Geh. des Harns unabhängig. Ein Einfl. von I auf die Diurese wurde nicht beobachtet. Bei Kranken ohne Veränderungen des Herzgefäßsys. ist die I-Ausscheidung nach Belastung größer als bei Kranken mit Erkrankungen des Herzens u. Erscheinungen ungenügender Z. Nach Zuführung von I in Verb. mit Präpp. der *Digitalis*gruppe ist bei Kreislaufinsuffizienz die I-Ausscheidung im Harn bedeutend vergrößert. Dies geht parallel mit einer Verminderung der Symptome unzureichender Z. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26. (29.) Nr. 12. 41—49. Dez. 1948. Zentralinst. für Fortbildung der Ärzte, 1. Therapeut. Klinik.) K. MATER. 4587

Imre Magyar, *Die Frage des Thiamin-(Vitamin B₁-)Bedarfes auf Grund von Untersuchungen von November 1945 bis November 1946*. Aus Belastungsverss. an Patienten einer Budapest. Klinik konnte ein allgemeiner, aber klin. symptomloser *Vitamin-B(I)-Mangel* festgestellt werden. Durch Best. des I-Geh. der Nahrung, sowie des Fett-, Eiweiß- u. Kohlenhydratgeh. wurde auf einen Maximalbedarf von über 2 mg u. einen Normalbedarf von 1,5—2 mg I geschlossen. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 267—82. 1948. Budapest., Univ., I. Med. Klinik.) LOCH. 4587

Philip Handler, *Der gegenwärtige Stand der Kenntnisse über Nicotinsäure*. Zusammenfassender Bericht über Physiologie, Analytik, Mangelerkrankungen u. Pharmakologie der *Nicotinsäure* u. ihrer Derivate. — 508 Literaturangaben. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 393—451. 1948. Durham/N.C., Duke Univ. School of Med., Dep. of Biochem.) LOCH. 4587

S. Eser, *Studien über die Wirkung des Nicotinsäureamids auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Große Dosen von Nicotinsäureamid (I) (ca. 25 mg/kg) haben beim Kaninchen eine Senkung des Blutzuckerspiegels zur Folge. Die nach Glucose(II)-Belastung auftretende Hyperglykämie wird durch gleichzeitige Verabreichung von 7,5 mg/kg I verkürzt u. erniedrigt. Große Dosen I (20 mg/kg) beschleunigen dagegen die Resorption der II aus dem Darm und bewirken dadurch einen sehr hohen Anstieg des Blutzuckers. Die Hyperglykämie nach intravenöser II-Injektion wird durch große Dosen von I immer stark verringert. Beim n. Menschen hatten 500 mg I per os keine blutzuckersenkende Wirkung. Bei Altersdiabetes kann hingegen eine Herabsetzung des Zuckerspiegels und eine Erhöhung der Zuckertoleranz durch Verabreichung von I bewirkt werden. (Istanbul Univ. Tip. Fak. Mecmuası [Bull. Fac. Méd. Istanbul] 11. 82—97. 1948. Istanbul, Univ., Physio-Pathol. Inst.) STARY. 4587

R. Fleck, *Pellagroide Zustände, mit Vitamin B₂-Komplex (Nicotinsäureamid) behandelt*. Nach kurzer Besprechung der Symptome der Pellagra berichtet Vf. über die Behandlung mit *Nicotinsäureamid* „RIEDEL“. Von dem Präp. wurden täglich 2 cm³ intramuskulär oder intravenös injiziert. Als bes. geeignet für die intravenöse Injektion erwies sich ein Gemisch mit *Dextrose*. Die Behandlung führte fast in allen Fällen in wenigen Tagen zur Heilung. (Therap. d. Gegenwart 1948. 232. Potsdam.) HORST BAGANZ. 4587

Esmond E. Snell und Jesse C. Rabinowitz, *Die Wirkung von Pyridoxylaminosäuren auf Mikroorganismen*. Die von HEYL, HARRIS u. FOLKERS (vgl. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3429) synthetisierten Pyridoxylaminosäuren wurden auf Vitamin- bzw. Antivitaminwrkg. gegenüber 4 verschied. Mikroorganismen geprüft. Sie erwiesen sich als inakt.

bei *Lactobacillus casei*, *Streptococcus faecalis* u. *Saccharomyces carlsbergensis* 4228; die wachstumsfördernde Wrkg. hoher Dosen wird auf Verunreinigung mit Pyridoxal (I) zurückgeführt, welche aus der Synth. der Säuren oder aus einem Abbau während der Bebrütung herrührt. Eine etwas größere, wenn auch noch unbedeutende Aktivität wurde bei *Neurospora sitophila* 299 gefunden. Antivitaminwrkg. wurde bei diesen Mikroorganismen nirgends beobachtet. Autoklavierte, stark verd. Lsgg., in denen Luft gelöst war, zeigten bei allen hohe Aktivität, die äquimol. Mengen von I entsprach; Vff. führen diese Wrkg. auf Oxydation der Säuren zu den entsprechenden SCHIFF'schen Basen mit nachfolgender Hydrolyse zu I oder Pyridoxamin zurück. Ascorbinsäure, Cystein (II) oder andere Antioxydantien verhindern diese Veränderung. SCHIFF'sche Basen von I u. Thiazolidincarbon-säure, die durch Kondensation von I mit II entsteht, zeigen bei allen Mikroorganismen hohe wachstumsfördernde Wirksamkeit, die in beiden Fällen vermutlich auf spontane Spaltung zurückgeht. Im Gegensatz hierzu ist das Kondensationsprod. von Histidin u. I bei allen inakt., ebenso Pyridoxyl- β -alanin. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3432—34. Okt. 1948. Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.)

HELLMANN. 4587

Tom D. Spies, Guillermo Garcia Lopez, Fernando Milanese, Ruben Lopez Toca und Belle Culver, *Die hämatologische und klinische Reaktion von Patienten mit tropischer Sprue auf Vitamin B₁₂*. Bei 4 Patienten mit Sprue stieg nach 15 oder 23 γ Vitamin-B₁₂ die Zahl der Reticulocyten, der Blutkörperchen u. der Hämoglobineh. an. Die Zahl der Stühle nahm ab, ihre Konsistenz wurde fester. Deutliche klin. Besserung. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 209—16. 1948. Havana/Cuba, North West. Univ., Dep. of Nutr. and Metab. Studies at the Gen. Colixto Garcia Hosp.)

LOCH. 4587

Raoul Lecoq, *Folsäuremangel und perniciose Anämie*. In weißen Ratten wurde durch Gaben von *Sulfaguavidin* in Verb. mit *Histidin* ein Folsäuremangel erzeugt, der makrocytäre u. hyperchrome Anämie hervorrief. Das Krankheitsbild ähnelt zwar weitgehend der pernicioösen Anämie, doch nimmt Vf. an, daß für das Entstehen der pernicioösen Anämie noch andere Faktoren ausfallen müssen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 280—86. Mai/Juni 1948. Saint-Germain-en-Laye, Labor. de l'Hôpital.)

GRAU. 4587

V. N. Patwardhan, *Die Wirkungsweise des Vitamins D*. — *Eine Zusammenfassung*. Die Beziehungen zwischen Vitamin D (I) u. der Resorption, dem Serungeh. von Ca u. P u. der Mineralisierung der Knochen werden zusammenfassend referiert. Vf. setzt sich krit. mit den verschied. Theorien auseinander u. deutet den Weg künftiger Forschungen an, der zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise des I führen kann. — 49 Literaturangaben. (Current Sci. 17. 173—76. Juni 1948. Indian Res. Fund Assoc., Natr. Res. Labor.)

LOCH. 4587

E. Leinzinger, *Hat das Vitamin D östrogene Eigenschaften?* Normale u. kastrierte ♀ Ratten erhielten a) täglich 5000 I.E. Vitamin D₂ (I), b) von 6000—30000 I.E. I täglich in steigenden Mengen per os. In beiden Gruppen waren im a-Vers. keine Veränderungen der Vagina, des Uterus u. der Ovarien gegenüber den Kontrolltieren zu bemerken. Die Gewichtsveränderungen im b-Vers. waren bei n. u. kastrierten Ratten gleich, zeigten auch sonst keinen Unterschied in der Verträglichkeit hoher I-Dosen. Eine Wrkg. hoher I-Gaben auf hormonal-sexuelle Vorgänge ist also nicht zu befürchten. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 361—74. 1948. Bern, Fa. Dr. H. Wander.)

LOCH. 4587

M. Georges Fanielle, *Die Behandlung von tuberkulösem Lupus*. Die vom Vf. zu einer wirksamen Therapie des tuberkulösen Lupus eingeschlagenen Wege werden zusammenfassend geschildert. Als im Augenblick beste Behandlungsmeth. gilt: Anwendung von 1 Ampulle Vitamin D₂ zu 15 mg/Woche u. 2—3 g Ca-Glycerinphosphat/Tag. Mit Hilfe dieser Dosierung lassen sich innerhalb eines Jahres selbst die größten vom Lupus befallenen Stellen zur Vernarbung bringen. Zur Vermeidung von Rezidiven muß die Behandlung jedoch nach der klin. Heilung noch fortgesetzt werden. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 13. 377—85. 1948. Liège.)

R. KÖNIC. 4587

M. Ruiter und H. D. Groen, *Die Behandlung calciferolresistenter Fälle von Lupus vulgaris mit nichtbestrahltem Ergosterin*. In vielen Fällen versagt die Therapie des Lupus mit Vitamin D (I), vermutlich, weil hier die therapeut. Dosis oberhalb der verträglichen liegt. Da der Wirkungsmechanismus der I-Therapie, die rein emp. entwickelt wurde, unbekannt ist, wurde in I-refraktären Lupusfällen die Behandlung mit Ergosterin (II) versucht. In 8 von 14 Fällen wurde mit wöchentlich einer intramuskulären Injektion von 500—1000 mg II in ölgiger Suspension wesentliche klin. Besserung erzielt. (Dermatologica [Basel] 96. 409—11. 1948. Groningen, Univ., Dep. of Derm.)

LOCH. 4587

A. Jossierand, P. Pichat, J. Viallier und J. Kalb, *Wirkungen von D₃-Hypervitaminose durch intraperitoneale Injektion ölgiger Lösungen beim Meerschweinchen*. Meerschweinchen erhielten a) 50000 I.E. Vitamin D₃ (I) intraperitoneal injiziert, b) 11 Tage später erneut 1000000 I.E., c) nochmals 1500000 I.E. injiziert. Die nach c) behandelten Tiere starben

nach 25—82 Tagen unter bedeutender Gewichtsabnahme. Bei a)-Behandlung kam es nur zu vorübergehender Gewichtsabnahme; Tod nach 4 $\frac{1}{2}$ Monaten. In ähnlichen Verss. wurden starke Schwankungen der I-Empfindlichkeit beobachtet. Autopsie zeigte in den meisten Organen lymphocytäre Infiltrationen, aber keine Calcifikationen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1125—26. Sept. 1948. Lyon.)
LOCH. 4587

A. Jossierand, P. Pichat, J. Viallier und J. Kalb, *Die Wirkung von D₃-Hypervitaminose durch intraperitoneale Injektion ölgiger Lösungen auf die experimentelle Tuberkulose des Meerschweinchens.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Behandeln tuberkulöser Meerschweinchen mit intraperitoneal verabfolgten ölgigen Vitamin-D₃(I)-Lsgg. (1,5 Mill. I.E.) konnte auf die tuberkulösen Erscheinungen nicht eingewirkt werden. Die durch I hervorgerufene Intoxikation hatte schnelleren Tod der Tiere zur Folge. Es konnte keine Calcifikation erreicht werden. Nieren u. Myocard zeigten Entzündungen. Die in der humanen Therapie angewandten mäßigeren Dosen scheinen günstiger zu wirken. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1126—27. Sept. 1948.)
LOCH. 4587

Y. Raoul und Nessim Ragheb-Hanna, *Die biologische Bestimmung von Vitamin K mit der Ratte.* Zur Best. der Vitamin K(I)-Aktivität wird das Untersuchungsmaterial mit A. + 0,45%ig. NaHSO₃ extrahiert, der Extrakt konzentriert u. in Pae. gelöst. Nach Waschen mit 5%ig. Na₂CO₃ + 1—2%ig. NaHSO₃ wird mit 35%ig. methylalkohol. KOH (+ 3%ig. NaHSO₃) extrahiert, in Ae. übergeführt, mit 10%ig. NaHSO₃ gewaschen, der Ae. verdampft u. in Olivenöl aufgenommen. Man ermittelt die Menge, die bei Karenzratten die n. Koagulationskurve des Plasmas herbeiführt, in einem zweiten Vers. die entsprechende Menge 2-Methyl-1,4-dioxynaphthalindiphosphat oder 2-Methyl-1,4-naphthochinon. Die Ratten sollen 100—150 g wiegen u. mindestens eine Woche lang bei einer Diät (Ratigene) mit 0,5% Sulfadiazin + 7% Paraffinöl gehalten worden sein. Die Koagulationszeit wurde photometr. nach einer modifizierten Meth. von MEUNIER u. DREYFUSS (C. 1941. II. 2101) vorgenommen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 648—53. Sept./Okt. 1948. Paris, Fac. de Pharm., Labor. d'Hygiène.)
LOCH. 4587

Gotthart Schettler und Josef Schmidt-Thomé, *Zur Frage der Hypcholesterinämie bei chronischer Mangelernährung.* Bericht über Reihenunterss. des Blutcholesterins von 60 bzw. 40 mit Lebensmittelkarten lebenden Studenten u. Studentinnen; Vgl. mit je 20 ♂ u. ♀ gleichaltrigen Selbstversorgern ergaben für diese höhere Cholesterin(I)-Werte. In beiden Gruppen liegen die ♂ I-Werte niedriger als die ♀. Ein Vgl. der I-Werte von 1947 mit entsprechenden aus dem Jahre 1943 ergibt einen starken Abfall der Werte von 1947. Die Verss. sprechen dafür, daß durch chron. Mangelernährung der I-Spiegel absinkt. (Klin. Wschr. 26. 463—66. 1/8. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klinik u. KWI für Biochemie.)
DOSSMANN. 4589

Henry Janowitz und M. I. Grossman, *Wirkung der parenteralen Zufuhr von Glucose und von Eiweißhydrolysat auf die Nahrungsaufnahme der Ratte.* Wenn man bei weißen männlichen Ratten zu einer qualitativ u. quantitativ ausreichenden Diät intraperitoneal $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ der verfütterten Nahrung als Glucose oder Eiweißhydrolysat injiziert, schränken die Tiere die orale Nahrungsaufnahme ebenso ein wie Kontrolltiere, die nur physiol. NaCl-Lsg. injiziert erhalten; somit erstreckt sich die Regulation der Nahrungsaufnahme auf größere Beträge u. längere Versuchszeiten als 1 Woche. (Amer. J. Physiol. 155. 28—32. 1/10. 1948. Chicago, Ill., Univ. of Ill., Coll. of Med., Dep. of Clin. Science.)
KLINGMÜLLER. 4589

O. Wiss, *Untersuchungen über die freien Aminosäuren im Blute bei verschiedener Ernährung.* 1. Mitt. *Die essentiellen Aminosäuren.* Bestimmungen der freien Aminosäuren Valin, Leucin, Isoleucin, Methionin, Phenylalanin, Histidin (I), Arginin (II), Lysin, Tryptophan u. Threonin im Blut verschieden ernährter Ratten zeigen, daß die Werte der einzelnen Aminosäuren (mit Ausnahme von I u. II, die im allg. gleich bleiben) sowie ihre Gesamtmenge am niedrigsten bei kohlenhydratreicher Kost liegen; ein geringer Anstieg ist bei fettreicher, eine deutliche Erhöhung bei eiweißreicher Nahrung u. im Hungerzustand zu beobachten. Dies beweist die Unentbehrlichkeit der genannten Aminosäuren (außer I u. II) für den Rattenorganismus. (Helv. chim. Acta 31. 2148—58. 1/12. 1948. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)
KRUSEN. 4589

J. R. Heersma und J. H. Annegers, *Wirkung der Gallenableitung auf die Fett- und Stickstoffausscheidung in den Faeces.* Vff. bestimmen quantitativ die Ausscheidung von Gesamtfett, freien Fettsäuren u. Stickstoff in den Faeces bei 6 n. u. 9 Gallenfistel-Hunden (Cholecystonephrostomie). Die gemischte Diät enthielt zwischen 0 und 51 g Schweinefett u. 0 bis 12 g Rohfaser pro Tag; Dauer der Teste 5 Tage. Bei den n. Hunden blieb das täglich ausgeschiedene Gesamtfett (3,5 g) u. sein %-Satz an freien Fettsäuren (35—40%) konstant, unabhängig vom aufgenommenen Fett (15—48 g/Tag) oder Rohfaser. Bei den Gallenfistel-Hunden stieg die Fettexkretion von 2,7 sukzessive auf 33,3 g/Tag, wenn die

Fettgabe von 0 auf 51 g gesteigert wurde. Dabei wird die mathemat. Beziehung zwischen aufgenommenem u. ausgeschiedenem Fett so erklärt, daß sich die ausgeschiedene Gesamtfettmenge aus einem konstanten, wahrscheinlich endogenen (auch bei fettfreier Ernährung in den Faeces enthaltenen) Anteil u. einem je nach Fettaufnahme variablen Anteil zusammensetzt. Variabler Anteil = 58% des Diätfettes. Der %-Satz der freien Fettsäuren zum Gesamtfett in den Faeces war bei den Gallenfistel-Hunden bedeutend höher als bei den Kontrolltieren u. lag zwischen 80 u. 100%, je nach Fettaufnahme. Die tägliche N-Exkretion in den Faeces stand in Beziehung zur Menge der Rohfaser, das in der Diät der n. als auch der Gallenfistel-Hunde enthalten war, u. war unabhängig vom diätet. Fett oder Protein oder der Ableitung der Galle. Die beträchtliche Resorption von Diätfett bei vollständiger Abwesenheit von Galle wird, auch als Bestätigung früherer Arbeiten, festgestellt, aber eine Erklärung für den Mechanismus der Fettresorption auf Grund der zur Zeit herrschenden Theorien nicht für möglich gehalten. (Amer. J. Physiol. 153. 143—47. April 1948. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol.)

STEGEMANN. 4594

P. N. Campbell und H. Davson, *Die Resorption von 3-Methylglucose aus dem Dünndarm von Ratte und Katze*. Die Resorptionsgeschwindigkeit für 3-Methylglucose (I) ist im Rattendünndarm nur 16% schlechter als die der Glucose. Auch wenn die Konz. von I im Blut größer als in der Dünndarmschlinge der Katze ist, wird I aus dem Dünndarm resorbiert, so daß eine akt. Resorptionstätigkeit gegen das Konzentrationsgefälle angenommen wird. I ist keine kohlenhydratbildende Verb., u. die akt. Resorption bei Katze u. Ratte verläuft somit nicht nach der VERZAYschen Theorie über eine Phosphorylierung. (Biochemic. J. 43. 426—29. 1948.)

KLINGMÜLLER. 4594

H. A. Krebs, L. V. Eggleston und R. Hems, *Glutaminsäurebildung in tierischen Geweben*. (Vgl. C. 1947. 1095.) Bei der Einw. von Leberschnitten auf NH_4 -Salze wird mehr Ammoniak (I) verbraucht, als dem gebildeten Harnstoff (II) entspricht. Durch Homogenisieren der Leber wird die II-Bldg. unter bestimmten Bedingungen aufgehoben, während in Ggw. von α -Ketoglutar säure (III), Citronensäure, Oxal essigsäure oder Brenztraubensäure weiter I verbraucht wird. In Ggw. dieser Substrate wird vor allem Glutaminsäure (IV) gebildet, jedoch scheint die IV-Bldg. nicht für den gesamten I-Verbrauch verantwortlich zu sein. Die IV-Bldg. aus I u. III wird durch l-Milchsäure u. Hexosediphosphat u. in geringerem Ausmaß durch Essigsäure u. Buttersäure gehemmt. Nach einer Versuchsdauer von 10 Min. nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von IV ab; diese Abnahme wird durch Zusatz von ATP verzögert. Ornithin u. Citrullin (V) drängen die IV-Bldg. unter Bldg. von Arginin (VI) zurück. Vff. nehmen an, daß es zu den biol. Aufgaben von IV gehört, im Rahmen der II-Synth. die Aminierung von V zu VI zu bewirken. (Biochem. J. 43. 406—14. 1948. Sheffield, Univ.)

KOCH. 4596

F. Georgi, Roland Fischer, R. Weber und P. Weis, *Psychophysische Korrelationen*. 5. Mitt. *Schizophrenie und Leberstoffwechsel*. Bei an Schizophrenie leidenden Patienten wurde eine Störung des Leberstoffwechsels festgestellt, die durch geeignete Belastungsverss. nachweisbar war. Der Organismus hat nicht mehr die Fähigkeit, das zur Hippur säuresynth. notwendige Glykokoll bereitzustellen. Die Leberfunktionsstörung ist nur bei schizophrenen Endzuständen nachzuweisen, der Ausfall der Funktionsprüfung daher gleichzeitig ein Test für das Stadium der Krankheit. Es eröffnen sich prognost. u. therapeutische Möglichkeiten, indem der gestörte Entgiftungsmechanismus der Leber gebessert wird. Vff. haben dazu Methionin, das durch Cholin, Inositol u. Vitamine des B-Komplexes ergänzt wurde, verwendet. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1194—1200. 11/12. 1948. Basel, Univ., Psychiatr. Klinik.)

BALZER. 4597

E. C. Bate-Smith, *Beobachtungen über p_{H} -Wert und mit diesem zusammenhängende Eigenschaften von Fleisch*. An 4—6 Monate alten Albinoratten wurden nach Ermüdungsübungen (1—7std. Lauf in einer rotierenden Trommel) nach sofortiger Tötung die gebildeten Mengen Milchsäure (I) sowie das erreichte p_{H} der Muskeln bestimmt. Schwere Anstrengung bewirkt außer Erschöpfung der Glykogen(II)-Reserven eine Änderung im Muskel, die als Diffusion der Base in den Muskel erklärt wird. — Außerdem werden die chem. Effekte bei Erholung nach vollführter Leistung, die Erscheinungen, die durch Training erreichbar sind, Ernährungs- u. Unterernährungseinfl. bei Ratten, Schweinen u. Schafen untersucht. Beschreibung der angewandten (meist bekannten) Analysemethoden. p_{H} u. Pufferwrgk. werden mittels Glaselektrode bestimmt; bei p_{H} -Werten $>5,5$ setzt man 0,1 n-HCl zu, u. die Pufferkurve wird in Abständen von 0,2 bis zum p_{H} 7,5 durch Zugabe von 0,1 n-NaOH aufgenommen. Bei Werten $<5,5$ wird NaOH zugesetzt u. mit HCl umgekehrt titriert, weil sich sonst mit Zugabe des NaOH restliches II in I umwandelt u. falsche Werte erhalten würden. — An n. im Schlachthaus getöteten Tieren (Rind, Schwein, Schaf) wurden bestimmt: I im Blut, Blutzucker, Blut-

fett, Leber-II u. Leberfett; ferner das p_H nach Rigor mortis (oder „letztes“ p_H) u. I-Geh. des Psoas-Muskels (Schwein) u. letztes p_H u. Rest-II (Rind). Überraschenderweise wurde nach mehr als 24 Std. nach dem Tode aber auch in Fleisch von p_H 5,5–5,7 in geringen Mengen II festgestellt. — Das mittlere p_H von 5 Proben u. ihr II-Geh. gestatten die Berechnung des mittleren Anfangs-II-Geh. der Muskeln. Diese berechneten Werte stimmen so gut mit den (auf andere Weise berechneten) Werten für Kollagen u. Elastin überein daß Vf. den Schluß daraus zieht, daß mindestens für Rinder der Bindegewebsgeh. der entscheidende Faktor für die Best. der Unterschiede im II-Geh. zwischen den einzelnen Muskeln desselben Tieres ist. Die Beziehung zwischen „letztem“ p_H u. Bindegewebsgeh. für 29 Rinder wird wiedergegeben (Tabelle). — Ergebnis der Bestimmungen: 1. Das „letzte“ p_H des Muskels ändert sich umgekehrt mit dem II-Geh. des lebenden Muskels. Dieser wird durch die Muskeltätigkeit vor dem Tode vermindert. Auch bei einem großen II-Geh. kann das „letzte“ p_H nicht unter 5,3 sinken; es kann bei langer, schwerer Muskel-tätigkeit 7,0 erreichen. 2. Aus Pufferwrkg. u. I-Geh. beim „letzten“ p_H kann das p_H des Muskels mit Null I berechnet werden (Grund- p_H). Bei nicht gefütterten Ratten u. ausgehungerten Schweinen betrug der Mittelwert 7,45, bei gefütterten Tieren 7,60, bei schwer erschöpften Ratten 7,57–7,71. Training senkt das Grund- p_H (3 Tiere) auf 7,16. 3. Angaben über die schwankende Pufferwrkg. des Muskels. 4. Der II-Geh. scheint durch Fütterung nicht beeinflußt zu werden. Das „letzte“ p_H wird jedoch durch Verminderung von Muskel u. Bindegewebe während der Hungerperiode beeinflußt. 5. Diese Faktoren wirken additiv. 6. Der I-Geh. des Blutes ist ein Mittel zum Nachw., ob sich das Tier vor seinem Tode im Ruhezustande befand. (J. Soc. chem. Ind. 67. 83–90. März 1948. Cambridge, Univ., Low. Temp. Station for Res. in Biochem. and Biophys., Dep. of Sci. and Ind. Res.) ROTTER. 4599

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

L. Martin, *Die Verwendung der Atomenergie auf therapeutischem Gebiet*. Zusammenfassender Bericht über die Physik der natürlichen u. induzierten radioakt. Strahlungen u. ihre biol.-medizin. Anwendungsmöglichkeiten. Therapeut. Ergebnisse. — Schrifttumsnachweis. (Ann. Soc. roy. Sci. méd. natur. Bruxelles 1. 137–76. 1948. Brüssel, Univ., Centre des Tumeurs.) REUSSE. 4601

F. Wachsmann, *Die Entwicklung der Strahlentherapie in England in den letzten Jahren (eine Schrifttumsübersicht)*. 35 Literaturangaben. (Strahlentherapie 78. 299–320. 1948.) REUSSE. 4601

Pasteur Vallery-Radot und Pierre Blamoutier, *Strahlentherapeutische Behandlung des Asthma*. Zusammenfassender Bericht über 680 Fälle. Heilung bei 23%, bemerkenswerte Besserung bei 18%, geringe Besserung bei 23%, keine Wrkg. bei 36%. (Presse méd. 1948. 813–14. 20. Nov. Paris.) REUSSE. 4601

Arthur Jones, *Klinische Reaktionen und Bestrahlungsschäden durch überharte Röntgenstrahlen*. Zusammenfassender Erfahrungsbericht. Allg. Gesichtspunkte zur Therapie mit Röntgenstrahlen von 200 kV. Therapeut. Wrkkg. u. Schädigungen. (Proc. Roy. Soc. Med. 41. 703–09. Okt. 1948.) REUSSE. 4601

Bertold Zenner, *Sind Derivate der aromatischen Aminocarbonsäuren als Lichtschutzmittel geeignet?* Vf. behandelt krit. die von KIMMIG u. RÖMBKE mitgeteilte Lichtschutzwrkg. von Derivv. der Aminocarbonsäuren. Die Absorptionskurve der p-Acetylaminobenzoessäure liegt außerhalb des die Erdoberfläche treffenden Sonnenspektr., sie entfällt daher als Sonnenschutzmittel. Das gleiche gilt für die o-Acetylaminobenzoessäure, da ihre Absorption im Erythembereich des Sonnenspektr. sehr gering ist. Diejenige des vom Vf. bes. empfohlenen Na-Sulfathiazols liegt ca. 10mal höher. Vf. weist darauf hin, daß Lichtschutzmittel, die im Erythembereich der Sonnenstrahlung absorbieren, als Schutzmittel gegen Lichtdermatosen nicht unbedingt geeignet sein müssen, da diese durch langwelligere Strahlen ausgelöst werden. Das Lichtschutzmittel muß sich als Filter für diesen wirksamen Teil des Spektr. vor die Haut schalten; es soll daher nicht in diese eindringen. (Strahlentherapie 77. 415–20. 1948. Tübingen, Univ., Hautklinik.) REUSSE. 4601

O. Witthoff, *Über Röntgenkontrastmittel bei der Magenuntersuchung*. Krit. Vergleich der Kontrastwrkg. von Barium sulfuricum puriss. u. Notopacol, bessere Wrkg. des letzteren. Die Ba-Präpp. haben die Vorkriegsqualität noch nicht wieder erreicht. (Röntgenpraxis 17. 365–69. Nov./Dez. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., I. Med. Klin.) REUSSE. 4601

J. D. P. Graham, *Die Giftwirkung von 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) bei jungen Ratten*. Jungen Ratten werden täglich 10 mg/kg BAL, in Erdnußöl gelöst, injiziert, u. nach 14, 28 u. 56 Tagen wurden die Tiere (bei täglicher Gewichtskontrolle) sezert. Eine Gruppe Kontrolltiere erhält nur Erdnußöl eingespritzt. Einer zweiten Versuchsreihe werden 14 Tage lang täglich 50 mg/kg BAL injiziert. Die Gewichte von Schilddrüse, Thymus,

Leber, Niere, Milz, Lunge, Geschlechtsorganen, Oberschenkelknochen, Herz u. Darm zeigen bei den einzelnen Versuchstieren keine bemerkenswerten Unterschiede. Desgleichen wurden histolog. Schnitte von Thymus, Schilddrüse u. Leber untersucht. Es ergibt sich, daß BAL bis zu 50 mg/kg nicht sehr tox. auf wachsende Ratten wirkt. Es werden in diesem Zusammenhang eine leichte Kropfbildung u. geringfügige Leber- u. Nierenschädigungen festgestellt. (Biochem. J. 43. XXXII. 1948. Glasgow, Univ., Dep. of Materia medica.)

ARNOLD. 4607

F. L. Rose und A. Spinks, *Der Stoffwechsel von Arylsulfiden*. 1. Mitt. *Die Umwandlung von p-Methylmercaptoanilin zu p-Methylsulfonylanilin in der Maus*. Perorale Verabreichung von 250 mg/kg *p-Methylmercaptoanilin* (I) an Mäuse ergibt einen Blutspiegel von 7 mg *p-Methylsulfonylanilin* (II) u. 2 mg I/100 cem. Die Umwandlung von I in II erfolgt sehr rasch. Auch nach intraperitonealen Gaben werden ähnliche Ergebnisse erhalten, woraus folgt, daß die Oxydation im Gewebe vor sich geht. Bei obiger Dosis wurden im Urin 2% als freies I, 10% als freies II u. 23% als acetyliertes II ausgeschieden. Das Sulfon wird auch in der Ratte u. im Kaninchen gebildet. (Vgl. auch C. 1948. E. 960.) (Biochem. J. 43. Proc. VII. 1948. Manchester, Imp. Chem. Industries Ltd.)

K. MAIER. 4607

Thomas J. Haley, *Eine pharmakologische Studie über dl-Desoxyephedrinhydrochlorid*. Die DL₅₀ für *dl-Desoxyephedrin-HCl* (I) beträgt bei intraperitonealer Verabreichung für weiße Ratten (Wistar-Stamm) zwischen 212 u. 428 g Gewicht 54,5 mg/kg, für weiße Mäuse zwischen 20 u. 40 g Gewicht 61,2 mg/kg, bei oraler Verabreichung für weiße Mäuse 143 mg/kg. Fortgesetzte intraperitoneale Injektionen von 0,5–3 mg täglich an 5 Tagen der Woche über 98 Tage bewirken Gewichtsabnahme, Hämorrhagien in Lungen, Darm u. Harnblase, leichte Nebennierenvergrößerung u. als hervorstechendstes Symptom cardiale Hypertrophie mit Bevorzugung des rechten Ventrikels. Die im einzelnen beschriebenen Wrkgg. verschied. Konzz. auf Tonus, Amplitude u. Frequenz isolierter Darm- u. Uteruspräpp. von Mäusen, Ratten, Meerschweinchen u. Kaninchen sind unterschiedlich; die Spasmen durch *Pilocarpin* u. *Barium* werden durch I unterdrückt. Intravenöse Injektion von 1 mg/kg bewirkt beim Kaninchen Temperatursteigerung, am Pentothal-Urethan-narkotisierten Tier verursachen 20 mg/kg intravenös vorwiegend depressor. Blutdruckwirkungen. Die Respirationsfrequenz nimmt im allg. zu, die tiefe ab. Am Hund ist die blutdrucksteigernde Wrk. ca. $\frac{1}{500}$ der von *Adrenalin*. Tachyphylaxie wird an Hund u. Kaninchen beobachtet. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 223–26. Juni 1948.)

ALBERTY. 4607

G. Ja. Grebenjuk, *Versuch der Behandlung der Angina Plaut-Vincenti mit 5%iger Formalinlösung*. 40 Patienten mit PLAUT-VINCENTISCHER Angina wurden mit 5%ig. Formalinlg. (I) behandelt. I wurde täglich mittels Wattetampon in die betroffenen Stellen eingerieben. Außerdem mußten die Kranken mit KMnO_4 -Lsg. gurgeln. Nach 2 bis 3 Tagen trat, mit wenigen Ausnahmen, bereits Besserung ein, nach 4–6 Tagen Heilung. Der bakteriell. Befund war am 2. oder 3. Tag schon negativ. (Вестник Ото-Рино-Ларингологии [Nachr. Oto-Rhino-Laryngol.] 10. Nr. 6. 53–55. Nov./Dez. 1948. Dnepropetrowsk, Poliklinik der Stalin-Eisenbahn.)

K. MAIER. 4610

Joseph Greenberg, Beverly L. Boyd und Edward S. Josephson, *Synergistische Wirkung von Chlorguanid und Sulfadiazin auf Plasmodium gallinaceum beim Küken*. Die gleichzeitige Verabreichung von 1-*p-Chlorphenyl-5-isopropylbiguanid* (I, *Chlorguanid*, *Paludrin*) u. *Sulfadiazin* (II) wurde auf prophylakt. u. hemmende Aktivität gegenüber *Plasmodium gallinaceum*-Infektionen beim Küken untersucht, wobei eine gegenseitig potenzierende Wrkg. feststellbar war. Die wirksame I-Dosis konnte bei Kombination mit $\frac{1}{32}$ – $\frac{1}{64}$ der wirksamen II-Dosis auf $\frac{1}{4}$ red. werden. Der Plasma-II-Spiegel war bei nichtinfizierten Tieren bei gemeinsamer Zufuhr von I u. II um 33–100% höher als bei alleiniger II-Verabreichung, während die I-Konz. hierdurch nicht anstieg. Der gesteigerte I-Spiegel erklärt jedoch die potenzierte Wrkg. nicht. Die Toxizität von I u. II erwies sich bei Kombinierung als additiv. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 60–64. Sept. 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Div. of Tropical Diseases.)

K. MAIER. 4610

K. Gärtner, *Zur Bilanz der Sulfonamidausscheidung bei mehrtägiger hoher Dosierung*. Die nach Verabfolgung von 25–30 g Sulfonamiden mit dem Harn u. den Faeces ausgeschiedenen Mengen wurden bei Patienten bestimmt. Im Mittel werden 73% durch den Darm u. 5% mit dem Harn ausgeschieden. Die hohe Darmwirksamkeit der Sulapyrimidine wird durch die hohe Darmkonz. erklärt. Untersucht wurden die Ausscheidungen von *Cibazol*, *Eleudron*, *Pyrimal*, *Globucid*, *Debenal* u. *Elkosin*. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 460–69. 1948. Tübingen, Univ., Hyg. Inst.)

LOCH. 4610

H. Rosenmund, *Resorption und Ausscheidung des Formo-Cibazols*. Formo-Cibazol stellt ein Kondensationsprod. von Formaldehyd mit Cibazol dar u. hat sehr geringe Löslichkeit

in W., verd. Säuren u. Alkalien. Da es im Magendarmtrakt des Menschen nur gering resorbiert u. hauptsächlich mit dem Stuhl ausgeschieden wird, ist es vor allem zur Desinfektion des Darmes bei bakteriellen Infektionen geeignet. — 3 Tabellen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1289—90. 31/12. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik u. Kinderklinik.)

R. KÖNIG. 4610

R. Baumann, Zur Sulfathiodiazoltherapie der Lungentuberkulose. Vf. beschreibt seine protrahierte, 3—6 Monate dauernde Sulfathiazol(I)-Therapie bei bestimmten Formen der Lungentuberkulose, bes. bei frischen exsudativen Prozessen. Von 184 Fällen wurden 79% günstig beeinflusst. Schädliche Nebenwrkkg. wurden nicht festgestellt. Verabreicht wurde *Globucid* (II), anfänglich peroral 3—4 mal 2 Tabletten in 4—6 Tagen, dann 3 mal wöchentlich 10 cm³ II (= 6 g I) 3—6 Monate lang je nach der Schwere des Falls. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 609—12. 15/10. 1948. Berlin, Städt. Ost-Krankenhaus.) DOSSMANN. 4610

Harald Malluche, Sulfonamid- und Thiosemicarbazidtherapie der Tuberkulose. Überblick über die Erfolge der Sulfonamid (I)- u. Thiosemicarbazid (II)-Therapie der Tuberkulose. Der spezif. antituberkulöse Effekt der I-Präp. ist nicht groß, vor allem ist er nicht ident. zu setzen mit der —SO₂NH₂-Gruppe. Bessere Wrkg. haben die Sulfathiazole u. die von DOMAGK auf Grund dieser Erkenntnisse entwickelten II-Deriv., von denen zur Zeit die Präp. *Tb I 698*, *Tb I 698 E* (Kombinationspräp. aus *Tb I 698 u. Eleudron*; letzteres soll die tox. Wrkg. des *Tb I 698* senken), *P 698 u. Q 242* klin. erprobt werden. Es handelt sich dabei zweifellos um spezif. antituberkulöse Chemotherapeutica, die aber sehr starke tox. Nebenerscheinungen haben u. daher bzgl. der Dosierung u. der Indikationsgebiete noch abgegrenzt werden müssen. (Ärztl. Forsch. 2. 197—200. 25/6. 1948. Falkenstein/Ts., Landesheilstätte.)

KOTHE. 4610

R. M. Bohnstedt, Behandlung der Pyodermien mit Harnstoff-Sulfonamid-Glycolidsalbe und Glycolid als Salbengrundlage. Pyodermien traten in den letzten Jahren oft im Zusammenhang mit Scabies als Folge mangelnder Körperpflege auf. Es gelang in den meisten Fällen, mit äußerer Behandlung gute Erfolge zu erzielen, so daß auf die Anwendung von inneren Mitteln (Hefe, Sulfonamide) u. Reiztherapie verzichtet werden konnte. Die Salbe *Glycolid* (I); SNÖK & Co. enthält *Glycerin*, Sulfonat u. Myristin. Da I bei verschied. Ekzemen keine therapeut. Wirksamkeit besaß, wurde es als Salbengrundlage als Ersatz von Vaseline, Lanolin u. Eucerin angewandt. 3%ig. Salicyl-, 5%ig. S- bzw. 2%ig. Salicyl-, 10%ig. S-I-Salbe, sowie Salben mit andersprozentigen Zusätzen waren den entsprechenden Vaselinsalben gleichwertig. Dasselbe gilt für eine Zinkpaste mit I, die je nach Bedarf 2—5% Tumenol-Ammonium oder Salicylsäure enthielt. Pyodermien, die anfangs mit einer 20%ig. *Albucid*-I-Salbe behandelt wurden, konnten durch *Harnstoff(II)-Sulfonamid*-I-Salbe wesentlich schneller geheilt werden. Die Salbe enthält 25% II u. 10% *p-Aminobenzolsulfonamid*. Die Erhöhung des therapeut. Effektes der Sulfonamidsalbe durch II beruht wahrscheinlich auf dessen permeabilitätssteigernden Eigg. (neben seiner desinfizierenden Wirkung). Gute Erfolge bei verschied. Erkrankungen. (Therap. d. Gegenwart 1948. 176—78. Berlin, Polizeikrankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4610

Otto Karasek, Supronalum-(De-Ma)-Behandlung beim *Ulcus corneae serpens*. 8 Kranke mit *Ulcus corneae serpens* wurden neben der sonst üblichen Lokalbehandlung mit *Supronalum* (I) per os behandelt, am 1. Tag 10—12 g I, am 2. Tag 8—10 g u. am 3. u. 4. Tag 6—8 g, insgesamt 20—45 g. Zur Vermeidung von Nebenerscheinungen bei diesen großen Dosen wurde mit jeder I-Dosis NaHCO₃ verabreicht. In allen Fällen kam es zu komplikationsloser Heilung. (Dtsch. med. Wschr. 73. 646—47. 17/12. 1948. Offenburg, Städt. Krankenhaus.)

DOSSMANN. 4610

J. Woll, Erfolgreiche Behandlung einer septischen Polyarthrits rheumatica mit Supronal (De-Ma). Durch Anwendung von 2. *Supronal*stößen von 42 g bzw. 30 g gelang es, eine sept. Polyarthrits rheumatica, die vorher durch Pyramidon u. Atophanyl nicht umgestimmt werden konnte, schnell zu bessern u. schließlich ganz zu heilen. Da auch ein weiterer Fall durch das Mittel rasch beeinflusst werden konnte, wird dieses gut verträgliche Sulfonamid zur Erprobung an einer größeren Zahl von Krankheitsfällen vorgeschlagen. (Med. Mschr. 2. 161—62. April/Mai 1948. Oberndorf a. N., Städt. Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4610

P. I. Ssacharow, Die Behandlung der Dysenterie mit Sulfidinklistieren. 600 Fälle. Vf. behandelt leichte Fälle von *Dysenterie* ausschließlich mit *Sulfidin* (I)-Klistieren, mittlere u. schwere zusätzlich mit solchen neben peroraler I-Anwendung. Nach einem Reinigungsklistier werden 150 cm³ einer Lsg. von 1,5—2,0 I in den Darm eingeführt u. dort 2 Std. belassen. Die Klistiere erfolgen 1 mal täglich an 5—6 Tagen. Bei Spasmen des Dickdarmes wird Wärme angewandt u. 1 cm³ 1%ig. *Atropin*lsg. subcutan gegeben. In mittleren u. schweren Fällen erhalten die Kranken 6: 5; 4,4 g I an aufeinanderfolgenden Tagen, u. anschließend beginnt die Verabreichung der Klistiere, deren Zweck ist, an den Herd der

Erkrankung möglichst große I-Konz. heranzubringen, ohne den übrigen Organismus mit der tox. Wrg. des Sulfonamidpräp. zu belasten. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 8. 15—16. 1948. Moskau, II. Med.-Stalin-Inst., Klinik für Infektionskrankheiten.)

K. MAIER. 4610

Alfons Schriefer, *Wismutsaum und Wismutstomatitis. Ein Beitrag zur Pathogenese des Wismutsaumes und der Wismutstomatitis.* Nach Aufzählung der verschied. Theorien über die Ursachen u. Entstehung der Bi-Stomatitis (Nebenerscheinung nach Gebrauch von Bi-Präpp. z. B. als Antiluetica) werden therapeut. Erfahrungen mitgeteilt. Vf. hatte zur Unterstützung der lokal anzuwendenden Mittel (u. a. H_2O_2 , $AgNO_3$, $KMnO_4$ sowie Marfanil-Prontalbin-Puder) gute Erfolge mit *Nicobion* (MERCK) bzw. *Tecessal* (Ca-Thiosulfat). (Dtsch. zahnärztl. Z. 3. 920—29. 15/11. 1948.)

KLESSE. 4610

P. Seulberger, K. Gärtner und W. Benoit, *Über die Wirkung einmaltig verabfolgter Sulfonamidpuder bei künstlich gesetzten Wundinfektionen.* Meerschweinchen wurden nach Incision im Nacken mit anaeroben (Erde, Reinkulturen) u. aeroben Keimen (Staphylokokken, Streptokokken, Pneumokokken) infiziert u. gleichzeitig Sulfonamide in den Infektionsherd gepudert. Außer gegen Tetanus wirkten sich diese Puderungen gegen anaerobe Keime günstig aus. Weniger eindrucksvoll waren die Verss. mit aeroben Keimen. Die Morphologie der Erreger nach der Tierpassage sowie klin. Beobachtungen werden beschrieben. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 274—93. 1948. Göttingen, Univ.)

LOCH. 4610

P. F. Jones und R. A. Shooter, *Procaïn-Penicillin. Wirkung von täglichen Einzeldosen.* Nach der Anwendung von *Procaïn-Penicillin G* (I) wurde der Penicillinspiegel im Blut bei 49 Personen bestimmt. Meist konnte im Blut nach 18—26 Std. nach der Injektion von I (300000 E) Penicillin festgestellt werden. (Brit. med. J. 1948. II. 933—34. 27/11. London, St. Bartholomer's Hosp.)

KUNZMANN. 4611

Ladislav Mosonyi, Margarete Surján und Georg Szécsey, *Penicillinwirkung auf Bakterienflora und Chemismus des Verdauungskanals.* Es wurde eine Reihe von Patienten, die sich in *Penicillin*(I)-Behandlung befanden, daraufhin untersucht, ob I Veränderungen der Bakterienflora des Verdauungskanals hervorruft u. ob sich durch I der pH -Wert des Speichels u. die Verdauungsfähigkeit der Fermente ändert. Die Mikroorganismen der Mund- u. Rachenflora können als I-unempfindlich angesehen werden. Die Stuhlunters. ergab *Escherichia coli*, der Befund änderte sich während der Behandlung nicht. Der mittlere Ausgangswert von pH des Speichels lag bei 7,05, nach I-Behandlung bei 6,25. Verabfolgte I-Menge $1,12—26,9 \cdot 10^6$ Einheiten. Normale Werte für pH werden mit 6,35 bis 6,85 angegeben. Die Ptyalinwrg. kann nun bei neutraler Rk. vor sich gehen, daher kann Verschieben des pH einen ersten Nachteil bedeuten. Trypsin- u. Pepsinwerte blieben im Laufe der Behandlung unverändert, Diastaseswerte in Serum u. Urin waren vermindert. (Schweiz. med. Wschr. 78. 904—05. 18/9. 1948. Budapest, Univ., II. Med. Klinik.)

DOSSMANN. 4611

R. Schuppli, *Die Penicillinbehandlung der Lues.* Übersichtsarbeit. *Penicillin* (I)-Behandlung ist kontraindiziert bei der frischen Lues, indiziert ist sie bei *Salvarsan*(II)- u. Bi-resistenten Fällen, bei II-Unverträglichkeit u. in der Gravidität. Dosierungsschema für I wird für die besprochenen Luesformen angegeben. Bei den Erfolgen mit den Bienenschwachs-Erdnußöl-I-Präpp. fehlen noch die Ergebnisse größerer Serien. Gute Verträglichkeit, keine Hauterscheinungen, einschleichende Dosierung nur bei kongenital luet. Kindern, die HERXHEIMER-Rk. zeigen. — 55 Literaturangaben. (Dermatologica [Basel] 95. 273—285. 1948. Basel.)

DOSSMANN. 4611

P. Robert, *Über die Wirkung von Penicillin auf die verschiedenen Ikerusformen im Verlauf der Syphilis und ihrer Behandlung.* Mitt. über 3 verschied. Ikerusfälle: 1. einfacher syphilit. Ikerusfrühfall, geheilt mit $1,2 \cdot 10^6$ E. *Penicillin* (I). 2. Auftreten eines hepatogenen Ikerus mit HERXHEIMER-Rk. nach *Salvarsan* (II)-Behandlung einer sek. Lues, Unterbrechung der II-Therapie u. erfolgreiche Behandlung alle 3 Std. mit je $2 \cdot 10^4$ E. I über 7,5 Tage. 3. II-Ikerus, der nach einer ersten II-Kur ausbrach, $60 \cdot 2 \cdot 10^4$ E. I wurden verabreicht, der I-Einfl. auf den Ikerus war prakt. gleich null. — Diskussion der Verlaufformen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 123—25. 14/2. 1948. Bern, Univ., Clinique dermatologique.)

DOSSMANN. 4611

F. Por und I. Friedmann, *Die Behandlung der Polymyositis interstitialis (Wagner) mit Penicillin.* Bericht über einen Fall, nach Vff. der erste erfolgreich mit *Penicillin*-(I) behandelte. 3stündlich wurden I-Dosen von $1,5 \cdot 10^4$, insgesamt $1,5 \cdot 10^6$ E. verabreicht, nach 6 Tagen Fieberfreiheit u. gebesserter Allgemeinzustand. (Schweiz. med. Wschr. 78. 125—26. 14/2. 1948. Košice, Tschechoslowakei, Städt. Krankenhaus.)

DOSSMANN. 4611

G. W. Tschislowitsch-Zimbalina, *Zur Frage der Penicillinbehandlung der akuten hämatogenen Osteomyelitis bei Kindern.* *Penicillin* (I) ist ein wirksames Mittel bei der Behandlung der akuten hämatogenen Osteomyelitis. Es verringert die Mortalität, den Übergang in chron. Formen u. die Dauer der Erkrankung. Es ist notwendig, die Behandlung

in den ersten Tagen zu beginnen, hohe Dosen I zu geben u. die Therapie auch nach Rückgang der Temp. fortzusetzen. Gleichzeitig mit der I-Behandlung empfehlen sich chirurg. Maßnahmen u. Sulfonamidtherapie. (Вестник Хирургии [Nachr. Chirurgie] 68, Nr. 4, 6—9, 1948. Leningrad, Pädiatrisches Inst., Lehrstuhl für Chirurgie des Kindes.) K. MAIER. 4611

T. T. Zaturowa, *Die Behandlung der subakuten septischen Endocarditis mit Penicillin*. Vf. berichtet über 20 Endocarditis lenta-Patienten, die mit *Penicillin* (I) behandelt wurden. In 7 Fällen ergaben die Kulturen ein positives Resultat. Die I-Therapie bewirkte eine Remission verschied. Dauer. Die Wirksamkeit hängt von der frühen I-Anwendung, von der Schwere u. Ausbreitung des Prozesses (bes. den Gewebs- u. Gefäßveränderungen, welche den Zutritt von I zum Krankheitsherd verhindern), einem genügend hohen u. lange anhaltenden Blut-I-Spiegel ab. Eine Variierung der I-Dosierung ist in Abhängigkeit vom Erreger möglich. Die Dosen dürfen nicht weniger als 500000 E. in 24 Std. während 4—6 Wochen betragen. Vf. gab bis zu 90 Millionen Einheiten. I begünstigt die Bldg. von Defekten des Klappenapp. des Herzens, was eine weitere Störung der Blutzirkulation zur Folge hat. Der Tod tritt entweder durch Embolie oder häufiger infolge Kreislaufschwäche ein. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26, (29), Nr. 11, 60—66, Nov. 1948. Moskau, Zentralinst. für Ärztefortbildung, Therapeut. Klinik u. Botkin-Krankenhaus.)

K. MAIER. 4611

Letterio Cannavo, *Klinische Beobachtungen bei der Behandlung der Tuberkulose mit Streptomycin*. Die Behandlung mit Streptomycin (I) ist sehr erfolgreich bei akuter Lungentuberkulose, Meningitis tbc., Serositis tbc., Drüsen-, Knochen- u. Gelenktbc., sowie bei sek. infizierten tuberkulösen Empyemen und Abscessen. Die Behandlung der chron. kavernösen Phthise ist begrenzt, kleine u. verzettelte I-Gaben bringen die Gefahr einer Resistenzerhöhung mit sich. Bei der Dosierung von durchschnittlich 0,6—1 g täglich wurden keine tox. Erscheinungen beobachtet. Die Beobachtungen stützen sich auf insgesamt 60 Fälle. (Semaine Hôpitaux Paris 24, 3147—49, 26/12, 1948. Messina, Univ., Inst. de Clinique médicale générale et Clinique de maladies tropicales et subtropicales.)

ALBERTY. 4611

H. Joly, *Streptomycin und die Chirurgie der Lungentuberkulose*. Vf. berichtet an Hand einiger Fälle über die erfolgreiche Anwendung von Streptomycin (I) bei der chirurg. Behandlung der Lungentuberkulose. I erweitert in erheblichem Maße die Möglichkeiten, operativ vorzugehen unter gleichzeitiger Verminderung der dabei auftretenden Gefahren. (Presse méd. 1948, 740—41, 23. Okt. Passy, Centre sanatorial.) R. KÖNIG. 4611

Trevor P. Mann, *Streptomycin bei der Behandlung von Gehirnhauttuberkulose*. Von 33 Patienten, bei denen das Streptomycin intraspinal, intramuskulär u. intrathekal injiziert wurde (erst 6stündlich, dann 12stündlich als ausreichend befunden), konnten ca. 20% geheilt werden. (Proc. Roy. Soc. Med. 41, 671—74, Okt. 1948.)

GERDA SCHULZE. 4611

Fr. van Goldsenhoven, R. Stevens und P. Crolla, *Streptomycin in der Behandlung der tuberkulösen Meningitis und der Miliartuberkulose. Deutung eigener Ergebnisse, sowie der nach Streptomycinverabreichung beobachteten toxischen Reaktionen*. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 13, 292—313, 1948.)

C. O. LAUBSCHAY. 4611

Fernand Boyer, *Antibakterielle Aktivität der Kombination Sulfone-Penicillin und Sulfone-Streptomycin in vivo*. Zwischen Sulfonen, speziell 1500 F, 4-Amino-4'-sucinylaminodiphenylsulfon, sowie 1358 F, p-Diaminodiphenylsulfon, u. Penicillin oder Streptomycin (I) besteht eine synergist. Wrkg., wobei die Kombination 1500—I bes. interessant erscheint, da die gegenseitige synergist. Beeinflussung von keiner Additionswrkg. ihrer verhältnismäßig hohen Toxizitäten begleitet ist. Die Vers. wurden an Mäusen durchgeführt, die mit *Str. haemolyticus*, *Pneumococcus I*, Stamm TIL, u. FRIEDLÄNDER-Stamm DUMAS infiziert waren. (Ann. Inst. Pasteur 75, 181—84, Aug. 1948. Inst. Pasteur.)

K. MAIER. 4611

Fr. Sciclounoff und J. Epiney, *Die klinische Anwendung des Tyrothricins*. Tyrothricin (I; WALLERSTEIN CO. INC., New York) bewährte sich mit ungewöhnlich schnellen Wundreinigung- u. -heilfolgen allein oder neben Sulfonamiden bestens bei Furunkeln, infizierten Operationswunden, Krampfadergeschwüren, Osteomyelitiden, Nekrosen u. anderen Lokalinfectionen. I darf nur äußerlich (0,5%/₀₀ig. Lsg. oder 1%/₀₀ig. Salbe), wegen Hämolysegefahr niemals subcutan, intramuskulär oder intravenös angewendet werden. Die Herst. der Lsgg. geht zweckmäßigerweise von folgender Stammlsg. (II) aus: I 2 g, A. (95%/₀₀ig) 50 cem, Propylenglykol 150 cem. Für den Gebrauch wird II mit 19 Teilen W. verd. Salbe: Al-Stearat 60 g, II 18 g, Paraffinöl 102 g, 10%/₀₀ig. Nipaginlg. 1,8 g. (Schweiz. med. Wschr. 78, 805—06, 21/8, 1948. Genf, Univ., Med. u. Chirurg. Klinik.) DEGNER. 4611

Oskar Eichel, Ernst Klar und Fritz Linder, *Dibenamine bei Durchblutungsstörungen und Schmerzzuständen*. Dibenamine (N,N-Dibenzyl-β-chloräthylamin) (I) wurde in 31 Fällen als intravenöse Tropfinfusion, im allg. 5 mg/kg in physiol. NaCl-Lsgg., verab-

richtet. Es besitzt eine langdauernde sympathicusblockierende Wrkg., die an einer Reihe von Fällen mit schweren Durchblutungsstörungen besprochen wird. Auf die nicht ungefährlichen I-Nebenwrkgg. wird hingewiesen. (Klin. Wschr. 26. 715—19. 1/12. 1948. Heidelberg, Univ., Chirurg. Klinik.) DOSSMANN. 4620

J. B. Ewing und G. J. C. Brittain, *Vorhofflimmern nach Trichloräthylen-Narkose*. Erstmöglicher Bericht über einen Fall von Vorhofflimmern bei einer Trichloräthylen-Narkose. (Brit. med. J. 1948. 904—05. 20. Nov. Wigan, Lancs., Royal Infirmary.) LAPP. 4621

Roman Fischer, *Avertin als Basisnarkoticum bei Strumaoperationen*. An Stelle des nicht erhaltlichen *Avertins* wurde das chem. ident. *Bromethol* „Boots“ bei 371 Basisnarkosen anläßlichen Strumaoperationen geprüft. Irgendwelche Nachteile konnten nicht festgestellt werden, es überwiegt der Vorteil der psych. Schonung. Die Operationsmortalität betrug 0,37% u. liegt damit an der unteren Grenze entsprechender Statistiken. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1099—1101. 13/11. 1948. Rorschach, Städt. Krankenh.) LAPP. 4621

C. C. Scott, E. B. Robbins und K. K. Chen, *Pharmakologischer Vergleich der optischen Isomeren von Methadon*. Vergleichende Unterss. der analget. Wrkgeg. von *l-Methadon* (*l-Dolophin*, LILLY) (I), *d-Methadon* (II) u. des racem. Gemisches (III). Das Wirkungsverhältnis I : II ist an der Ratte (Meth. von HAFNER) 7,5 : 1, an Hunden (Meth. HARDY-WOLFF-GODELL) 25 : 1, am Menschen 50 : 1. Die narkot. Nebenwrkg. von I ist stärker ausgeprägt als die der analget. gleichwirksamen Dosis II. An narkotisierten Hunden wirkt I 25mal stärker respirationshemmend u. 65mal stärker motilitätssteigernd auf das Duodenum als II. Die DL_{50} bei intravenöser Injektion für Mäuse ist von I 28,7, von II 30,6, von III 20,9 mg/kg. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 282—86. Juli 1948. Indianapolis, Ind., Lilly Res. Laboratories.) ALBERTY. 4621

H. S. Hamilton, B. A. Westfall und J. K. W. Ferguson, *Ein Vergleich zwischen neun Lokalanästheticis*. Die Arbeit bringt Unterss. über *Cocain* u. 8 Verbb. mit *Cocain*wrkg.: *Procaïn* (I), *Metycaïn* (II), *Monocain* (III), *Naphthocain* (IV), β -*Diäthylaminoäthyl-4-amino-1-naphthionsäure*-*(2)*, *Butacain* (V), *Octacain* (VI), *2-(1-Methylheptyl)-2,2-dimethyläthyl-p-aminobenzoat*, *Cocain* (VII), *Pontocain* (VIII) u. *Supercain* (IX). Die DL_{50} für weiße Mäuse bei intraperitonealer Injektion betrug für I $185 \pm 4,0$ mg/kg, für II 182 ± 11 mg/kg, für III $175 \pm 5,9$ mg/kg, für IV $118 \pm 3,8$ mg/kg, für V $85 \pm 5,5$ mg/kg, für VI $81 \pm 3,2$ mg/kg, für VII $67 \pm 4,7$ mg/kg, für VIII $52 \pm 2,1$ mg/kg u. für IX $29 \pm 1,7$ mg/kg. Bei Zusatz von 1 mg *Epinephrin* zu je 1 g der Verbb. wurde die Giftwrkg. von I u. II leicht erhöht, die von VIII u. IX erniedrigt. Die an Meerschweinchen beobachtete Hautreizung zeigte sich in 24 Std. in vollem Ausmaß als Erythem, Hautausschlag u. Geschwürbildung. Durch *Epinephrin* schien die hautreizende Wrkg. von VI, VIII u. IX etwas erhöht. Die anästhesierende Kraft an der Rückenhaut des Meerschweinchens zeigte in Verbindung mit *Epinephrin* (1 : 100000) für VIII, VI u. IX hohe, das *Cocain* weit übertreffende Werte. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Hornhaut des Auges, bei der Infiltrationsanästhesie u. Anästhesie der Schleimhaut. Die neuen, wenig bekannten Verbb. IV u. VI sind es wert, noch genauer untersucht zu werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 299—307. Nov. 1948. Univ. of Toronto, Dep. of Pharmacol.) ZOPFF. 4621

Bruno Kisch, *Intracraniale Novocainanästhesie bei Fröschen*. Frösche lassen sich durch die intracraniale Injektion von ca. 0,5 ccm einer 3—5%ig. *Novocain*lsg. vollständig narkotisieren. Nach einer kurzen Exzitation dauert die Narkose ungefähr 1 Std. lang. Es folgt vollständige Erholung, während der häufig eine Art Nystagmus auftritt. (Amer. J. Physiol. 154. 80—81. 1/7. 1948. New York City, Mount Sinai Hosp.) LAPP. 4621

R. Aykut, *Über die Wirkung des Nembutals auf die Blutgerinnung*. Die Gerinnungszeit des Blutes ist bei mit *Nembutal* (Na-Salz der 1-Methylbutyl-äthylbarbitursäure) (I) narkotisierten Tieren bedeutend verkürzt. Andere Barbitursäurepräpp. (Luminal, Evipan) verlängern dagegen die Blutgerinnungszeit. Um die Gerinnung des Blutes mit I narkotisierter Tiere zu verhindern, ist eine vierfach größere Dosis von Na-Oxalat u. eine 75mal größere Dosis von *Liquid* notwendig als beim n. Tier (Istanbul Univ. Tip Fak. Mecmuasi [Bull. Fac. Méd. Istanbul] 11. 152—60. 1948. Istanbul, Univ., Physiol. Inst.) STARY. 4621

Reginald E. Pleasance, *Intravenöse Narkose in Vergangenheit und Gegenwart*. Nach einem kurzen histor. Überblick über die Entw. der intravenösen Narkose bespricht Vf. ausführlich das *Pentothal-Na*, welches nach seiner Ansicht das weitaus beste unter allen Barbitursäurepräpp. ist. (Brit. J. Anaesthesia 21. 60—77. Juli 1948. Sheffield, Univ.) LAPP. 4621

Herbert H. Pinkerton, *Die Narkose in der urologischen Chirurgie*. Für viele urolog. Operationen ist die Spinalanästhesie bes. gut geeignet. In manchen Fällen reicht sie aus anatom. Gründen nicht aus. Vf. empfiehlt, die Narkose mit *Pentothal* oder *N₂O* einzuleiten u. mit *Trilen* oder *Cyclopropan* fortzuführen, wobei die Muskelentspannung mit *Curare* erreicht wird. (Brit. J. Anaesthesia 21. 78—94. Juli 1948. Glasgow, Univ. u. Western Infirmary.) LAPP. 4621

A. Barke, *Die Evipan-Natrium-Narkose beim Hund nach intraperitonealer Applikation*. Brauchbare Narkosen bei Hunden für kleine Eingriffe lassen sich durch intraperitoneale Injektion von einer 10%ig. *Evipan-Natrium-Lsg.* erzielen. Die Dosierung beträgt 0,4–0,6 ccm/kg Körpergewicht. Diese Narkose ist gefahrlos u. verursacht keine Gewebsschädigungen. Für große Hunde (10–12 kg) ist sie nicht immer geeignet, da keine ausreichende Narkosetiefe erzielt wird. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 297–98. 15/10. 1948.)

LAPP. 4621

Werner Keil, *Beitrag zur Schmerzausschaltung in der zahnärztlichen Praxis*. Vf. empfiehlt in allen Fällen, in denen eine Infiltrationsanästhesie nicht möglich oder nicht ratsam ist, die intravenöse Schlafmittelnarkose mit *Eunarcon* für die zahnärztliche Praxis (vgl. auch C. 1948. I. 483). (Zahnärztl. Rdsch. 1948. 151–52. 20/5. Treuenbrietzen, Landeskrankenhaus.)

KLESSE. 4621

Kurt Nehse, *Die Eunarconnarkose in der zahnärztlichen Praxis*. Stellungnahme zu der Veröffentlichung von **KEIL** (vgl. vorst. Ref.). Vf. warnt vor der Anwendung der *Eunarcon*-narkose in der zahnärztlichen Allgemeinpraxis u. zählt beobachtete Komplikationen auf. (Zahnärztl. Rdsch. 1948. 377–79. 20/12. Hamburg, Univ., Zahnärztliche Klinik u. Poliklinik.)

KLESSE. 4621

Werner Schmidt, *Über die Behandlung allergischer Krankheiten mit Antihistamin-körpern*. Kurzer Übersichtsbericht. (Med. Klin. 43. 269–72. Mai 1948.)

JUNG. 4625

Joachim Frey und **Herbert Walterspiel**, *Über Antistinbehandlung allergischer Erkrankungen*. Kasuistischer Bericht über therapeut. Erfolge mit *Antistin* bei allerg. Erkrankungen (darunter Hepatitis, Glomerulonephritis u. multiple Sklerose!). (Med. Klin. 43. 272–76. Mai 1948. Freiburg, Univ., Med. Klinik.)

JUNG. 4625

Pasteur Vallery-Radot, **P. Blamoutier** und **B. Halpern**, *Bei welcher Asthmaform wirken die synthetischen Antihistaminica?* Diskussion der Anwendungsmöglichkeiten synthet. Antihistaminica (*Neoantergan*, *Phenergan* u. 3277-RP) bei verschied. Formen von Asthma. Bei den Pollenerkrankungen wurde allg. gute Wrkg., bei den übrigen allerg. Erkrankungen eine unterschiedliche Wrkg. beobachtet. Die nicht immer sicher erkannte allerg. Ursache wird diskutiert. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2553–54. 26/10. 1948.)

KUNZMANN. 4625

P. Delaveau, *Über den Mechanismus des depressorischen Effekts des Manganions an der glatten Muskelfaser*. Verss. am isolierten Darm der Ratte, des Meerschweinchens u. Kaninchens unter Verwendung von ca. 10^{-4} – $5 \cdot 10^{-6}$ Mn als Sulfat oder Chlorid. Sämtliche Dosen bewirken Tonus- u. Peristaltiklähmung, welche durch Yohimbin nicht verhindert werden kann. Der Darm bleibt gegen Acetylcholin empfindlich. Die Mn-Wrkg. läßt sich durch Ba-Konz. derselben Größenordnung wieder aufheben. Die Empfindlichkeit gegenüber Mn läßt sich am Kaninchendarm durch Fe-Salze steigern. Es wird angenommen, daß Mn direkt am Muskel angreift. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 116–18. Febr. 1948.)

JUNG. 4628

Jacques Mercier, *Wirkung des Kupferions auf den isolierten Kaninchen- und Hundedarm*. Am isolierten Dünndarm des Hundes u. Kaninchens bewirken Cu-Salze noch in Verdünnungen 1/500000 eine erhebliche Tonusvermehrung ohne wesentliche Amplitudenveränderung. Bei Konz. um 1/50000 bewirken sie Kontraktur. Die Wrkg. kann durch Papaverin u. Verwandte aufgehoben oder verhindert werden. Atropin ist wirkungslos. Adrenalin bewirkt am Cu-behandelten Darm keine Tonussenkung, sondern eher eine weitere Steigerung. Das *Camphersulfonat* des Cu ist wirksamer als das Sulfat u. gar *Aceta t.* (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 362–63. März 1948.)

JUNG. 4628

Fernand Mercier und **Jacques Mercier**, *Zur Wirkung des Benzadrins auf den isolierten Kaninchendarm*. Die Wrkgg. des Benzadrins (I) am isolierten Dünndarm des Kaninchens sind äußerst variabel. Kleine Dosen vermehren meist Tonus u. Motilität, gelegentlich sinkt der Tonus auch ab. Höhere Dosen (1/5000) führen auch meist zu Tonusvermehrung u. oft zu Kontraktur. Höchste Dosen verursachen Tonusverlust u. Verminderung der Bewegungsamplitude. Am Atropin-, Adrenalin- oder Yohimbin-behandelten Darm wirkt I (1/5000) immer erregend, am Darm in Acetylcholin- oder BaCl₂-Kontraktur immer depressiv. I dürfte somit sympathicomimet. u. nicotinarartige Wrkg. nebeneinander besitzen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 355–57. März 1948.)

JUNG. 4628

Fernand Mercier, **Jacques Mercier** und **Marie-Rose Sestier**, *Wirkung eines Dimethoxyderivats des Benzadrins auf den isolierten Kaninchendarm*. (Vgl. vorst. Ref.) 3,4-Dimethoxyphenylisopropylaminsulfat wirkt wie Benzadrin am Kaninchendarm sehr variabel. Die Wrkgg. entsprechen auch etwa denen des letzteren, die depressiven (wohl sympathicomimet.) Wrkgg. höherer Dosen treten mehr zurück. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 357–58. März 1948.)

JUNG. 4628

Léon Binet und **M. Burstein**, *Über die periphere Gefäßerweiterung durch Histamin*. Verss. am isoliert durchbluteten, doch innervierten Hundebein. Einzelae γ Histamin

(intraarteriell) bewirken ähnlich wie entsprechende Acetylcholidosen flüchtige Erweiterungen der Arteriolen, doch ist dieser Effekt resistent gegen Atropin, dagegen durch 2786 RP unterdrückbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 138—40. Febr. 1948.)

JUNG. 4630

A. Kappert, P. Baumgartner und F. Rupp, *Über die blutdrucksenkende Wirkung neuer dihydrierter Mutterkornalkaloide*. Klin. Bericht über die Therapiemöglichkeiten des juvenilen, essentiellen u. renalen Hochdrucks. Die Behandlung mit CCK 179 (Hyderygin-Sanaoz) führte zu anhaltender Gefäßerweiterung, bes. im Splanchnicusgebiet. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1265—69. 24/12. 1948. Bern, Univ., Med. Poliklinik.) HOHENSEE. 4630

José Antonio Salvá, Joseph Neumann und Jean Lavollay, *Wirkung einiger gefäßabdichtender Substanzen auf den Adrenalinhochdruck bei der Spinalkatze*. An der nach ELLIOT (J. Physiol. 32. [1905.] 401) präparierten Katze wurden folgende Substanzen geprüft: *Rutin, Esculin, Phloridzin, Salicin, Saligenol*, Dimethyläsculesol, Maclurin u. Phloroglucincarbonsäure. Alle steigerten u. verlängerten in geringer Dosis (2—4 mg/kg Tier intravenös) den Adrenalinhochdruck, während das nicht capillarabdichtende *Maringosid* auch in dieser Versuchsanordnung keine Wrkg. zeigte. Adrenalin braucht bei dieser Wrkg. nicht beteiligt zu sein, denn die Verss. schließen eine direkte Wrkg. auf die Gefäßwände nicht aus. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1170—72. 29/11. 1948.)

DAUTZENBERG. 4630

P. Boquet und Y. Lehault, *Vasomotorische Wirkung eines Extraktes aus Typhusbacillen*. Nach BOIVIN dargestelltes Typhusendotoxin bewirkt in tödlichen oder fast tödlichen Dosen am Kaninchen eine Vasokonstriktion der Hautgefäße, welche bes. am denervierten Ohr deutlich wird. Die Kerntemp. des Tieres bleibt prakt. konstant oder steigt leicht an. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 165—67. Febr. 1948.) JUNG. 4630

John McMichael, *Pharmakologie der Insuffizienz des menschlichen Herzens*. Diskussion der Anwendung u. Wirkungsweise von „Digoxin“, *Digitalis* u. anderer Herzglykoside, von *Theophyllin* u. der *Quecksilberverbindungen*. (Brit. med. J. 1948. II. 927—33. 27/11. London. Med. School.)

KUNZMANN. 4630

S. Aksu, *Über die Wirkung von g-Strophanthin (Ouabain) bei Verabreichung per os*. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit von intravenös verabreichtem Ouabain (I) beträgt bei mit Urethan anästhetisierten Katzen 0,0075 mg je kg u. Stunde. Mit der Magensonde verabreichtes I wird dagegen 15,5mal rascher ausgeschieden (0,114 mg je kg u. Stunde). Bei Katzen, bei denen durch Vergiftung mit P eine fettige Degeneration der Leber hervorgerufen wurde, war die Ausscheidungsgeschwindigkeit des per os verabreichten I erheblich herabgesetzt. Die minimale tödliche Dosis des I ist bei Katzen bei Verabreichung per os 45,3mal größer als bei intravenöser Applikation. (Istanbul Univ. Tip. Fak. Mecmuasi [Bull. Fac. Méd. Istanbul] 11. 144—51. 1948. Istanbul, Univ., Pharmakol. Inst.)

STARY. 4630

Walter Pischel und H. Schoeler, *Erfahrungen über ein neues herzwirksames Oleanderpräparat. Leandin* ist ein gereinigtes Oleander-Glykosid-Gemisch, das im Gegensatz zu Olandertinktur keinerlei Nebenwrkgg. am Magen-Darmkanal hervorruft. Es wurde bei verschied. Herzerkrankungen angewandt. Bes. günstig erwies sich seine Verabreichung bei Fällen, die von *Strophanthin* u. *Digitalis* nicht mehr beeinflusst werden konnten. Sein Wirkungseffekt liegt zwischen dem der beiden Glykoside. Auf seine Wrkg. wird weitgehend eingegangen. (Therap. d. Gegenwart 1948. 183—86. Leipzig, St. Elisabeth-Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4630

Helmut Hein, *Die Capillarresistenzverminderung bei Hypertension und der Versuch einer Behandlung mit Rutin*. Die Capillarresistenz wurde bei 108 Hypertonikern nach dem Sangverf. bestimmt. Unabhängig von der Genese ergaben sich in $\frac{1}{3}$ der Fälle n. u. bei der Hälfte erhöhte Petchienzahlen. Die Wirksamkeit von *Rutin* (I) wurde in 13 Fällen untersucht. Mit 2mal 50 mg I pro die konnte innerhalb einer Woche eine sichtliche Senkung der Petchienzahlen erreicht werden, die Werte gingen anschließend noch weiter herunter, aber nicht bis auf die Norm. Nach Absetzen von I verschlechterte sich die Capillarresistenz wieder etwas. Für ein abschließendes Urteil über I in diesen Fällen liegen noch nicht genügend Beobachtungen vor. (Klin. Wschr. 26. 466—69. 1/8. 1948. Heidelberg, Univ., Med. Poliklinik.)

DOSSMANN. 4633

Alfred Hansknecht, *Über Quecksilberdiurese*. Unterss. der Wirkungsweise der auf verschiedene Weise verabreichten Quecksilberdiuretica (I). Intramuskuläre ist gleichwertig intravenöser Injektion. Die diuret. Wrkg. läßt sich durch Zusatz von *Decholin* oder NH_4Cl steigern. Die Verträglichkeit der I ist gut. Senkung der Hämoglobinwerte u. der Erythrocyten wird diskutiert. Verglichen wurden *Salyrgran*, *Noxurit* u. *Esidron*. (Klin. Wschr. 2. 461—64. Nov. 1948. Düsseldorf, St. Martinus-Krankenhaus.)

KUNZMANN. 4634

Heinrich Neumann, *Beitrag zur Behandlung des Ulcus ventriculi und Ulcus duodeni in Früh- und Spätfällen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. I. 2425.) Im Laufe der letzten Jahre

wurde *Robuden* (I) bei 100 Fällen angewandt. Es kann bei pept. Magengeschwür ohne Komplikationen mit gutem Erfolg angewandt werden. Bei therapieresistenten Fällen tritt jedoch die chirurg. Behandlung in ihre Rechte. Allerdings ist auch bei diesen Fällen I eine wertvolle Ergänzung bei Operationsvorbereitung u. Nachbehandlung. (Schweiz. Med. Wschr. 78. 1085—88. 6/11. 1948. Münsterlingen, Thurgauisches Kantonsspital.)

BALZER. 4645

Nimet Biyal, *Über die Wirkung des Reinbenzins auf die Darmparasiten und seine Folgen.* *Reinbenzin* (I) erwies sich allen anderen Wurmmitteln als durchaus überlegen u. als gleichzeitig gegen *Ascaris*, *Taenia*, *Oxyuris* u. *Necator* anwendbar. 2—5 jährige erhalten morgens nüchtern 20 ml, 6—14 jährige 30 ml u. Erwachsene 60 ml I (von *Pb*-Derivv. u. arom. Verunreinigungen befreit) in Form einer mit *Ol. Menth. pip.* aromatisierten Sirupus-gummiarabici-Emulsion. Nach 2 Std. wird ein Abführmittel (Na_2SO_4) verabfolgt. Nach 2—3 Std. kann leichte Kost gegeben werden. Einige Std. nach Einnahme des Mittels beginnt gleichzeitig mit Durchfall der Abgang von Parasiten. Bei *Oxyuren* wurden eine Woche lang I-Einläufe (ein Dessertlöffel auf 1 Liter W.) gegeben. Keine nennenswerten tox. oder Nebenwirkungen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 571—72. 12/6. 1948. Haydarpasa-Istanbul, Numune-Krankenh.)

C. O. LAUBSCHAT. 4649

Rud. Wetzel, *Zur planmäßigen Bekämpfung der Pferdestrongyliden mit Phenothiazin.* Vf. weist auf neue Erkenntnisse der Epidemiologie der Pferdestrongyliden hin. Als Bekämpfungsmeth. wird die Vorbeuge durch planmäßige, wiederholte Entwurmungskuren empfohlen. Auch die gesunden Tiere sollen mit Phenothiazin (I) behandelt werden. Bei Zuchtbeständen soll die Entwurmung grundsätzlich jedes Jahr im Frühling u. Herbst erfolgen. Tragende Stuten werden 6—8 Wochen vor dem Abfohlen, Fohlen im 1. Jahr 3mal behandelt. Dabei dürfen die üblichen hygien. Maßnahmen nicht vernachlässigt werden. Erwachsene Pferde erhalten an 3 aufeinanderfolgenden Tagen morgens nüchtern 10 g I, Fohlen von 4—8 Monaten an 2 aufeinanderfolgenden Tagen je 5 g, Jährlinge von 9—18 Monaten in gleicher Dosierung je 7 g. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 315—20. 1/11. 1948.)

KORTE. 4649

W. Nikolowski, *Behandlungsversuche und Beobachtungen über Nebenerscheinungen bei Wurmkuren mit dem Präparat „Phenothiazin“.* Bericht über die Anwendung von *Phenothiazin* (I) bei Wurmbefall. Nach Verabreichung von insgesamt 10 g I blieben die Kranken 8 Tage unter Kontrolle. Dabei wurden Blutsenkung, Erythrocyten, Hämoglobin, Leukozyten u. Thrombocyten bestimmt. Leber u. Nieren wurden nicht geschädigt. Dagegen stiegen die Diastasewerte im Urin bei gleichzeitigem Abfall des Blutzuckers an, was ein Pankreasödem mit Insulinüberproduktion wahrscheinlich macht. I wird teils durch den Darm, teils im Harn als *Leukothionol*, bei saurer Rk. als *roles Thionol*, ausgeschieden. Therapeut. war in 6 Fällen von *Askaridiasis* u. *Oxyuriasis* ein Erfolg zu verzeichnen. Trotzdem wird von einer Anwendung des Präp. in der jetzigen Form wegen seiner Nebenwrkkg. abgeraten. (Therap. d. Gegenwart 1948. 167—69. Tübingen, Univ., Hautklin.)

HORST BAGANZ. 4649

H. J. Trube, *Die Behandlung der Oxyuriasis mit Kristallviolett.* Bereits vor 25 Jahren wurde auf die Wirksamkeit des *Kristallvioletts* auf die Finnen des Hundebandwurms u. die Larven des *Strongyloides stercoralis* aufmerksam gemacht. Der Farbstoff wirkt in einer Verdünnung von 1:32000 bzw. 1:16000 innerhalb von 18 Std. abtötend u. ist Naphthalin, β -Naphthol, CCl_4 , Thymol, *Ol. Chenop.* u. a. überlegen. Als *Badil* (FARBENFABRIKEN BAYER) wurde er an 42 Patienten erprobt. Das Präp. scheint einen direkten tox. Einfl. auf die *Oxyuren* auszuüben. Eine Wrkg. auf *Ascariden* konnte nicht beobachtet werden. Schädliche Nebenwrkkg. traten nicht auf. In verschied. Fällen konnte jedoch nach kurzer Zeit eine erneute Verwurmung festgestellt werden. Auf die Ursachen dieser Erscheinung sowie ihre Verhütung wird abschließend eingegangen. (Therap. d. Gegenwart 1948. 213—15. Remscheid, Stadt. Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4649

Robert Weaver, *Die Verhinderung der Zahncaries durch Fluor.* Nach Unterss. an Kindern in 2 engl. Städten mit unterschiedlichem F-Geh. des Trinkwassers ergab ein erster Vgl. bei stärker F-haltigem W. ein geringeres Auftreten der Caries. Vf. hält aber die günstige F-Wrkkg. für vorübergehend, er weist auf widersprechende Urteile aus der Literatur hin. Für Gegenden mit Trinkwasser ohne F-Geh. können, wenn die günstigen Ergebnisse sich auf die Dauer bestätigen sollten, folgende Maßnahmen ergriffen werden: Zufügung von F zum W., Verabreichung von F in fester Form, örtliche Anwendung F-haltiger Lsgg. oder Zusatz zum Zahnpulver. Die einzelnen Punkte werden mit ihren Vor- u. Nachteilen besprochen, desgleichen die tox. Wrkg. von F. (Proc. Roy. Soc. Med. 41. 284—90. Mai 1948.)

DOSSMANN. 4655

Hanna Hein, *Eine Gruppenvergiftung mit Natriumnitrit.* Bericht über eine Vergiftung mit NaNO_2 bei 5 Personen, die eine hochgradige Hämoglobinödem. zur Folge hatte. Be-

handlung mit *Lobelin*, *Katalysin* intravenös u. O_2 -Atmung. Abklingen der Erscheinungen nach 24 Stunden. (Ärztl. Wschr. 3. 696—97. 30/11. 1948. Oschersleben, Kreiskrankenhaus.) DOSSMANN. 4675

Ernst Hardt, *Durch Phosphoresquisulfid ausgelöste Dermatitis (Streichholzschachteldermatitis)*. Es wird über das gehäufte Auftreten von Streichholzschachteldermatitis berichtet, das ist die Erkrankung der Haut bei Berührung mit den Reibflächen von Zündholzschachteln. Unterss. ergaben einwandfrei, daß Phosphoresquisulfid (I), mit der Haut in Berührung gebracht, zu Erscheinungen wie den der Streichholzschachteldermatitis führt, so daß das I der Reibflächen als Urheber der Hautentzündungen anzusehen ist. Die tox. Wrkg. soll auf der im I enthaltenen S-Brücke beruhen; denn die mit den Hydrolysaten des I (H_2S , H_3P , H_3PO_3) durchgeführten Hautrkk. verliefen negativ. (Med. Klin. 43. 705—06. Dez. 1948. Heidelberg, Univ., Hautklinik.) BRAUKMANN. 4675

Gerold Nager, *Klinischer Beitrag zur Brommethylvergiftung*. Fall einer chron. Methylbromid (I)-Vergiftung. Das Krankheitsbild zeigt zu Beginn Symptome wie bei einer Schizophrenie. Da I ein Hirngift ist, können reversible wie irreversible Sprach-, Seh- u. Schreibstörungen, die spezif. sind, auftreten, je nach dem Grade der I-Einwirkung. Daneben treten allg. Symptome (Gleichgewichtsstörungen, körperliche u. geistige Müdigkeit u. stark vertiefter Schlaf) auf. In therapeut. Hinsicht werden bei I-Vergiftung hohe Dosen *Redoxon*, *Ca-* u. *Na-Thiosulfat* vorgeschlagen sowie Mittel zur Bekämpfung von Erregungszuständen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1280—82. 31/12. 1948. Solothurn, Bürger-Spital.) BRAUKMANN. 4675

P. Dervillé und P. L'Epée, *Die Blausäurevergiftung. Ätiologische und physiopathologische Bedingungen*. Allg. Darlegungen über Ätiologie u. Physiopathologie der Vergiftungen mit Blausäure u. ihren Salzen. (J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 125. 385—91. Sept. 1948.) KRAFT. 4675

P. Pulewka, *Untersuchungen über Lolium temulentum*. Ausgehend von Vergiftungen, die durch Beimengung von Samen des Taumellolchs (*Lolium temulentum*) zum Getreide (Weizen) entstanden waren, wurde das aus dem verunreinigten Getreide hergestellte Mehl u. Brot chem. u. pharmakol. untersucht. Aus dem Mehl konnten zwei Gifte isoliert werden, die in ihrer Wrkg. an der Maus von dem Taumellolchgift Temulin verschied. waren. (Bull. Fac. Méd. Ankara 2. 67—81. 1948. Ankara, Univ., Pharmakol. Inst.) STARY. 4675

P. Pulewka, *Pharmakologische Untersuchung einer endemischen Vergiftung mit Datura Stramonium*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. II. 1844 referierten Arbeit. (Turk. Bull. Hyg. exp. Biol. 8. 123—29. 1948. Ankara, Univ., Pharmakol. Inst.) STARY. 4675

François Magerand, Contribution à l'étude de la salicylothérapie dans la maladie de Bouillaud, méthode retard en particulier. Villefranche: Impr. du „Patriote beaujolais. 1948. (87 S.)

W. Seitz und K. Balloewitz, Die Infektionskrankheiten. Ihre Entstehung und ihre Behandlung. 2. Aufl. Berlin, München: Urban & Schwarzenberg. 1948. (320 S.) DM 10,—

Imre Zárday, Spezielle Therapie der Herz- und Gefäßkrankheiten. 3. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1948. (188 S.) DM 9,50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans-Ulrich Koepsch, *Vorschläge für das neue Deutsche Arzneibuch*. Es wird vorgeschlagen, für Anis Fenchel zu verwenden, *Herba Serpylli* zu streichen u. *Extractum Belladonnae* durch *Extractum Stramonii* zu ersetzen. (Pharmaz. Ztg. 84. 492—94. 1/11. 1948. Calbe/Saale.) HÖTZEL. 4750

Axel Lannig, *Boli hexachloroethani, Herstellung und Anwendung*. Nach BENDIXEN werden 100 zylindr. Boli zu je 8 g hergestellt aus: Gelatina alba 100 g, Hexachloroethanum pulv. 800 g, Kaolinum 300 g, Glycerinum 450 g, aqua dest. q. s. Es werden auch Boli mit 16 g Hexachloräthan für tierärztliche Zwecke (Leberergelseuche des Rindes) hergestellt. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 423—27. 3/7. 1948.) KANITZ. 4766

P. E. Cattorini, *Arzneipflanzenkultur. Belladonna*. Ausführliche Anweisungen zur Aussaat, Kultur u. Düngung von *Belladonna*, Ernte u. Pflege der Samen. (Fitoterapia [N. S.] 19. 8—11. Juli/Sept. 1948.) GRIMME. 4782

János Halmaj, *Eine neue Verfälschung der Tollkirschenwurzel*. Bei einer Probe von *Radix Belladonnae* wird Verfälschung mit *Radix Symphyti* (Schwarzwurz) festgestellt. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 203—10. 1/12. 1948. Budapest, Univ., Pharmakognost. Inst.) R. K. MÜLLER. 4782

H. Hofmann und M. Neubauer, *Die medizinische Kohle und die Unterschiede der Adsorptionsfähigkeit verschiedener Kohlepräparate*. Mit Hilfe der Entfärbung von 0,1nJ-Lsg. u. Methyleneblaulsg. vergleichen Vff. die Adsorptionskraft verschied. medicin. Kohlepräpp. animal. wie auch vegetabil. Herkunft. Dabei erweisen sich sämtliche Tierkohlen den Pflanzenkohlen weit überlegen. Fast an den Effekt der Tierkohlen heran reicht eine

labormäßig hergestellte Kartoffelkohle, die durch langsames Verkohlen unter konz. H_2SO_4 erhalten wurde. An anderer Stelle referierte Tierverss. (NEUBAUER, Dissertation, Jena 1947) des einen Vf. beweisen die referierten Ergebnisse. Tablettierung der Kohle hat keinen Einfl. auf die Adsorptionskraft, wie Preßverss. mit Drucken von 0,5—2,5 Tonnen zeigen. Wegen der Verknappung der Rohstoffe zur Herst. animal. Kohle empfehlen Vf. die Verwendung von Kartoffeln, die z. B. wegen Erfrierens für den menschlichen Genuß unbrauchbar sind. (Pharmazie 3. 529—31. Dez. 1948. Jena, Univ., Pharmakolog. Inst.)

H. KAUFFMANN. 4786

Tibor Kádár, *Der Einfluß des Zerkleinerungsgrades der Drogen und der Alkoholkonzentration auf den Wirkstoffgehalt von Tinkturen*. In Vergleichsverss. wird die für verschied. Zerkleinerungsgrade der Ausgangsstoffe zweckmäßigste Alkoholkonz. bei der Herst. von Arzneimitteltinkturen ermittelt. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 92—103. 1/10. 1948. Budapest, Univ., Pharmakol. Inst.) R. K. MÜLLER. 4790

H. Deane und W. Mitchell, *Herstellung von Trockensextrakten von Cascara und Krameria*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 1141 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 218—25. 1948. London, Stafford Allen & Sons, Ltd.)

NEUWALD. 4790

C. Lee Huyek, *Ein erster Bericht über die Extraktion von Strophanthin*. Vf. stellt nach folgenden 2 Methoden eine Strophanthintinktur durch Filtration oder Maceration her: 1. mit 65%ig., 2. mit 95%ig. Alkohol. Beide Darstellungsweisen ergeben befriedigende Ausbeuten; obwohl die Tinktur mit 65%ig. A. wirksamer ist als die mit konz. A., ist die erstere weniger haltbarer als die letztere. Ferner wird festgestellt, daß Flint- u. Ampullen-glas eine schnelle Abnahme der Wirksamkeit der Tinktur hervorrufen. Der colorimetr. modifizierte Nachw. mit Pikrinsäure nach KNUDSON u. DRESBACH liefert etwas höhere Werte als der Froschstest. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 191—93. Mai 1948. Columbia Univ., Coll. of Pharm.)

JÄGER. 4790

G. Baumgarten, *Morphin, Opium und Mohnkapseln*. Präpp. aus Opium u. Mohnkapseln weisen chem. u. bes. auch pharmakol. Unterschiede auf. In den letzteren tritt die spasmolyt. Komponente stärker in Erscheinung. (Pharmaz. Ztg. 84. 546—47. 1/12. 1948. Wernigerode, Ysatabrik.)

HOTZEL. 4790

G. Friesen, *Galenische Streiflichter*. (Vgl. C. 1950. II. 443) Ausführungen über Salbengrundlagen, Zäpfchen- u. Pillenmassen. (Pharmaz. Ztg. 84. 547—48. 1/12. 1948. Berlin.)

HOTZEL. 4792

Erich Schneider, *Über eine neue Suppositorien-Masse*. Besprechung der Suppositorienmasse C 48 (IMHAUSEN Co., Witten/Ruhr). C 48 ist eine weiße, vollständig geruchlose, bei Zimmertemp. feste Masse, die ähnlich wie *Ol. Cacao*, in Tafeln gegossen, in den Handel kommt. Der Säuregrad liegt unter I.O., die VZ. bei 230, die JZ. (nach KAUFFMANN) bei 1,6; Unverseifbares ist nicht vorhanden. Nach Mitt. der Fa. u. nach Maßgabe der überaus niedrigen JZ. handelt es sich offenbar um die Glycerinester hydrierter, natürlicher Fettsäuren, deren prakt. völlig gesätt. Charakter gute Haltbarkeit verspricht. Rezepturen u. Kunstgriffe zur Verarbeitung nach dem Preß- u. Gießverfahren. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 431—32. 30/11. 1948. Marburg/Lahn, Univ., Pharmaz.-Chem. Inst.)

C. O. LAUBSCHAT. 4792

—, *Neue Spezialitäten. Antinervit-Tabletten* (L. BRUNNER K.-G., Homburg): Enthalten Acetylsalicylsäure, Phenacetin u. Coffein. — *Arsedon Dangers* (C. DANGERS, Berlin-Steglitz): Tabletten mit 0,065 g Ferrum reductum u. 0,001 g Acidum arsenicosum. — *Azoangin-Tabletten* (CHEM.-PHARM. FABRIK DR. HUBOLD & BARTSCH): Enthalten 0,05 g Azohel (2,4-Diaminobenzolmonohydrochloridcitrat). Gegen Tonsillitis. — *Betasan* (CHEM. FABRIK STEFAN DEUBEL, Leipzig-Engelsdorf): Unklare Deklaration. Enthält unlösl. Bestandteile der Zuckerrübe, Salze u. Geschmacksstoffe. — *Diarrh-Stop* (LUDWIG BRUNNER K.G., Homburg): Enthält Aluminiumhydroxyd, Silberchlorid, Kohle u. $CaCO_3$. Adsorbens u. Adstringens. — *Enterostip* (VAHRMEYER & KRUSE, Braunschweig): Enthält Humusstoffe. Gegen Enteritiden, Meteorismus usw. — *Femidor* (PHARMAZEUT. PRODUKTE GMBH., Berlin-Schöneberg): Kapseln mit Borax, Glykokollsilber, Chinintannat, Glycerin u. Pufferstoffen. Für die Hygiene der Frau. — *Ferrodon Dangers* (C. DANGERS, Berlin-Steglitz): Tabletten mit 0,075 g Ferrum sulfuricum, 0,05 g Ferrum reductum, 0,001 g Cuprum sulfuricum. — *Ginstasan* (CURTA & CO. GMBH., Berlin): Auszug aus *Sarothamnus scoparius*. Herzmittel. — *Lactomyrtin* (LACTONE GMBH., Nürnberg): Enthält Blattgerbstoffe aus einheim. Drogen u. Lactalbumin. Stopfmittel. — *Nicotinsäureamid Riedel* (RIEDEL-DE HAEN AG., Berlin): Ampullen zu 0,1 g. — *Nitro-Riletten* (Hersteller wie vorst.): Enthalten 0,05 g Tetramethylolmethannitrat. Gegen Coronarinsuffizienz. — *Per-nocal forte* (UVOCAL, CHEM.-PHARM. FABRIK H. EDGAR BOHLEN K.G., Hamburg): Ein Leberextrakt. — *Sennosan, physiol. Hautcreme* (R. SENNEFELDER, Würzburg): Enthält ZnO , Milchsäure, Glycerin, Lecithin, Lanolin, W., äther. Öl. — *Pullox* (OSKAR WIELAND

KG., Laningen): Ungeziefermittel unklarer Deklaration (halogenierter Benzolabkömmling). — *Reconox* (LABOFACH GMBH., Berlin): Tabletten mit 0,1 g α -Dibenzo-1,4-sulf-oxazin. Oxyurenmittel. — *Sklerocholin* (CHEM.-PHARM. U. SERUM-INSTITUT BRAM, Berlin): Enthält Trimethyl-(β -jodäthyl)-ammoniumjodid. Tabletten zu 0,0005 g u. Ampullen zu 0,0001 g. — *Tillhyd-Tropfen* (DR. THIEME, Berlin-Straußberg): Auszug aus Pulsatilla pratensis, Hydrastis canadensis, Coryanthe Yohimbe. Anwendung bei Menorrhagien u. Dysmenorrhoe. — *Wismusan oleosum* (BÖHME FETTCHEMIE, Chemnitz): Öl. Suspension von Bismutum subsalicylicum 0,05 g Bi/ccm. (Klin. Wschr. 26. 345—46. 1/6. 1948.)
HOTZEL. 4800

P. Terp, *Einige Untersuchungen über die Haltbarkeit von Vitamin A in Pillen*. Bei der Herst. von Vitamin A-Konzentrat enthaltenden Pillen nach der Tropfenmeth. findet im Kühlschrank ein Rückgang des Vitamin A von 10—12% in 20 Monaten u. bei Zimmertemp. ein 10%ig. in 3 Monaten statt. Vers., nach den gangbaren Methoden zu haltbaren Pillen zu kommen, verliefen negativ. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 513—21. 28/8. 1948.)
KANITZ. 4808

N. H. Barnard und F. Hartley, *Bemerkung über die Haltbarkeit von Penicillin in Zuckerpastillen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 1142 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 228—31. 1948. British Drug Houses, Ltd.)
NEUWALD. 4810

Arnold Hofmann und Uwe-Jens Wassner, *Die Behandlung chirurgischer Infektionen mit Präparaten aus Milchsäurebakterien-Reinkulturen*. Aus Milchsäurebakterien-Reinkulturen hergestellte Präpp. sind eine wertvolle Ergänzung der Therapie bei chirurg. Infektionen, wie an 250 Fällen (größtenteils schwer eiternde Prozesse) dargelegt wird. Durch den in der eiternden, mit Nekrosen angefüllten Wunde hochgehaltenen pH zwischen 4 u. 5 werden die Nekrosen aufgelöst, die pathogenen Keime beseitigt, die Granulationen können aufkeimen. Agenehm empfunden wird die dauernde Kühlung u. die Herabsetzung des unangenehmen Spannungsgefühles. (Zbl. Chirurg. 73. 1030—35. 1948. Hamburg, Hafenkrankehaus.)
KANITZ. 4834

Poul Mørch, *Sulfathiazol zur Injektion*. Das Autoklavieren (20 Min. bei 120°) ruft eine geringe Verfarbung u. Spaltung in *Aminothiazol* lu. *Sulfanilsäure* hervor, die etwa 1°/00 des Sulfathiazols beträgt. Dies hat keine prakt. Bedeutung, so daß man die Sterilisation im Autoklaven für injizierbares Sulfathiazol als die Meth. der Wahl ansehen muß. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 575—93. 9/10. 1948.)
KANITZ. 4836

Eugen Clever, *Einiges über Sterilisation*. Einfache Verff. zur Sterilisation von Traubenzucker- u. Calc. gluconic.-Lsg. werden angegeben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 451. 15/12. 1948. Frankfurt/M.)
SCHMERSAHL. 4836

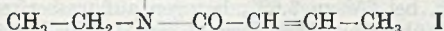
Márta Zsuzsanna Horváth, *Beiträge zur Untersuchung von Pulvern offizineller Frucht-drogen*. An folgenden Früchten werden die charakterist. Rkk. u. die Nachweisrkk. für die üblichsten Verfälschungen untersucht: Anis, Steranis, Paprika, Cardamom, Kümmel, Koloquinte, Fenchel, Wacholder. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 104—11. 1/10. 1948. Budapest, Univ., Pharmakognost. Inst.)
R. K. MÜLLER. 4880

Endre Schwimmer, *Quantitative Bestimmung der Wirkstoffe von Rhizoma rhei und Radix rhapontici*. Durch Oxydation mit 2 cm³ 30%ig. H₂O₂ (auf 100 g Droge), Zugabe von 10 cm³ 0,1nNaOH u. Zurücktitrieren mit 0,01nH₂SO₄ gegen Methylrot u. Methylenblau wird der Geh. an Emodin (I) + Anthranol (II) bestimmt, durch die gleiche Titration ohne H₂O₂-Zusatz der I-Geh. allein. Der Geh. an II wird entweder aus der Differenz oder durch Extraktion mit Chlf. ermittelt. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 111—14. 1/10. 1948. Budapest, Univ., Pharmakognost. Inst.)
R. K. MÜLLER. 4880

Albert Molnár, *Die Wasserbestimmung in emulgierten Salben und in Emulsionen*. Bei der Wasserbest. in Wollfett, Cholesterin- u. Stearinasaline wird Trocknung von 0,25 bis 0,35 g im Trockenschrank bis 150° während 2 Std. empfohlen. Bei Ölemulsion soll 1 g bei 120° 3 Std. getrocknet werden. Fehlergrenze 0,1—2%. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 13—16. 20/4. 1948. Budapest, Univ., Pharmazeut. Sammlung.)
R. K. MÜLLER. 4880

Inger Gad, *Bestimmung der proteolytischen Aktivität in Pankreaspräparaten*. Beschreibung einer colorimetr. Meth. zur Best. der proteolyt. Aktivität in Pankreas- u. Pankreatinpräpp., wobei Casein als Substrat dient. Die Spaltprodd., die in Trichloressigsäure lösl. sind, werden durch das Phenolreagens von FOLIN-CIOCALTEU (J. biol. Chemistry 73. [1927] 468) bestimmt. Als Standard dient Tyrosin. Die Aktivität von Pankreaspräpp. scheint abhängig zu sein vom pH u. der Temp. der Lösung. Optimal sind ein pH von 7,0 u. eine Temp. von 30°. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 277—94. Dez. 1948. Kopenhagen. A/S Medicinalco's Biologisk-Kemiske Labor.)
DANN. 4880

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *N-Crotonyl- α - α -thylamino-*n*-buttersäuredimethylamid* der Formel I $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CO-N(CH}_3)_2$, erhält man durch Methylierung der



beiden H-Atome am Amidstickstoff des *N*-Crotonyl- α -thylamino-buttersäureamids. Fast farblose Fl., leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln, Kp._{0,03} 132–134°. Therapeut. Verwendung. (Schw. P. 253 180 vom 18/12. 1942, ausg. 1/11. 1948.) G. KÖNIG. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Ester* der allg. Formel $\text{Ar}_1\text{-X-CO-O-CH(R)-Ar}_2$ (Ar_1 u. Ar_2 = substituierte oder unsubstituierte Bzl.-Kerne, X u. R = aliph. oder alicycl. Reste) erhält man durch Umsetzen von Säuren der allg. Formel $\text{Ar}_1\text{-X-COOH}$ (I), ihren Salzen oder reaktionsfähigen Derivv. mit Alkoholen der allg. Formel $\text{Ar}_2\text{CH(R)-OH}$ (II) (Ar_1 , Ar_2 , X u. R wie oben). Z. B. erhitzt man I + II mit HCl, HBr, H_2SO_4 , Toluolsulfonsäure; oder I-Halogenide mit II, zweckmäßig in Ggw. eines säurebindenden Mittels (Pyridin, Dimethylanilin, Alkalicarbonat oder -hydroxyd) oder mit Alkoholaten; oder I-Anhydride mit II; oder I-Salze mit Halogenwasserstoffestern der II; oder I-Nitrile mit II u. Halogenwasserstoff über die sich bildenden Iminoäther. An Ausgangsstoffen sind genannt: Phenyl-, 2-Chlorphenyl-, α -Propylphenyl-, α -Hydroxyphenyl-, α -Methyl-, α -Methyl-, α -Äthyl-, α -Allyl-, α -Propyl-, α -Isopropyl-, α -Butyl-, α -tert.-Butyl-, α -Isoamyl-, α -Dodecyl-, α -Methyl-4-äthyl-, α -Methyl-4-chlor-, α -Methyl-4-methoxy-, α -Methyl-2-chlor-, α -Methyl-4-nitro-, α -Methyl-3,4-dimethyl-, α -Methyl-3,4-dichlorbenzylalkohol u. a. m. — Beispiele: 16,6 (Teile) Zimtsäurechlorid werden mit 15 α -*n*-Propylbenzylalkohol in Ggw. von 8 Pyridin mehrere Std. erhitzt, dann setzt man A. u. W. zu, wäscht den Ae. mit W. u. verd. Alkali u. dest. α -*n*-Propylbenzylzimsäureester, Kp._{0,3} 158–160°. — Aus α -Chlorzimsäurechlorid + α -*n*-Butylbenzylalkohol α -Chlorzimsäure- α -*n*-butylbenzylester, Kp._{0,2} 187–190°. — Aus Zimtsäuremethylester + α -Äthylbenzylalkohol Zimtsäure- α -äthylbenzylester, Kp._{0,35} 154–157°. — Aus Zimtsäurechlorid + α -Isoamylbenzylalkohol Zimtsäure- α -isoamylbenzylester, Kp._{0,55} 175–177°. — *Arzneimittel.* (Schwz. PP. 253 186, 253 190, 253 191 u. 253 192 vom 21/12. 1944, ausg. 1/11. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 248 345.**)

KRAUSS. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Basische Ester von 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäure* erhält man durch Rk. einer 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure, deren Säurechlorid, Salz oder Ester mit Diäthylaminäthanol oder mit Piperidinäthanol oder ihren reaktionsfähigen Estern in der Wärme. — Beispiele: 21,8 (Teile) 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-cyclopentan-1-carbonsäure werden mit 14 (β -Chloräthyl)-diäthylamin u. 14 K_2CO_3 in 250 trockenem Essigester 12 Std. erhitzt; durch Dest. erhält man 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-cyclopentan-1-carbonsäurediäthylaminoäthylester, Kp._{0,05} 126–128°. Hydrochlorid, F. 170 bis 171°. — Aus 1-(4'-Methylphenyl)-cyclopentan-1-carbonsäurechlorid + Diäthylaminoäthanol \rightarrow 1-(4'-Methylphenyl)-cyclopentan-1-carbonsäure-(β -diäthylaminoäthyl)-ester, Kp._{0,03} 113–115°. Hydrochlorid, F. 167–168°. — Aus 1-Phenylcyclopentyl-1-carbonsäure + Piperidinäthylchlorid \rightarrow 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure-(β -piperidinäthyl)-ester, Kp._{0,15} 135–136°. Verwendung als *Heilmittel.* (Schwz. PP. 247 925, 247 926 u. 247 927 vom 20/3. 1944, ausg. 16/1. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 234 452.**)

KRAUSS. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäureamid* erhält man durch Umsetzen von 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure- β -dimethylaminoäthylamid (I) mit methylierenden Mitteln. — Beispiel: 5,2 (Teile) I, 1 fein zerriebenes NaNH_2 u. 22 Toluol werden so lange erhitzt, bis kein NH_3 mehr entweicht. Nach dem Erkalten setzt man 5,6 JCH_3 in 17 absol. Toluol zu u. erhitzt längere Zeit. Zur erkalteten M. gibt man 100 W., trennt die Toluolschicht ab, alkalisier die vereinigten sauren Lsgg., extrahiert mit Ae. u. erhält nach dessen Verjagen 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure-(β -dimethylaminoäthyl)-methylamid, Kp._{0,22} 117–119°; Hydrochlorid, F. 194–195°. *Therapeuticum.* (Schwz. P. 253 221 vom 9/5. 1947, ausg. 1/11. 1948.)

KRAUSS. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester*, F. 77–79°, erhält man durch Hydrieren der Äthylidenbindung von 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, bes. in Ggw. von Pd-Tierkohle in Eisessig. Vgl. Schwz. PP. 258 172 bis 258 181; C. 1950. I. 1637. *Heilmittel.* (Schwz. P. 248 378 vom 10/1. 1944, ausg. 2/2. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 242 609.**)

KRAUSS. 4807

Galactasia & Biomalz Akt.-Ges., Belp, Schweiz, *5-Methyl-5-(1',2'-dibrom-2'-phenyläthyl)-hydantoin* erhält man durch Behandlung von 5-Methyl-5-styrylhydantoin mit Brom. F. 207°. — *Therapeut. Verwendung.* (Schwz. P. 250 375 vom 24/8. 1946, ausg. 1/11. 1948.)

BRÖSAMLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *5-Sulfanilamido-3,4-dimethylisoxazol* (I). Man behandelt 3,4-Dimethyl-5-aminoisoxazol in Pyridin + Aceton mit *p*-Acetaminobenzolsulfonsäurechlorid unterhalb 30°. Das entstandene 5-*p*-Acetaminobenzol-

sulfonamido-3,4-dimethylisoxazol (Prismen aus A., F. 210°) wird mit HCl gekocht. Beim Versetzen mit Na-Acetat wird I gefällt: Prismen, F. 193°. — *Na-Salz*, Prismen mit 5 H₂O, lösl. in W. bei 37° zu 16%, bei 25° zu 7,6%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Beim Schütteln der wss. Lsg. mit überschüssigem I senkt sich der p_H-Wert von > 8 auf 7,2. Die filtrierte Lsg. kann bei 100° ohne Veränderung sterilisiert werden. — *Li-Salz*, Prismen mit 4 H₂O, lösl. in W. bei 0–5° > 20%. Beim Schütteln mit überschüssigem I beträgt der p_H-Wert 7,2–7,4. — Die Lsgg. der Ca- u. Mg-Salze verhalten sich ähnlich. Konz. Lsgg. von I-Salzen mit Diäthanolamin, Äthanolamin oder Äthylendiamin zeigen ein p_H: 7,2–7,4. — Verwendung von I als *Therapeuticum*, bes. gegen Strepto-, Pneumo-, Meningo- u. Staphylokokken. Geringe Giftigkeit. (Schwz. P. 248 965 vom 7/1. 1946, ausg. 16/3. 1948. A. Prior. 11/7. 1944.) LANGER. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Pyridyl-3-carbinolacetat* (I). Man erhitzt Pyridyl-3-carbinol mit einem Acetylierungsmittel, z. B. Essigsäureanhydrid. Kp.₁₉ 122°. I ist leicht lösl. in W. sowie in den üblichen organ. Lösungsmitteln, schwer lösl. in Ligroin u. Petroläther. *Blutdrucksenkende Wirkung*. (Schwz. P. 251 252 vom 4/6. 1946, ausg. 16/7. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

Dr. A. Wander Akt.-Ges., Bern, übert. von: Rudolf Hirt, Muri bei Bern, Schweiz, *Darstellung eines basischen Amids einer 2-Thioalkylcinchoninsäure*. Man setzt ein Salz des Äthylmercaptans mit 2-Halogencinchoninsäurediäthylaminoäthylamid in Ggw. von A. als Lösungsmittel um zu 2-Thioäthylcinchoninsäurediäthylaminoäthylamid, weiße Nadeln. *Therapeut. Verwendung*. (Schwz. P. 248 637 vom 17/11. 1945, ausg. 16/2. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

Servita Gyógyszergyár és Vegyipari R. T., Budapest, Gyözö Bruckner, Gábor Fodor und József Kiss, Szeged, Ungarn, *Herstellung von 1-Phenyl-3-methyl-6,7-diäthoxyisochinolin* (I). 1,2-Diäthoxybenzol wird mit einer den Propionsäurerest abgebenden Verb., wie Propionsäure, Propionsäurechlorid bzw. -anhydrid, zu 3,4-Diäthoxyphenyläthylketon kondensiert, dieses mittels Nitrosierungsmitteln in 3,4-Diäthoxyphenyl- α -isonitrosoäthylketon übergeführt, diese Verb. zu dem entsprechenden Aminoalkohol red., die NH₂-Gruppe mit einer den Benzoessäurerest abgebenden Verb. acyliert u. schließlich der erhaltene Acylaminoalkohol mittels W. entziehender Mittel zu I, F. 126°, kondensiert. *Krampf lösende Wirkung*. (Schwz. P. 253 591 vom 29/1. 1947, ausg. 1/12. 1948. Ung. Prior. 22/10. 1946.) BRÖSAMLE. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, 2-(*p*-Acetylamino)benzolsulfonamido)-4-methylpyrimidin. Man erhitzt das entsprechende 6-Carbonsäurepyrimidin zwecks Decarboxylierung in Ggw. einer inerten, hochsiedenden, organ. Fl., z. B. Chinolin oder Dimethylanilin, u. zweckmäßig eines Katalysators, wie Kupferbronze. F. 242° (Eisessig). *Baktericides Mittel*. (Schwz. P. 248 477 vom 20/3. 1945, ausg. 2/2. 1948. E. Prior. 4/11. 1943.) BRÖSAMLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 2-[N⁴-(α -N-Pyridiniumpropionyl)-sulfanilamido]-pyrimidinchlorid (I). Man versetzt 789 (g) 2-Sulfanilamidopyrimidin in 5 Liter W. bis zur Lsg. mit konz. HCl u. dann tropfenweise mit 789 α -Chlorpropionylchlorid bei 0–5°. 450 des entstehenden [N⁴-(α -Chlorpropionyl)-sulfanilamido]-pyrimidins (F. 223–224° Zers.) werden mit 1300 cm³ Pyridin gekocht, wobei I ausfällt. Kristalle, sintern bei 234°, F. 235–236° (Zers.). Leicht lösl. in W., weniger in Alkohol. *Therapeuticum*. (Schwz. P. 254 462 vom 8/12. 1945, ausg. 16/12. 1948. A. Prior. 16/8. 1944. Zusatz zu Schwz. P. 248 638; C. 1948. E. 791.) LANGER. 4807

Cilag Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, 2-Carboxymethylamino-4-aminotriazin-(1,3,5) (I). Man setzt 2,4-Diaminotriazin-(1,3,5) mit Monochloressigsäure um, wobei sich I bildet, ein farbloses, amorphes Pulver, das sich ab 230° zers., zu ca. 0,5% in W. von Zimmertemp. löst u. in Alkalien, wss. NH₃-Lsg. u. heißem W. gut lösl. ist. *Therapeuticum* oder Zwischenprodukt. (Schwz. P. 249 374 vom 19/6. 1946, ausg. 16/4. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 2-Amino-4-n-butylamino-1,3,5-triazin. Man ersetzt in 2-Amino-4-butylamino-6-halogen-1,3,5-triazin das Halogenatom mit red. Mitteln, wie z. B. H₂, Zn-Staub oder H₂ in Ggw. eines Schwermetallkatalysators, durch Wasserstoff. Weiße, glänzende Kristalle, F. 122°. Sie werden bei 124° wieder völlig kristallin u. schm. bei 144° erneut. — *Heilmittel* oder *Zwischenprod.* für die Herst. von therap. Verbindungen. (Schwz. P. 252 530 vom 16/8. 1946, ausg. 16/10. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von d-Lysergsäurediäthylamid* (I). Man bringt d-Isolysergsäureazid mit Diäthylamin zur Rk. u. trennt das d-Isolysergsäurediäthylamid von I ab. Die neue Verb., C₂₀H₂₅ON₃, krist. aus Bzl. in zugespitzten Prismen, F. 80 bis 85° (korr.) unscharf unter Zers.; sie ist in W. schwer, in CH₃OH u. A. sehr leicht löslich. $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$ (c = 0,4 in Pyridin). — *Heilmittel*. (Schwz. P. 252 921 vom 30/4. 1943. ausg. 16/10. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: A. Stoll, A. Hofmann und F. Troxler), Herstellung von Urethanen mit Lysergsäure-Ringsystem. Man setzt Lysergsäure- oder Isolysergsäureazide zu den entsprechenden Isocyanaten um, läßt diese mit einem Alkohol reagieren u. erhält dann Urethane der allg. Formel $RNHCOOR'$, in der R den um eine Carboxylgruppe verminderten Rest $C_{15}H_{15}N_2$ von Lysergsäure oder Isolysergsäure u. R' einen Alkylrest bedeuten. Z. B. führt man d-Lysergsäurehydrazid mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg. in das d-Lysergsäureazidhydrochlorid über u. kocht dieses zur Urethanbildung nach starker Trocknung in Bzl. unter Zusatz von Methanol. Man erhält nach Umkristallisieren aus Methanol u. Chlf. 8-Methylergolenyl-7-carbamidsäuremethylester, F. 236—237° (Zers.). In analoger Weise werden hergestellt: d-6-Methylisosergerolenyl-8-carbamidsäuremethylester, F. 180°, 6-Methylergolenyl-8-carbamidsäureäthylester, F. 237—238° (Zers.), 6-Methylisosergerolenyl-8-carbamidsäuremethylester, F. 177°, 6-Methylergolenyl-7-carbamidsäurepropylester, F. 200—202° (Zers.) u. 6-Methylisosergerolenyl-8-carbamidsäurepropylester, F. 207 bis 208° (Zers.). Alle Prodd. geben die KELLERsche Farbreaktion auf Lysergsäure u. die für die Mutterkornalkaloide typ. blaue Fluorescenz. Sie zeichnen sich weiter durch gute Beständigkeit u. gute Kristallisationsfähigkeit aus. (Schwed. P. 123 423 vom 21/11. 1947, ausg. 30/11. 1948. Schwz. Prior. 18/12. 1946.) JÜRGEN SCHMIDT. 4807

G. Analyse. Laboratorium.

Floyd Todd, Eine neue Konstruktion für einen Vakuumdruckregler. Beschreibung eines neuen, auf verschied. Drucke zwischen 0,1 u. 50 mm Hg genau einstellbaren Reglers von hoher Empfindlichkeit mit Hg- oder Butylphthalatfüllung. (Analytic. Chem. 20. 1248—49. Dez. 1948. Springfield, Pa., Todd Sci. Co.) METZNER. 5026

Gerald R. Lappin, Ein verbessertes Halbmikro-Destillierrohr. Ein 10 ml-Reagensrohr mit eingeschnürtem Oberteil u. seitlich angesetztem Dampfableitungsrohr (Kühler) hat sich für die Dest. kleiner Mengen bewährt. (J. chem. Educat. 25. 657. Dez. 1948. Yellow Springs, Ohio, Antioch Coll.) BLUMRICH. 5038

J. St. L. Philpot und G. H. Cook, Ein abbildendes interferometrisches optisches System für die Ultrazentrifuge. Durch eine Zylinderlinse, die die Inhalte der zweiteiligen Zentrifugenzelle auseinandergezogen abbildet, wurde ein RAYLEIGH-Interferenzrefraktometer zur photograph. Aufnahme von Diagrammen (Brechungsindexunterschied zum Lösungsmitt. gegen Abstand in der Zelle) geeignet gemacht. — Vorteile vor der Schlierenmeth. usw. (Research 1. 234—36. Febr. 1948. Maidenhead, Courtaulds Ltd.; Wells, Scophony Ltd.) BLUMRICH. 5048

Kircher, Neuzeitliche Mikroskopie. Vortrag über die Entw. der Mikroskopie. (Farbe u. Lack 54. 145—46. Juli 1948. Leverkusen.) DEHN. 5056

Lennart Hagdahl, Einige technische Verbesserungen in der Adsorptionsanalyse. Die bisher bei interferometr. Kontrolle des Auslaufs (TISELIUS, CLAESSON) infolge inhomogener Übergänge (Schräglage der Fronten) oft verschwindenden Interferenzstreifen lassen sich bei Einschalten eines capillaren, mit Sand gefüllten Mischers dauernd sicher verfolgen. Ferner werden die Übergänge schärfer, wenn mehrere Säulen abnehmender Durchmesser mit engen Zwischenstücken verwendet werden, was sowohl frontale als auch Entwicklungs- u. Eluierungsanalysen, z. B. von Zucker- u. Aminosäuregemischen an Carboraffin, wesentlich verbessert. — Formen von verschraubbaren, metallenen Säulen, Zwischenstücken u. Mischern, sowie ihre Füllung u. Benutzung werden beschrieben. (Acta chem. scand. 2. 574—82. 1948. Upsala/Schweden, Inst. f. Biochem. u. Physik. Chemie.) BLUMRICH. 5062

J. V. Košťiř, Verteilungschromatographie. Es werden die Grundzüge des Verf., die Vorbereitung des Mediums, die Verwendung von Indikatoren bei der Analyse sowie die ein- u. zweidimensionale Chromatographie u. die allg. Anwendbarkeit der Meth. beschrieben. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 115—17. Mai 1948.) STEINER. 5062

Pehr Edman, Eine Technik für Verteilungschromatographie an Stärke. Kartoffelstärke hat sich als geeigneter Träger für W. bei der Verteilungschromatographie erwiesen. Ihre Vorreinigung, die Herst. der Treunsäulen, Ausführung der Verss. u. eine durch Uhrwerk angetriebene, automat. Vorr. zur Auswechslung der Vorlagen für den sehr langsamen Ablauf werden beschrieben. — Die Technik hat sich bei der Trennung von Peptiden, Purinen u. Nucleosiden bewährt. (Acta chem. scand. 2. 592—96. 1948. Lund/Schweden, Univ., Dep. of Physiol. Chem.) BLUMRICH. 5062

I. M. Hais und V. Rábek, Die Anwendung der Verteilungschromatographie auf Papier. Literaturübersicht über Verwendung der Verteilungschromatographie auf Filtrierpapier nach verschiedenen Gesichtspunkten. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 125—37. Juni 1948; 43. 80—94. April 1949.) STEINER. 5062

W. A. P. Fisher, *Ein großflächiger Kompensator vom Berektyp*. Kurze Beschreibung eines opt. Kompensators, bei dem eine Platte aus dem lichtdurchlässigen Harz C.R. 39, die unter Druck erstarrt ist, die Rolle des doppelbrechenden Kristalles im Kompensator nach BEREK übernimmt. (Nature [London] 161. 848. 25/5. 1948. Farnborough, Hants, Royal Aircraft Establ.) REUSSE. 5063

A. Pokorný, *Die Verwendung fester Elektroden bei der Spektralanalyse*. Es werden die Ergebnisse von Verss. mit verschied. Formen von Elektrodenspitzen, die geeignetste Elektrodenform für halbquantitative Best. u. ein Standardtyp für quantitative Best. von Elementen in Stählen u. Gußstücken beschrieben. (18 Abb.) (Chem. Obzor 23. 101—05. 30/6. 1948. Prag.) STEINER. 5063

H. R. Clayton, *Eine Schnellmethode zur spektroskopischen Analyse*. Vf. empfiehlt, zur Beschleunigung spektrophotograph. Metallanalysen jede Einzelaufnahme für sich zu entwickeln, ultraschnell arbeitende Entwickler u. Fixierbäder sowie empfindliche Platten zu verwenden, die Platten in einem elektr. Ofen durch beidseitige Erwärmung zu trocknen. Eine Einzel-Routine-Analyse dauert dann etwa 9 Min., die Anfertigung einer Duplikataufnahme (die eine etwa 30% höhere Genauigkeit erreichen läßt) dauert 2 Min. länger. (J. Soc. chem. Ind. 67. 270—73. Juli 1948. Chalfont Park, Gerrards Cross, Bucks., British Aluminium Co., Ltd.) A. REUTER. 5063

Wilfrid R. Foster, *Eine Skala für die direkte Ablesung der Analysenwerte auf Röntgenspektrometerdiagrammen*. Vf. beschreibt eine Skala, die, an die u. Röntgenogramme angelegt, gestattet, direkt die d-Werte der Interferenzen abzulesen, so daß man sie nicht mehr aus den abgelesenen BRAGGSchen Winkeln zu errechnen braucht. — 1 Abbildung. (Analytic. Chem. 20. 489—90. Mai 1948. Detroit, Mich., Champion Spark Plug.) GERHARD GÜNTHER. 5063

M. L. Nichols und Blanche L. Ingram, *Künstliche Farbstandards für Methylgelb und Methylorange*. Haltbare Vergleichslsgg. für 0,2 ml 0,1%ig. Methylgelb/100 ml bei pH 3,8 u. für 0,3 ml 0,1%ig. Methylorange/100 ml bei pH 4,0 wurden aus 10 bzw. 20 ml 0,002 mol. $K_2Cr_2O_7$ u. 30 bzw. 27 ml 0,2 mol. $Co(NH_4)_2(SO_4)_2/100$ ml hergestellt. Sie haben nicht dieselben Absorptionsspektren wie die Indicatorlsgg. u. sind deshalb nur bei Tageslicht für pH -Messungen u. Titrationen brauchbar. Die Lösungspare wurden mit einem Tristimuluscolorimeter (3 verschied. Farbfiltern) untersucht. Daraus ergaben sich nach der Formel von JUDD restliche Farbabweichungen, die viel kleiner sind als die einer ähnlichen, von BÖTTGER für Methylgelb vorgeschlagenen Mischung. (Analytic. Chem. 20. 1188—91. Dez. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) BLUMRICH. 5068

Maurice Pesetz, *Neue Methode zur chemischen Bestimmung des Wassers*. Zur Best. von geringen Mengen W. in Lösungsmitteln benützt Vf. die Tatsache, daß *Pb-Tetracetat* (I) durch W. nach der Formel $(CH_3COO)_4Pb + 2 H_2O \rightarrow PbO_2 + 4 CH_3COOH$ in PbO_2 u. Essigsäure zersetzt wird. Die Bldg. dieses unlösl. PbO_2 wird als Bestimmungstest für das gesuchte W. benützt. — A u s f ü h r u n g: I wird aus 80 cm³ Eisessig (F. 16—16,6°) u. 20 g Pb_2O_4 durch 15 Min. Rühren bei 40—50° u. Erhitzen auf 70—80° bis zur völligen Lsg. hergestellt. Das beim Abkühlen auskrist. I wird schnell abgesogen, mit 50 cm³ Eisessig u. hierauf 100 cm³ PAe. ohne Trockenwerden gewaschen u. bei 40° im Vakuum getrocknet. I-Reagens: In einem 100-cm³-Kolben werden ca. 3 g I mit reinem wasserfreiem Bzl. gelöst. Geringe Mengen PbO_2 setzen sich ab oder werden abzentrifugiert. Jod-Essigsäurereagens (II): 50 cm³ Eisessig werden unter Kühlung mit 50 cm³ NaOH-Lsg. (D. 1,4) u. 7,5 g KJ in 50 cm³ W. versetzt u. im Dunkeln aufbewahrt. Qualitativer Wassernachw.: 5 cm³ I-Reagens mit 1—2 cm³ Lösungsmittelprobe versetzen. Bei Ggw. von W. sofortige Gelbbraunfärbung u. Ausfallen des braunen PbO_2 . Empfindlichkeit 1 : 200000 bei Lösungsmitteln ohne Hydroxyl. Methanol u. A. geben bei gleicher Empfindlichkeit nur Gelbbraunbis Braunfärbung, die mit einer Farbskala verglichen werden kann. — Quantitative Wasserbest.: In ein trockenens mit Stopfen versehenes Zentrifugierrohr mit 5 cm³ Probe werden 10 cm³ I-Reagens gegeben. Nach 30 Min. im Dunkeln wird zentrifugiert. Nach Abgießen wird das PbO_2 mit 5 cm³ Bzl. gewaschen, zentrifugiert u. wieder dekantiert. Man fügt 1 cm³ Aceton zu, suspendiert, löst in 20 cm³ II u. titriert mit 0,02N $Na_2S_2O_3$: 1 cm³ entspricht 0,00036 g W. in der Probe. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1108 bis 1109. Nov./Dez. 1948. Paris, Wissenschaftl. Dienst Roussel-Uclaf.) ROTTER. 5074

R. H. Cherry, *Bestimmung von Wasserdampf*. Es wird auf die besonderen Vorzüge der therm. Leitfähigkeitsmessung für die laufende Gasanalyse, namentlich zur quantitativen Wasserbest., aber auch auf die Grenzen dieser Meth. hingewiesen. Zur Eichung eines für die Wasserbest. in Luft u. anderen Gasen geeigneten Gerätes wird ein Saturator beschrieben, mit dem man einen mit Wasserdampf gesätt. Gasstrom im Temperaturbereich zwischen 0,5 u. 45° u. bis zu 1000 cm³/Min. erhalten kann. Das Gas, das dieser Saturator liefert, zeigt eine bis auf $\pm 0,01$ Vol.-% konstante Wasserdampfkonz. Nach diesem

Prinzip lassen sich Registriergeräte mit ausgezeichneter Eichkonz. u. Nullpunktsbeständigkeit herstellen. Der (maximumfreie) verwertbare Taupunktsbereich für Wasserdampf in Luft, N_2 oder O_2 liegt zwischen -18° u. 50° sowie oberhalb 80° ; diese Taupunkte entsprechen ungefähr 0,16% bzw. 12,3 u. 47,4 Vol.-% Wasserdampf. Ferner wird ein Verf. beschrieben, um diese Meth. auch ohne Verwendung von Gas-Wasserdampfgemischen in transportablen Geräten auswerten zu können (indirektes Kalibrierungsverf. mit O_2 -Luftgemischen von äquivalenter therm. Leitfähigkeit). (Analytic. Chem. 20. 958—62. Okt. 1948. Philadelphia, Leeds & Northrup Co.) HENTSCHL. 5086

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Clément Duval, *Automatische Gravimetrie in der anorganischen Chemie*. Vortrag über neue gravimetr. Arbeitsweisen, die sich der Thermowaage von CHEVENARD bedienen, um durch Erhitzen auf bestimmte Tempp. gesicherte Zuss. von Ndd. zu erzielen u. Gemische ohne Trennungen, u. U. auch ohne bes. Einwägung, zu analysieren. Da die Waage jede Gewichtsänderung während des Erhitzens photograph. registriert u. das Diagramm auch den Ausschlag für ein Pichgewicht enthält, liegen die Meßdaten dokumentarisch vor. Vorgetragen werden thermograph. Unterss. von Filtrierpapier (Trocknung bis 180° , Verkohlung u. Veraschung, Konstanz über 675°) u. Asbest (nur bis 283° gewichtskonstant), die stufenweise Zers. von Ca-Oxalat über $CaCO_3$ zu CaO, die Best. von Ca neben viel Mg ohne Trennung durch Erhitzen der Oxalate auf 500° u. 900° (Ca aus CO_2 -Verlust) u. die Analyse einer Cu-Ag-Legierung, wobei dem Diagramm die Einwaage in den Tiegel, in dem dann in HNO_3 gelöst, eingedampft u. geglüht wird, das Gewicht von $AgNO_3 + CuO$ u. von Ag + CuO entnommen wird. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 432—40. Dez. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) BLUMRICH. 5106

P. Karsten und C. A. J. Grabé, *Die Nitratbestimmung nach Cotte und Kahane*. Die Meth., die auf der Red. von Nitrat mit $Fe(OH)_2$ in stark. alkal. Milieu (Ag_2SO_4 als Katalysator) beruht, wird auf Grund eigener Verss. ausführlicher erläutert. Pro Millimol NO_3^- sollen 2,7 g $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, in möglichst wenig warmem W. gelöst, angewendet werden. Ag_2SO_4 wird als 0,5%ig. Lsg. (20 cm³) zugefügt. NH_3 soll mit Dampf abdest. werden. Bei Anwesenheit von Schwermetallen wie Bi, Hg, Pb u. Cu muß mehr $FeSO_4$, bei Sulfidgeh. muß in W. suspendiertes Ag_2SO_4 zugesetzt werden. Als Vorzüge der Meth. sind schnelle Ausführbarkeit u. Fehlen von Gasblgd., wodurch Mitreißen von Laugeteilchen ausgeschlossen wird, genannt. (Chem. Weekbl. 44. 237—38. 24/4. 1948. Delft, TH, Labor. voor Anal. Scheikunde.) FREE. G 243

A. J. Berry, *Verwendung von Tartrazin bei der Bestimmung von Chlor nach Volhard*. Bei der Chlor-Best. nach VOLHARD verwendete Vf. bei der Rücktitration der überschüssigen Ag-Ionen mit Chlor- oder Rhodanid-Ionen Tartrazin als Indicator. Am Umschlagspunkt entfärbt sich der Nd., u. die Lsg. wird tief citronenfarbig. Die Fehlergrenze bei dieser Bestimmungsmeth. liegt bei 0,03% absolut. (Analyst 73. 505—06. Sept. 1948. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) GERHARD GÜNTHER. G 247

Rudolf Lang, *Rutheniumsulfat als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung von telluriger Säure*. Die Verwendung von Ru-Salz als Katalysator ermöglicht die direkte Titration von TeO_2 mit $KMnO_4$ (I), die sonst nur durch Übertitrieren u. Rücktitration möglich ist. — 0,5 g Ru(III)-Chlorid, mit H_2SO_4 weitgehend abgeraucht u. mit W. zum Liter gelöst, dient als Katalysatorlösung. Von dieser gibt man einige Tropfen zu 100 ml der chloridfreien, 5—15 Vol.-% H_2SO_4 enthaltenden, sd. Lsg. von TeO_2 u. titriert mit 0,1nI-Lsg. auf rosa. (Z. analyt. Chem. 128. 484-85. 1948. Waiblingen.) METZENER. G 255

A. Maschka und H. Frauenschill, *Einfache titrimetrische Bestimmung von Carbonat neben Nitrit und Nitrat*. Man neutralisiert die Probe gegen Phenolphthalein, so daß Bicarbonat neben Nitrit u. Nitrat vorliegt, gibt einen aliquoten Teil davon unter Umrühren in einen gemessenen Überschuß von 0,1 mol. Aminosulfonsäure (I) (Pipettenspitze muß in die Lsg. tauchen): $NH_4HSO_3 + NaHCO_3 = H_2O + CO_2 + NH_2NaSO_3$ u. titriert die überschüssige I u. das Bisulfation, das durch Zers. des Nitrits entsteht ($NH_2HSO_3 + NO_2^- = HSO_4^- + H_2O + N_2$), gegen Methylorange zurück. Die verbrauchte I entspricht dem Bicarbonat; die zur Zerstörung der HNO_2 benötigte I geht in HSO_4^- über, das bei der Rücktitration ebenso viel Lauge verbraucht wie die I, aus der sie gebildet worden ist. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 128—29. Juli 1948. Wien, TH, Physikal.-Chem. Inst.) WESLY. G 260

D. F. Phillips und S. E. Hermon, *Schnellbestimmung geringer Mengen von Silicium in Magnesiumlegierungen*. Allgemein wird Si in Gebh. von 0,02—0,25% in Mg-Legierungen durch Lösen in bromierter HNO_3 , Zugeben von H_2SO_4 und Abrauchen als SiO_2 ausgefällt. Diese Meth. ist zeitraubend u. erfordert viel Sorgfalt beim Findampfen. In Anlehnung an

eine Si-Schnellbest. in Al-Legierungen wird vor dem Eindampfen Gelatine zugesetzt. Genaue Angaben über Ausführung u. Ergebnisse. (Metallurgia [Manchester] 38. 179—80. Juli 1948.) K. STEIN. G 261

Karl Friedrich Jahr, *Die konduktometrische Bestimmung des glasigen Natriummetaphosphats (Grahamschen Salzes) auch in Gegenwart von Orthophosphationen.* Beim Titrieren von GRAHAMSCHEM Salz mit Ba- oder Ca-Acetat ändert sich die Leitfähigkeit nach Verbrauch von 1 Mol. auf 4 NaPO₃ (Zeit-Rk.; lösl. Komplexe) u. von 1 Mol. auf 2 NaPO₃ (unlös. Erdalkalimetaphosphate). Titriert man umgekehrt vorgelegtes Ca-Acetat mit einer Metaphosphatlsg., so kann deren Geh. in 15 Min. auf $\pm 0,5\%$ genau bestimmt werden. — PO₄³⁻ stört in schwach essigsaurer Lsg. bei der direkten Meth. nicht, bei der inversen nur in großer Menge. (Forsch. u. Fortschr. 24. 3. Nov. 1948. Berlin.) BLUMRICH. G 264

L. Jenšovský, *Eine einfache Ausführungsform der Gutzeitschen Probe und ihre Verwendung zur quantitativen colorimetrischen Arsenbestimmung.* (Vorl. Mitt.) Eine einfache App. gestattet die Ausführung der GUTZEITSCHEN Probe in einer Verdünnung bis 1:10⁸ u. einer Menge bis zu 0,05 γ. Die Meth. ersetzt die übliche Prüfung auf Filterpapier u. gestattet die colorimetr. Best. des As. Die App. kann auch zum Nachw. anderer Stoffe, z. B. von Methanol u. Cyaniden, verwendet werden. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 31. Febr. 1948. Prag, Univ., Inst. f. anorg. u. gerichtl. Chemie.) STEINER. G 265

Louis Truffert, *Die mikrochemische Untersuchung der Metalle.* Kurzer Überblick über mikrochem. Rkk. der Metalle mit organ. Reagenzien u. ihre halbquantitative Auswertung. (Ann. Falsificat. Fraudes 41. 368—69. Juli/Sept. 1948.) FRETZDORFF. G 270

M. Georges Denigès, *Identifizierung sehr geringer Mengen metallischen Magnesiums.* 1—2 mg des zu untersuchenden Metalls werden in 2—4 Tropfen konz. HCl gelöst. In je 1 Tropfen dieser Lsg. weist man das Mg entweder als Mg(NH₄)PO₄ oder in einer Mikro-Rk. unter dem Mikroskop als MgSO₄ nach. Ein weiterer Nachw. beruht auf dem Auftreten einer kastanienbraunen Färbung bei der Zugabe von 1 Tropfen alkal. Hypobromit oder Hypochlorit zu der mit CaCO₃ behandelten schwefelsauren Lsg. des Metalls. Ebenfalls charakterist. ist die Rk. des Mg mit einer ammoniakal. Lsg. von HgSO₄: Aufbrausen u. Abscheidung von metall. Hg. Das so mit Hg aktivierte Mg vermag dann auch H₂O zu zersetzen, diese Rk. klingt aber mit der Zeit ab, da sich eine Schutzschicht von MgO bildet. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 86. 3—4. 1948.) FRETZDORFF. G 282

C. W. Barker und R. S. Young, *Die Bestimmung von oxydischem Zink in Erzen und Konzentraten.* Die Best. des oxydischen Zinkes neben sulfid. gebundenem geschieht durch lstd. Lösen der Probe bei 30—40° in einer 2 Vol.-%ig. Lsg. von H₂SO₄, welche mit SO₂ gesättigt ist. Bei diesem Verf. gehen die Zinkferrite nicht in Lösung. (J. Soc. chem. Ind. 67. 61. Febr. 1948. Broken Hill, Nord Rhodesia.) ENSSLIN. G 288

M. M. Rainess und Ju. A. Larionow, *Zur Frage der Colorimetrierung des Aluminiumoxychinolats.* Vff. untersuchen verschied. organ. Verb. als Lösungsm. für das Al-Oxychinolat (I) u. finden für die Grenzen des Nachw. der Färbung von I folgende Zahlen in mg Al/10 cm³ Lsg.: CCl₄ 0,002; Chlf. 0,002; Bzl. 0,002; Butylacetat 0,005; PAe. 0,01 u. Isoamylalkohol 0,02. Die Anwendung von CCl₄ zeigt gewisse Vorteile vor den anderen Lösungsmitteln. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1000. Aug. 1948. Staatl. Inst. für angew. Chemie.) v. FÜNER. G 294

M. Georges Denigès, *Drei mikrokristalline Reaktionen des Indiums.* Beschreibung von 3 mikrochem. Rkk. des Indiums, die zur Identifizierung dieses Metalls die Beobachtung der charakterist. Kristalle seines Chlorids, Nitrats u. Sulfats unter dem Mikroskop benutzen. Außerdem weist Vf. auf die Möglichkeit hin, in mittels seines schwerlös. Jodids InJ₃ nachzuweisen. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 86. 5—7. 1948.) FRETZDORFF. G 296

A. D. Melaven und K. B. Whetsel, *Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums.* Zur colorimetr. Best. des Re als Thiocyanatkomplex ist die vorherige Entfernung des Mo, das einen ähnlich gefärbten Komplex bildet, dessen Entstehung durch kein Reagens vollständig verhindert werden kann, nötig. Hierfür dient die Ausfällung des Mo mit α -Benzoinoxim (I) in schwefelsaurer Lösung. — A u s f ü h r u n g: Zu 25 ml Probelsg., 4—7n an H₂SO₄, werden bei ca. 5° 2 ml 2,5%ig. alkoh. I-Lsg. gegeben. Nach 10—15 Min. im Eisbad wird filtriert u. der Nd. mit kalter, frisch bereiteter Mischung (30 ml derselben I-Lsg. + 10 ml konz. H₂SO₄ + W. zur Ergänzung auf 1 Liter) gewaschen. Das Filtrat wird mit soviel Waschlsgigkeit verd., daß sich 95 ml ergeben. Aus diesem krist. in 1,5 Std. überschüssiges I aus (später auskristallisierendes I würde durch Adsorption des Re-Komplexes die Farbe der Lsg. schwächen). Dann gibt man je 2 ml 20%ig. KCNS-Lsg., darauf 20%ig. SnCl₂-Lsg. hinzu u. füllt mit W. auf 100 ml auf. Nach 10—15 Min. wird filtriert, die ersten 20—25 ml werden verworfen, der Rest des Filtrats nach 30—40 Min. Stehen (geschützt vor Sonnenlicht) unter Beachtung eines Leervers. photometriert. Genauigkeit

$\pm 2\%$ bei Mengen von 0–0,8 mg Fe neben ≤ 1 mg Mo, während größere Mo-Mengen in dem mit I gebildeten Nd. einen Teil Fe okkludieren. (Analytic. Chem. 20. 1209–11. Dez. 1948. Knoxville, Tenn., Univ. of Tennessee.) METZENER. G 352

E. C. Dawson, *Neue Reaktion von Eisen mit Dithizon*. Sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} reagieren in wss. Lsg. bei pH 9 langsam mit Dithizon (I), im Überschuß bis zum Verschwinden des letzteren. Die entstandene Verb. enthält ca. 15% Fe, ist dunkelgelb, in W. lösl. u. beständig gegen Säuren, SO_2 u. H_2O_2 . Kochende NaOH macht daraus das Fe stets zweiwertig frei. — Bestimmungen anderer Metalle mit I können neben viel Fe zu hoch ausfallen (Pb, Zn, Bi u. a., bes. direkt colorimetr.). Dann sollte bei der Umsetzung mit I der pH -Bereich von 8 bis 10 vermieden werden. Wenn nötig, ist eine Reinigung, die beschrieben wird, anzuschließen. — Die braunen Verunreinigungen des I enthalten seine gelbe Fe-Verb. neben roten Dithizonaten. (Analyst 73. 618–19. Nov. 1948. Southhall, Middlesex, Kearly & Tonge Ltd.) BLUMRICH. G 354

Sudhir Chandra Shome, *Colorimetrische Bestimmung von Eisen mit Isonitrosodimethyl-dihydroresorcin*. $\text{Fe}(\text{III})$ - u. $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen geben mit dem Reagens tiefblaue Färbungen gleicher Lichtdurchlässigkeit (Absorptionsmaximum bei 620 $\mu\mu$), die nach wenigen Min. konstant, sehr stabil u. vom pH zwischen 3,8 u. 11,3 unabhängig ist u. dem Beckerschen Gesetz folgt. Colorimetr. Bestimmungen mit einem Duboscq-Colorimeter bei pH 4–5 ergaben eine Empfindlichkeit von 1 : 50 Millionen u. wurden nur durch Cu^{++} u. Cr^{+++} (Eigenfarbe) erheblich gestört, nicht aber durch relativ große Mengen Ni-, Co-, Al-, Zn-, Mn-, UO_2 -Ionen u. verschied. Anionen (die Best. von Fe^{+++} , nicht aber die von Fe^{++} , stört HPO_4^{--} , $\text{HA}_2\text{O}_4^{--}$, F^- , Citrat- u. Oxalation). — Der mit Fe^{++} entstehende Komplex wurde dargestellt u. seine Zus. als $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ermittelt. (Analytic. Chem. 20. 1205–08. Dez. 1948. Bangalore/Indien, Indian Inst. of Sci.) BLUMRICH. G 354

G. Victor Potter und **Clarence E. Armstrong**, *Die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen und Titan in kathodisch abgeschiedenem Nickel*. Ca. 0,1 g des zu untersuchenden Ni wird in möglichst wenig konz. HNO_3 gelöst, mit 5 ml W. verd., 5 ml Tiron-Reagens (4 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$ in 100 ml W.) zugegeben, mit NH_3 auf pH 4,7 \pm 0,1 u. mit Pufferlsg. (mol.-Na-Acetatlsg. + mol.-Essigsäure, 1 : 1) auf 50 ml gebracht. Diese Lsg. wird bei 560 $\mu\mu$ zur Best. des Fe photometriert, danach die Fe-Farbe mit einigen Kristallen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gebleicht u. die Lsg. bei 399 $\mu\mu$ photometriert, um das Ti zu bestimmen, wobei sich gute Übereinstimmung mit anderen Verf. ergibt. (Analytic. Chem. 20. 1208–09. Dez. 1948. Towanda, Pa., Sylvania Electric Prod., Inc.) METZENER. G 354

—, *Die Bestimmung von Kupfer in Kohlenstoff- und niedrig legierten Stählen*. Von der BRITISH IRON AND STEEL RESEARCH ASSOCIATION wurde eine Meth. zur Best. von Cu ausgearbeitet. Sie beruht auf der Trennung des Cu als Sulfid aus einer schwefelsauren Lsg., Auflösung des Rückstandes in HNO_3 u. Titration mit Jod. Genaue Angaben über die Ausführung. (Metallurgia [Manchester] 38. 342–45. Okt. 1948.) K. STEIN. G 354

R. St. J. Emery und **D. W. Curtis**, *Die colorimetrische Bestimmung von Wolfram in Schnelldrehstählen mit Ammoniumthiocyanat und Titanchlorid*. Nach den Methoden von VAUGHAN u. HAYWOOD u. WOOD können mit dem SPEKKER-Absorptiometer aus einer Einwaage in 2–3 Std. Mn, Cr, V, Mo, Ni u. Co bestimmt werden. Durch Verwendung eines Teiles der Ausgangslsg. kann auch W. mit dem SPEKKER-Absorptiometer bestimmt werden. Die Abweichungen gegen die gewichtsanalyt. Best. sind sehr gering, u. das Verf. ist sehr zuverlässig. Genaue Angaben über die Ausführung der Methode. (Metallurgia [Manchester] 38. 113–14. Juni 1948. Smethwick, Guest, Keen & Nettlefold's Ltd.) K. STEIN. G 354

Rene Bailly, *Infrarotes Licht zur Mineralbestimmung*. Viele Mineralien sind für sichtbares Licht undurchlässig, für infrarotes Licht aber durchlässig. Mit Hilfe einer für Infrarot empfindlichen Zelle bestimmte Vf. Absorption, Brechzahlen (Prismenmeth.), Doppelbrechung, Achsenwinkel u. opt. Charakter folgender Mineralien: Molybdänglanz, Antimonit, Bournonit, Stephanit, Enargit, Tetraedrit, Tennantit, Wolframit, Chromit, Hämatit, Göthit, Hauerit, Zinkblende. Für Wolframite bestimmte Vf. auch die Änderung der Brechzahlen mit dem Chemismus, für Göthit die Dispersion von 5000–9000 Å (Amer. Mineralogist 33. 519–31. Sept./Okt. 1948. St. Louis, Miss., Univ.) W. FABER. 5290

R. C. Emmons und **R. M. Gates**, *Die Anwendung der Beckeschen Linien-Farben bei der Bestimmung des Brechungsindex*. Die Dispersion von Immersionsflüssigkeiten ist allg. wesentlich größer als bei den meisten Mineralien mit dem gleichen Brechungsindex. In der Beckeschen Linie treten Farben auf, wenn sich die Flüssigkeits- u. Mineral-Dispersionslinien schneiden. Die erzeugten Farben sind ein Hinweis für die Wellenlänge, für die Fl. u. Mineral denselben Brechungsindex haben. Aus den Farben der Beckeschen Linie kann der Brechungsindex des Minerals für die D-(589 $\mu\mu$)-Linie auf mehr als $\pm 0,002$ genau bestimmt werden. Einige Beispiele werden eingehend erläutert. (Amer. Mineralogist 33. 612–18. Sept./Okt. 1948. Madison, Wisc., Univ.) RÖSING. 5290

Kalervo Rankama und K. J. Neuvonen, *Apparat zur Kohlendioxidabsorption bei der massenspektrometrischen Bestimmung von Kohlenstoff-Isotopen*. Vff. beschreiben ein Gerät, das die Überführung des durch Verbrennung gewonnenen CO_2 in BaCO_3 unter Ausschluß fremder C-Verbb. während der Unters. präcamb. Gesteine ermöglicht, aus denen der Graphit durch Flotation oder HF-Behandlung isoliert wurde. (Analyt. Chem. 20. 589—90. Juni 1948. Chicago, Univ., Dep. of Geol. Helsinki, Univ., Inst. of Geol.) FREYTAG. 5290

Carl Boy, *Bestimmungsmethode für Lithium in Mineralien*. Nach dem Aufschluß der P-haltigen oder SiO_2 -reichen Mineralien, für den Verff. angegeben werden u. durch den man in allen Fällen schwefelsaure Lsgg. erhält, wird zunächst die Tonerde unter Zusatz einer beträchtlichen Menge Pb-Acetat-Lsg. als Phosphat in der Siedehitze gefällt, da alle anderen Al-Ndd. mehr oder weniger Li mitreißen würden. Nach Entfernung der anderen Elemente (Fe, Ca, Mn, Reste von Al u. P_2O_5) wird das Li aus NH_3 -Lsg. als Fluorid gefällt u. als solches oder nach der Überführung in Sulfat gewogen. Eingehende Analysenvorschriften. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 112—13. Juli 1948. Beuel/Rhein, Chem. Fabr. Dr. L. C. Marquart A.G.) METZENER. 5290

b) Organische Verbindungen.

Jun-ichi Nishimura, *Bestimmung des Schwefels der CS-Gruppe einiger aromatischer Thioharnstoffe*. Die untersuchten 11 Thioharnstoffe mit 1—2 aromat. Substituenten setzen sich mit ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. unter ausschließlicher, quantitativer Bldg. von Ag_2S um (die Abwesenheit der Nebenprodd. AgSCN u. -NagCN wurde durch Titrieren des ammoniakal. bzw. salpetersauren Filtrats mit NH_4SCN bewiesen). Die Gewichte der mit A. u. Ae. gewaschenen u. getrockneten Ag_2S -Ndd. ergaben mit den theoret. gut übereinstimmende Gehalte. (J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 43. 21—22. Sept. 1948.) BLUMRICH. 5352

Robert E. Byrne jr., *Bestimmung von Aceton*. An Stelle der üblichen Titration der bei der Oximierung von Aceton (I) mit Hydroxylaminhydrochlorid (II) entstehenden HCl wird die Erniedrigung des pH einer wss., frisch bereiteten Lsg. von II durch Zusatz einer I enthaltenden Probe gemessen u. nach einer Eichkurve ausgewertet. Die Meth. ist für Gehh. bis zu $5 \mu\text{g}$ I/ml gut brauchbar. Bis 30% A. stören nicht, wohl aber n-Amylalkohol u. Dioxan. Aus Bzl., PÄe. u. dgl. wird I mit W. ausgeschüttelt u. darin bestimmt. (Analyt. Chem. 20. 1245—46. Dez. 1948. East Lansing, Mich., Kedzie Chem. Labor.)

BLUMRICH. G 710

A. R. Hickinbotham, *Acidimetrische Titration von Milchsäure*. Beschreibung einer Meth. zur acidimetr. Titration von Milchsäure. Hierbei ist zur Verseifung von Ester- u. Lactonbindungen zuerst mit Überschuß von Alkali unter Ausschluß von Luft (CO_2) zu kochen u. dann mit Säure zurückzutitrieren. (Analyst 73. 509. Sept. 1948. Roseworthy, South Australia, Agric. College.)

GERHARD GÜNTHER. G 850

Paul Fleury und André Recoules, *Über die Bestimmung von Inosit auf chemischem Wege*. Die durch ästd. Einw. von HJO_1 in der Kälte entstehende CO_2 -Menge, manometr. nach WARBERG gemessen, ist der anwesenden Inositmenge proportional. Die Best. wird nicht von mehrwertigen Alkoholen mit offener Kette, wohl aber von Zuckern gestört, die deshalb vorher durch Kochen der Lsg. mit MgO zerstört werden. Eine ebenfalls störende Oxysäure wird durch A.-Ac.-Extraktion des Eindampfrückstands entfernt. Urin u. andere natürliche Stoffe werden einer Vorbehandlung mit Ba(OH)_2 unterworfen, das zunächst Verunreinigungen u. nach A.-Zusatz Inosit u. Zucker fällt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 691—92. 4/10. 1948.)

BLUMRICH. G 1860

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

A. Spinks, *Der Stoffwechsel von Arylsulfiden*. 2. Mitt. *Gleichzeitige Bestimmung von p-Methylmercaptoanilin und p-Methylsulfonylanilin in biologischem Material*. (1. vgl. C. 1948. E. 942.) Zur Best. von p-Methylmercaptoanilin (I) u. p-Methylsulfonylanilin (II) nebeneinander wurden 2 Methoden ausgearbeitet. Die erste, die für Best. in biol. Material nicht geeignet ist, beruht auf der Umsetzung von diazotiertem I u. II mit N- β -Sulfatoäthyl-m-toluidin bei bestimmter Säurekonz., wobei nur II kuppelt. I + II werden als Anilo nach Umsetzung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd bestimmt. Bei der anderen Meth. kuppelt man die Diazoverbb. von I u. II mit Naphtholsulfonsäuren, speziell mit p-Carboxyphenyl-J-Säure, in Ggw. von Soda, wobei 2 verschied. Farbstoffe, ein orangefarbener u. ein bläulich-rot, entstehen. Aus den opt. Dichten bei $450 \text{ m}\mu$ kann durch Vgl. mit 2 Standardfarblsgg. aus I u. II der Geh. rechner. ermittelt werden. Die Schwierigkeiten der Best. in biol. Fl. sind durch kurze Diazotierungszeiten, Zusatz von Blut zu den Standards u. Extraktion von I u. II mit Chlf. bei Best. im Urin zu umgehen. (Biochemic. J. 43. Proc. VII—VIII. 1948. Manchester, Imp. Chem. Industries Ltd.)

K. MAIER. 5725

L. Lescoeur, *Schnelle Bestimmung der Gesamtkonzentration der Kationen durch Austauschadsorption. Anwendung auf biologische Flüssigkeiten (Beispiel: Harn)*. Behandelt man den auf seinen Kationen(I)-Geh. zu untersuchenden Harn mit einem synthet. I-Austauscher (z. B. Zeo-Karb), so findet ein Austausch der in der Fl. vorhandenen I gegen die H-Ionen des Austauschers statt, der sich durch zunehmende Acidität der untersuchten Fl. bemerkbar macht. Durch titrimetr. Best. der Acidität des Harnes vor u. nach der Behandlung mit dem Austauscher erhält man den Geh. an I in Milliäquivalenten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 878—79. Juli 1948. Vichy, Labor. de recherches hydrologiques.)

FRETZDORFF. 5732

Erich Hirschberg, Martha Fine Greenberg, Elmer de Ritter und Saul H. Rubin, *Eine schnelle fluorometrische Bestimmung von Ketotetrahydropyridinderivaten im Harn*. Zur Best. von 3.3-Diäthyl-2.4-diketotetrahydropyridin, dem sedativen Hypnoticum *Persedon* (I), im Harn mißt man die intensive blaue Fluorescenz der zu untersuchenden alkal., alkohol. Probe vor u. nach der Behandlung mit Hydroxylamin, das die Fluorescenz zurückdrängt, in einem Fluorophotometer. Aus diesen beiden Messungen u. einer angegebenen Formel läßt sich der Geh. an I in mg/Tag errechnen. Die Genauigkeit der Meth. genügt zur Anwendung bei klin. Unterss. bei Dosen über 0,4 g I. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 288—91. Juli 1948. Nutley, N. J., Hoffmann La Roche, Inc.)

FRETZDORFF. 5732

II. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

V. Evans, *Korrosionsfeste Zemente*. Bericht über fl., pastös oder plast. verarbeitete, chem. oder physikal. mehr oder weniger fest werdende Bindemittel für den Fabrik- u. Apparatebau: *Portlandzemente; Schmelzzement; Silicatzemente* aus Wasserglas, Füllstoffen u. mit dem Alkali des ersteren reagierenden Zusätzen (bes. Na_2SiF_6), welche den Kieselsäuregelanteil erhöhen, so daß harte, gegen Säuren (außer HF) beständige, nur durch selbst schwache Alkalien angreifbare Prodd. entstehen, die bis 1000° verwendbar sind. Nachbehandlung durch Bestreichen mit verd. HCl. Fl. Abbindebeschleuniger (Äthylacetat) ergeben vollkommen neutrale Zemente, bei Kautschuk- oder Kunststoffüllern auch elastische. *Schwefelzemente* aus S und 40—50% Füllern werden geschmolzen verwendet, sind aber spröde u. nur bis 95° verwendbar. Beständig gegen Säuren (außer starken oxydierenden). $BaSO_4$ als Füller macht auch HF-beständig, Bitumina u. bes. Kunststoffe (schon 1—2% Thiokol) elast., ebenso Chlornaphthalin u. -diphenyl. *Bitumenkitten* sind säurebeständig, aber empfindlich gegen Lösungsm. u. Öle. *Silicatzemente* aus gelösten Siliconen mit alkal. Kondensationsmitteln u. geeigneten Füllern sind gegen die meisten Säuren u. verd. Alkali bis 250° beständig. Erhitzen auf 200—300° macht auch gegen starke Alkalien beständig. *Gummizemente* aus Zement u. Kautschuk- oder Kunstharzlatex widerstehen verd., nicht oxydierenden Säuren, bleiben elast., haften gut, darum für Tankauskleidung geeignet. *Kunstharzkitten*, bes. auf Phenol- u. Furan basis, sind härtbar, sehr beständig, mechan. sehr fest u. gut haftend. *Cashewnuß-Harz* (C. N. S. L.)-Zemente verbinden hohe Beständigkeit mit großer Elastizität. Eine weitere Entw. ist vielleicht durch Mischpolymerisation von Polyäthylen zu erwarten. Verwendung für chem. stark beanspruchte Fußböden, Rinnen u. Kanäle, für Behälter- u. Kamin-auskleidungen usw. (Chem. and Ind. 1948. 307—11. 15/5.)

F. HEINRICH. 5812

E. J. Akeroyd, T. R. E. Kressman und A. T. Cooper, *Ionenaustausch in Forschung und Industrie*. I. Mitt. *Ionenentfernung aus Lösungen*. Beschreibung der Wirkungsweise u. prakt. Anwendung von Ionenaustauschern an Hand von 41 Literaturangaben mit Abb. u. einem Herstellungsschema für synthet. Ionenaustauscher von der I. G. FARBEN-INDUSTRIE A. G. (nach B. I. O. S.-Bericht 621). Die Anwendung zur Reinigung von: *Lsgg.*, von *Glucose, Fruchtsäften, Pektin, Gelatine, Glycerin, Glykol, Milchsäure; Alkaloidrückgewinnung, Vitaminextraktion, Reinigung von Antibioticis, Trennung von Aminosäuren, Eiweißhydrolysaten, Pyrimidinnucleosiden*, u. Gewinnung wertvoller Bestandteile aus Abwässern. (Manufact. Chemist 19. 344—50. Aug. 1948.)

ROTTER. 5826

James C. Winters, *Ionenaustausch in technischen Verfahren*. Zahlreiche Anwendungsbeispiele. (Chem. Industries 62. 754—58. Mai 1948. Philadelphia, Pa., Resinous Prod. an Chemical Co.)

FRIEDEMANN. 5826

Saul Dushman, *Die Entwicklung der Hochvakuumtechnik*. Kurzer Überblick über die Entw. der Vakuumtechnik. In einem kurzen Abschnitt werden die Eigg. der Gase bei niedrigen Drucken an Hand der kinet. Gastheorie dargestellt. (Ind. Engng. Chem. 40. 778—80. Mai 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

L. REICHARDT. 5842

Aktiebolaget Separator-Nobel, Stockholm, übert. von: Erik August Forsberg, Nockeby, Schweden, *Sichtung von Emulsionen und Suspensionen*. Eine zylindr. perforierte Trommel (T) läuft um eine lotrechte Achse in einem zylindr. Behälter für die zu sichtende Emulsion oder Suspension u. erzeugt dadurch die Fliehkraft, die die schwereren Teile, z. B. Wachs, von der leichteren Fl., z. B. fl. KW-Stoffen, sondert. Die gereinigte Fl. steigt innerhalb der T u. außerhalb des in die T hineinragenden Zuführungsrohres für den zu sichtenden Stoff nach oben u. wird abgeführt. Die T hat außen schraubengangartig ausgebildete Schaufeln, mit diesen fördert sie den Schlamm, der aus der Anreicherung der schweren Teile am Behälterumfang entsteht, nach unten. Damit der Schlamm sich nicht absetzt u. die Leitungen verstopft, hält ein mit der T umlaufender Rührer den Behälterboden frei u. führt den Schlamm als fl. M. zum Abfluß. Der Anteil des Schlammes an Fl. wird durch eine Drossel in der Leitung für die gereinigte Fl. geregelt. — 5 Zeichnungen. (A. P. 2 435 623 vom 3/3. 1943, ausg. 10/2. 1948. Schwed. Prior. 11/3. 1942.) B. SCHMIDT. 5825

Russel P. Dunmire, Orange, Ohio, V. St. A., *Sicht- und Filtergerät*. Zum Sichten u. Filtern, z. B. von *Speise-, Brenn-, Schmier-, Schneid-, Abfallöl*, von *Firnis, Lack, Farbe, Säuren, Kolloiden*, von *Kühlmitteln* beim Schleifen, Schneiden, Hobeln, zur Trennung von *Staub u. Luft, Asche u. Gasen, W. u. -dampf, Ölen u. festen Stoffen u. Gasolin*, bes. zum Aussondern solcher feinen festen Stoffe u. Koagulationen, bei denen die üblichen Filter u. Zentrifugen versagen, wird ein umlaufendes zylindr. Filter benutzt, gegen das von außen der zu filtrierende Stoff gedrückt wird. Die Fliehkraft verhindert, daß die schwereren Teile sich auf dem Filter absetzen u. es verstopfen, schleudert sie vielmehr nach außen gegen eine Leitschaukelung, die sie zu einem Auffangbehälter führt. Derselbe Motor, der das Filter dreht, treibt die Pumpe, die den zu filtrierenden Stoff gegen das Filter drückt. Dieses ist auf einer Hohlwelle angeordnet, die zugleich zur Ableitung des Filtrats dient. — 10 Zeichnungen. (A. P. 2 442 234 vom 11/5. 1944, ausg. 25/5. 1948.) B. SCHMIDT. 5831

Vokes Ltd., Guildford, England, *Reinigen von Gas*. Man unterwirft einen Hauptgasstrom von größerem Vol. als die erforderliche Menge gereinigten Gases in einem gebogenen Kanal einer Zentrifugalwrkg. u. entnimmt an der Innenseite des gebogenen Kanals, wo die Reinigungswrkg. am größten ist, eine Teilschicht des Gasstromes. Die überschüssige Gasmenge stößt man zusammen mit den Verunreinigungen mit den Auspuffgasen aus. Die Strömung des Gases kann man durch die Auspuffgase von Brennkraftmaschinen (I) verursachen. Verf. wird z. B. angewandt, um Verbrennungsluft für (I) zu reinigen, derart, daß man die Luft einer von den Auspuffgasen verursachten Injektorwirkung aussetzt. (Schwz. P. 250 604 vom 22/7. 1946, ausg. 16/6. 1948. E. Prior. 5/4. 1944.) HEINSEN. 5851

Dow Chemical Co., übert. von: Arthur R. Sexton, Midland, Mich., V. St. A., *Zum Stabilisieren von Alkylenglykolen*, die höchstens 2–5 C-Atome u. einen Zusatz von höchstens der gleichen Menge W. enthalten, die bes. als *Kühlerfl.* in Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen oder Flugzeugen hoch beansprucht werden, versetzt man diese zum Schutz gegen therm. Zers. in Mengen von 0,2–5% mit *Polymethylpyridinen*, die pro Mol 2–3 Methylgruppen enthalten, z. B. *2,6-Lutidin* oder *Kollidin* in reiner Form oder in Form ihrer techn. Gemische, wie sie bei der Steinkohlenteerdest. aus der Fraktion 160–200° der Pyridinbasen anfallen. Neben der stabilisierenden Wrkg. auf die Glykole üben diese Pyridinabkömmlinge gleichzeitig eine beträchtliche korrosionsschützende Wrkg. aus. (A. P. 2 441 848 vom 6/8. 1945, ausg. 18/5. 1948.) STARGARD. 5859

Dow Chemical Co., übert. von: Arthur R. Sexton und Francis N. Alquist, Midland, Mich., V. St. A., *Stabilisieren von Alkylenglykolen*. Zum Schutz von Alkylenglykolen mit 2–5 C-Atomen, die als *Kühler- oder Druckfl.* dienen, verwendet man in Anlehnung an die in A. P. 2 441 848 (vgl. vorst. Ref.), gemachten Angaben mit gleichem Erfolg *Benzopyridinderiv.*, wie *Chinolin, Chinaldin, Isochinolin* oder auch ihr techn. Gemisch in Form der Fraktion 230–270° der „Pyridinbasen“ aus der Steinkohlenteerdest. in Mengen von 0,002–0,5%. (A. P. 2 441 849 vom 6/8. 1945, ausg. 18/5. 1948.) STARGARD. 5859

Joseph E. Seagram & Sons, Inc., Shively, Ky., übert. von: Ralph R. Kaiser, St. Matthews, Ky., V. St. A., *Destillierkolonne (I)*. Eine I mit Füllung von Raschigringen oder Glaswolle arbeitet dann am wirtschaftlichsten, wenn die Geschwindigkeit des aufsteigenden Dampfes gerade noch nicht die Fl. zum Schäumen u. Brodeln veranlaßt. Diese krit. Dampfgeschwindigkeit ist unten in der I höher als oben. Damit nun die I über ihren ganzen Bereich wirtschaftlich arbeitet, wird der Strömungsquerschnitt der I nach oben zu erweitert, u. zwar durch Änderung entweder des Umfangs der I oder der D. der Packung. Durch diese Änderung wird eine Einsparung von z. B. 27,1 u. 26,2% in der Gesamthöhe der I erzielt, wie Destillationsverss. an einer Mischung von W. u. A. ergeben haben. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 443 072 vom 20/10. 1944, ausg. 8/6. 1948.)

B. SCHMIDT. 5865

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Gino J. Pierotti**, Albany, Calif., V. St. A., *Destillationsverfahren*. Zum Entwässern von wasserhaltigen Verbb., zum Entschwefeln von KW-stoffgemischen, zur Trennung azeotrop. Gemische oder von Mischungen organ. Stoffe mit unterschiedlichem Sättigungsgrad, bes. zur reinen Herst. von *Butadien*, *Toluol* u. *Xylol* aus KW-stoffmischungen wird das Gemisch in einer Destillationskolonne zunächst mit einem selektiven Lösungsm., das an sich zur Bldg. von 2 fl. Phasen führen würde, u. mit einem die Bldg. nur einer einzigen fl. Phase bewirkenden 2. Lösungsm. für das Gemisch u. das 1. Lösungsm. versetzt. — Bei der Dest. sammeln sich am Boden der Kolonne die beiden Lösungsmittel u. der Gemischbestandteil mit höherem Kp., während der Bestandteil mit niedrigerem Kp. oben aus der Kolonne rein abgeht. Vom Boden der Kolonne gelangt der Stoff in eine 2. Vorr., in der durch Auswaschen oder Dest. die Lösungsmittel vom Gemischrest getrennt werden. Von dort werden die Lösungsmittel zur Destillationskolonne zurückgeleitet. — Die Dest. kann adiab. oder isotherm geleitet werden. Die Destillationstemp. liegen zwischen -50 u. $+350^{\circ}$ bei Drücken zwischen $0,1$ u. 500 lbs/sq. in., das Verhältnis der Lösungsmittel zueinander ist z. B. $1:1$ u. zum Gemisch $1/2$ bis $25:1$, bes. $5:1$ Volumenteile. — Von den Gemischkomponenten soll immer eine wesentlich leichter als die andere verdampfbar sein. Aus vielen Beispielen für nach dem Verf. trennbare Gemische seien aus der Kohle, Holz u. Petroleum verarbeitenden Industrie S-Verbb., z. B. Mercaptane, Phenol-, Thiophenolgemische, ferner Mono-, Di-, Triamine, Isopren u. Methylformiat genannt. Diese Stoffe sind wenigstens teilweise in Furfural u. Phenol lösl., die aromat. Verbb. besser als paraffinbas. lösen. — Der Kp. des selektiven Lösungsm. soll höher als der 90%-Kp. des Gemischs liegen. Es soll ferner bei den Destillationsbedingungen sich nicht zers. oder in konz. Lsgg. auskristallisieren. — Auch der Kp. des 2. Lösungsm. soll über dem 90%-Kp. des Gemischs liegen. Es soll ferner mit allen anwesenden Komponenten eine Lsg. bilden. Anwendbar sind Monoketone, Alkohole u. Äther mit 3–8 C-Atomen im Molekül. Viele Beispiele für geeignete Lösungsmittel. — 2 Verfahren-Beispiele. 1 Verfahren-Schema. (A. P. 2 455 803 vom 11/2. 1944, ausg. 7/12. 1948.) B. SCHMIDT. 5865

Monsanto Chemical Co., übert. von: **Walter D. Lawshe**, Seattle, Wash., V. St. A., *Viscosimeter*. Ein kontinuierliche Ablesungen in einer bewegten Fl. von veränderlicher Zähigkeit gestattendes Torsionsviscosimeter besteht aus einem in die Fl. eintauchenden die Meßgröße liefernden Körper, der von einem rotierenden, stetig neue Fl. an dem Körper vorbeifördernden Gehäuse umgeben u. an einem die Direktionskraft liefernden Draht aufgehängt ist. Der Aufhängedraht besteht aus einem schwächeren u. einem stärkeren Teil. Ist der schwächere bis zu einem Anschlag verdreht, sorgt dieser für eine Übertragung der Kraft nur auf den stärkeren Teil, so daß insgesamt ein großer Meßbereich geschaffen ist. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 457 247 vom 28/8. 1946, ausg. 28/12. 1948.) B. SCHMIDT. 5887

Frank J. Sowa, Cranford, N. J., V. St. A., *Hydraulische Trieb- und Druckflüssigkeiten*, enthaltend wesentliche Mengen von *Organo-Siliciumverbb.*, z. B. Organo-Siliconoxyde (R_ySiO), Silicyläther $R_ySi-O-R$, Disilicyläther $R_ySi-O-SiR_y$, Silicole R_ySi-OH , Organo-Siliconhydride R_ySi-H_z , Organosiliconfluoride R_ySi-F_z u. polymere Silicone. In den Formeln bedeutet y die Zahlenwerte 1, 2 oder 3 u. z ebenfalls 1, 2 oder 3. — Als Druckfl. für eine hydraul. Presse wird z. B. *Phenylamylmethylfluorsilican* verwendet, für einen hydraul. Brecher *Tributylsilicol*. — Als hydraul. Stoßdämpferfl. für die Räder u. Landungsgestelle von Flugzeugen verwendet man ein Gemisch aus 70 (Teilen) *Triäthylsiliconoxyd* u. 30 eines Mineralschmieröles. — Als Arbeitsfl. für die Stoßdämpfer von Geschützen dient *Triamylfluorsilican*, welches bei -45 bis $+150^{\circ}$ C. fl. bleibt. In dem Öl von hydraul. Türschließen werden $2/3$ der Gesamtmenge durch *Triäthylsiliconhydrid* ersetzt, um ein im Sommer u. im Winter in gleicher Weise brauchbares Öl zu erhalten. — Als Fl. für Automobilgetriebe wird *Tributylfluorsilican* verwendet, welches unter den Betriebsbedingungen bei -30° F bis zu 250° F keine Veränderung, z. B. Hydrolyse erleidet. — Weiter ist noch genannt *Monofluoramylidiamylfluorsilican*. (A. P. 2 449 335 vom 28/10. 1942, ausg. 14/9. 1948.) M. F. MÜLLER. 5893

R. Hum, Chemistry for Engineering students. 6th. ed. London: Charles Griffin and Company Ltd. 1948 (832 S. n. 171 Abb.)

III. Elektrotechnik.

William W. Shuster und **David Telfair**, *Dielektrische Ermüdung von Kunststoffen*. Probescheiben (10 cm \varnothing) aus Celluloseacetat, Polystyrol, Resinox 4216 (Phenoplast mit Holzmehl), Resinox 7934 (Phenoplast mit Glimmer) u. Resinox 803 (Melamin) wurden mindestens 3 Tage bei 40° u. 80% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert u. dann in einer 50-kV-Anlage mit 3,0 kV/Sek. geprüft, bis die gewünschte Spannung erreicht war. Durch-

schlagsspannung-Zeit-Kurven ähneln den Reißfestigkeit-Zeit-Kurven. Zum Vgl. wurden auch Normal-Kurzzeitteste nach ASTM D 149-40 T vorgenommen. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Mod. Plastics 25, Nr. 7, 123—24, 180, März 1948. Troy, N. Y., Rensselaer, Polytechnic Inst.) SCHEIFFELE. 5956

R. W. Hallows, *Fortschritte bei Trockenbatterien; die Vidor-, Kalium-Zelle*. Wie bei der RUBEN-MALLORY-Zelle (I) verwendet die VIDOR-Zelle (II) zur Stromlieferung das Syst.: HgO/KOH/Zn. Im techn. Aufbau ähnelt jedoch die II dem bekannten LECLANCHÉ-Typ. Sie besitzt einen Zinkbecher als negativen Pol u. einen Kohlenstift als positive Elektrode. Der Depolarisator (HgO-Pulver) ist (gemischt mit einem Leitfähigkeitszusatz von Ruß oder Graphit) in Form der bekannten LECLANCHÉ-Puppe um den Kohlenstift gepreßt. Je 1 Ah werden verbraucht: 1,22 g Zn, 4,02 g HgO, 0,65 g H₂O. Einige Konstruktions Einzelheiten werden gegeben. Die Entladungscharakteristik der II entspricht grundsätzlich der I u. ist daher gekennzeichnet durch: a) prakt. 100%ig. Ausnutzung des Depolarisators, daher mehrfache Leistung der II gegenüber einer gleichgroßen LECLANCHÉ-Zelle; b) hohe Depolarisationsgeschwindigkeit, daher (u. zusammen mit a) eine horizontale Ausrichtung der Spannung-Zeit-Charakteristik; c) gute Lagerfestigkeit. Wie bei der I scheidet auch hier die allg. Verwendung der HgO-Depolarisation an dem hohen Hg-Preis. (Wireless World 54, 352—54, Okt. 1948.) DROTSCHMANN. 5970

Standard Telephones & Cables Ltd., übers. von: **Vincent J. De Santis**, London, England, *Elektrische Isolierung* mit einem Imprägniermaterial auf Polystyrolbasis. Das Styrolgemisch (I) [z. B. 94 (Gew.-%) Styrol, 5 Monoamlynnaphthalin, 0,1 Dibutylphthalat] wird zunächst bei höherer Temp. (z. B. 130°) schnell polymerisiert, wobei etwas von dem Monomeren (II) verdampft u. Gasblasen bildet. Dann wird I bei tieferer Temp. (z. B. 85°), bei der sich das verdampfte II kondensiert, zu Ende polymerisiert. In I können bis 30 Gew.-% des Styrols durch Polystyrol ersetzt sein. (E. P. 596 890 vom 3/8. 1945, ausg. 11/3. 1948. A. Prior. 7/8. 1944.) KESSEL. 5957

Magnetic Devices Inc., übers. von: **Osborne I. Price**, Frederick, Md., V. St. A., *Schutz gegen Feuchtigkeit und Schwamm bildung*. Solenoide, Spulen u. dgl. für elektr. Geräte, z. B. für militär. Nachrichtenzwecke, müssen, bes. in den Tropen, vor Feuchtigkeit u. Schwamm bildg. durch eine Schicht von *Celluloseacetat* (I) geschützt werden. Der Spulenkern wird an seinen Enden mit Scheiben aus I versehen. Die auf den Kern gewickelte Spule wird mit einer Lage eines Fadens aus I bedeckt. Dann wird das Ganze in ein Acetonbad getaucht, so daß alle Teile aus I oberflächlich miteinander verschmelzen u. eine homogene plast. Schicht bilden, u. getrocknet. Das Acetonbad kann durch eine Schmelze von I ersetzt werden. Zum Entfernen von Feuchtigkeit u. Luft aus der Spule kann Hitze u. Vakuum angewandt werden. — 17 Zeichnungen. (A. P. 2 444 469 vom 9/10. 1944, ausg. 6/7. 1948.) B. SCHMIDT. 5957

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übers. von: **William C. Ellis**, Maplewood, und **Lawrence Ferguson**, South Orange, N. J., V. St. A., *Verbesserung der magnetischen Eigenschaften anisotroper Dauermagnete aus einer Fe-Ni-Co-Al-Legierung*. Der aus einer Legierung von 51,5% Fe, 13,5% Ni, 24% Co, 8% Al, 3% Cu (u. anfänglich über 0,012% C) hergestellte Magnetkörper wird 1—2 Std. auf einer Temp. zwischen 1290 u. 1320° gehalten, in einem Magnetfeld von ca. 1000 Oersted im Verlauf von 9 Min. auf 600° abgekühlt u. 8 Std. lang auf 595° gehalten. Danach wird diese Behandlung mindestens noch einmal wiederholt. (A. P. 2 442 762 vom 9/9. 1943, ausg. 8/6. 1948.) SCHREINER. 5959

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übers. von: **Hans Beller**, Cranford, und **George G. Altmann**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Magnetkerne*. Durch therm. Zers. von Fe-Carbonyl wird ein Fe-Pulver (I) gewonnen, dessen Teilchen kugelförmig sind bei einem mittleren Durchmesser < 12 μ . I wird bei ca. 380—430° in H₂ bis zu einem C-Geh. < 0,029% red., ohne daß die Teilchen sintern oder ihre Größe u. Gestalt ändern, u. dann mit 0,2—0,7% isolierendem Bindemittel (z. B. einem in Butanol lösl. Harnstoff-CH₂O-Kondensationsprod.) gepreßt. (E. P. 619 779 vom 3/10. 1946, ausg. 12/5. 1948. A. Prior. 18/1. 1946.) KESSEL. 5959

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine, Paris, Frankreich, *Dauermagnet*. Von Fe- u. Co-Salzen (I), die sich bei Erwärmung auf < 600° in neutraler oder oxydierender Atmosphäre unter Bldg. von Oxyden zers., werden Mischfällungen oder Mischkristalle gewonnen, die dann therm. unter Bldg. von Oxyden zers. werden. Die Oxydbldg. kann durch Mitwrkg. einer oxydierenden Atmosphäre vervollständigt werden. Das Oxydgemenge wird bei < 600° gepreßt, dann magnetisiert u., wie üblich, therm. u. magnet. vergütet. Als I können Formiate, Oxalate oder Acetate dienen. (E. P. 596 875 vom 11. 4. 1945, ausg. 11/3. 1948. F. Prior. 21/8. 1943.) KESSEL. 5959

Philco Corp., Philadelphia, Pa., übert. von: **Arthur Bramley**, Long Branch, N. J., V. St. A., *Aufbringen von lichtempfindlichen Schichten auf Kathoden in gasgefüllten Röhren*. Man bringt auf metall., z. B. aus Ni bestehende Kathoden, die durch 10 Min. Erhitzen auf 900° im H₂-Strom vorbehandelt sind, zunächst eine Schicht aus Mosaiksilber (I), hergestellt durch Red. von Silberoxyd, auf, bringt auf die I-Schicht in einem geeigneten Reaktionsgefäß eine Ca-Schicht durch Verdampfung in O₂-Atmosphäre bei 1 mm Hg-Säule auf, wobei Bldg. von Ag₂O erfolgt, u. bringt schließlich gleichfalls durch Verdampfung eine äußere Schicht von Ce auf, dessen in der I-Ca-Schicht verteilte Teilchen in Ce-Oxyd übergehen. Nach Aufbringen dieser Beläge wird die Kathode in die Röhre eingeschmolzen, bei 1 mm Hg-Säule mit Ar gefüllt u. zugeschmolzen. An Stelle von Ca können Schichten aus Sb oder Bi verwendet werden, also von Metallen, die wie Ca, leicht Hydride bilden u. in der Röhre H₂, der gegebenenfalls in dem Ni-Material der Kathode eingeschlossen ist, chem. binden. Die Kathode enthält nach diesem Verf. abwechselnd Schichten von leitendem u. nichtleitendem Material, die ihr eine hohe Lichtempfindlichkeit verleihen. (A. P. 2 439 647 vom 21/7. 1945, ausg. 13/4. 1948.) STARGARD. 6975

Marconi's Wireless Telegraph Co. Ltd., London, **George Baldwin Banks**, Chelmsford, Essex, und **Christopher Phillip Fagan**, Danbury, Essex, England, *Hohlmoden für elektrische Entladungsröhren* werden im Innern geschwärzt durch elektrochem. Abscheidung eines Ni-Niederschlags. Ein geeigneter Elektrolyt besteht aus 60 (g) Nickelammoniumsulfat, 7,5 ZnSO₄, 15 NaSCN, 1000 H₂O. (E. P. 599 268 vom 2/5. 1945, ausg. 12/5. 1948.)

KESSEL. 5975

M-O Valve Co. Ltd., London, **David John Jones** und **Nelson Laycock**, Wembley, Middlesex, England, *Sekundäremissionsselektrode*. Mindestens die Oberfläche besteht aus einer Cu-Be-Legierung von solchem Be-Geh. (z. B. < 0,5%), daß bei Betriebstemp. nur eine einzige feste α -Phase vorliegt. (E. P. 599 904 vom 3/12. 1945, ausg. 26/5. 1948.)

KESSEL. 5975

E. K. Cole Ltd., Southend-on-Sea, und **John Nigel Illingworth Evans**, Thorpe Bay, Essex, England, *Leuchtstoffe für Gasentladungsröhren* auf Silicat- oder Wolframatbasis erhalten nach dem Brennen in inniger Vermengung einen geringen Zusatz mindestens eines weißen oder farblosen Metallchlorids (kein Alkalichlorid), z. B. ZnCl₂, SnCl₂, Cd-, Be-, Th-, Ca-, Sr-, Ba- oder Mg-Chlorid. (E. P. 599 028 vom 12/9. 1945, ausg. 6/5. 1948.)

KESSEL. 5975

IV. Wasser. Abwasser.

P. Hamer, *Die Wahl des Wasserreinigungsverfahrens*. Nach grundsätzlicher Kennzeichnung von 7 Aufbereitungsverff. werden für 3 typ. Rohwässer für Trinkwasserenthärtung, für Färbereibetriebswasser u. für Kesselspeisewasser die Gesichtspunkte für die Auswahl des zweckmäßigsten Verf. unter Berücksichtigung der Betriebsverhältnisse besprochen. (Trans. Instn. chem. Engr. 26. 42—48. 1948.)

MANZ. 6010

F. Nöthlich und **J. Haschke**, *Untersuchungen an Siewässern Hamburgs*. Angaben über die zeitlichen u. örtlichen Veränderungen der chem. Zus. der Hamburger Abwässer. — Kurven u. Tabellen. (Gesundheits-Ing. 69. 194—96. 1948. Hamburg, Hygien. Inst.)

KEGEL. 6036

B. A. Scott, *Ein Apparat zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor*. In der beschriebenen Meth. zum Nachw. u. zur Best. kleiner Mengen Chlor wird eine AgCl-Elektrode verwandt, deren EMK. von der Cl-Ionenkonz. der zu untersuchenden Lsg. abhängt. Um die EMK. dieser Elektrode messen zu können, wird sie mit einem geeigneten Standard-Halbelement verbunden. In diesem Falle wurde eine PbSO₄-Elektrode in 2nMgSO₄ als Bezugsselement gewählt. Eine Salzbrücke ist nicht notwendig, da die Verbindung direkt durch ein Diaphragma hergestellt wird. In der zu untersuchenden Lsg. dürfen keine Substanzen enthalten sein, die Ag als Komplexsalz lösen, die stark red. wirken u. deren Salze schwerer lösl. sind als AgCl. In alkal. Lsg. (pH > 7) stört die Ggw. von CO₃'' u. S'', deren störende Wrkg. sich aber durch einige Tropfen HNO₃ vermeiden läßt. Diese Meth. eignet sich bes. zur Unters. von Kesselspeisewasser. (J. Soc. chem. Ind. 67. 1—2. Jan. 1948. Chalfont Park, Gerrards Cross, Bucks., British Aluminium Co. Ltd.)

FRETZDORFF. 6056

Aino Pekkarinen, *Experimentelle Bestimmung des Kohlensäuredruckes in Lösungen*. Mittels eines näher beschriebenen App. (Abb.) wird eine kleine Luftprobe kontinuierlich mit einer größeren Menge des zu untersuchenden W. (natürliche Gewässer) innig im Kreislauf behandelt. Nach 10 Min. hat sich das CO₂-Partialdruck-Gleichgewicht zwischen Luft u. W. eingestellt. Aus dem CO₂-Geh. der Gasprobe kann dann auf den CO₂-Geh. des zu untersuchenden W. geschlossen werden. Genauigkeit $\pm 5\%$. Ausführliche Tabellen über Kontrollwerte. (Svensk. kem. Tidskr. 60. 157—65. Juli 1948. Finnland, TH, Analyt. Labor.)

KEGEL. 6060

Aino Pekkarinen, *pH-Bestimmung der Gewässer*. Ungepufferte natürliche Wässer ergeben auch mit der Glaselektrode keine exakten Werte. Vf. weist darauf hin, daß richtige Werte erzielt werden können, wenn während der Messung Luft durch das W. geleitet wird, deren CO_2 -Geh. sich im Gleichgewicht mit dem zu untersuchenden W. befindet. (Svensk kem. Tidskr. 60. 165—68. Juli 1948.) KEGEL. 6060

E. Pfau und **A. Scheffel**, *Nachweis und Bestimmung von Fe^{++} in Trink- und Gebrauchswasser*. Das in Chinosoltablettens enthaltene o-Oxychinolinkaliumsulfat ergibt mit Fe^{++} einen tiefsemaragdgrünen Farbton, der colorimetr. verwendbar ist. Nicht störend wirken Cu, Zn, Pb, Cr, Mn u. Fe^{+} . Die Empfindlichkeit liegt bei 5 mg/Liter Fe^{++} . (Pharmaz. Zentrallhalle Deutschland 87. 334—35. Nov. 1948. Chemnitz. KEGEL. 6060)

Davis Engineering Corp., Elizabeth, N. J., übert. von: **Howard C. Davis**, Elizabeth, und **William H. Thompson**, Chatham, N. J., V. St. A., *Fortlaufende Herstellung von destilliertem Wasser*, z. B. für Trinkzwecke oder für Akkumulatoren. Hierzu dient ein kleines Gerät, das in sich eine Vorr. zum Abscheiden von Gas u. Schaum, einen Verdampfungskessel mit stetiger Abführung von Bestandteilen, die sich absetzen wollen, einen 2. Verdampfer, einen mehrteiligen Kondensator, einen Kühler u. eine Pumpe enthält. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 445 907 vom 27/2. 1942, ausg. 27/7. 1948.) B. SCHMIDT. 6015

Defoe C. Ginnings, Macomb, Ill., V. St. A., *Herstellung von Trinkwasser*. Zur Herst. von Trinkwasser aus Seewasser durch Dest. dient ein Syst. von Schichten, das der Sonnenstrahlung ausgesetzt wird. Auf eine durchsichtige Deckschicht folgt in geringem Abstand eine geschwärzte, wasser- u. dampfdichte Schicht. Die in dieser entstehende Wärme verdampft das W. in der nächsten, eng anliegenden Schicht, die auf ihrer einen Seite wie ein Docht Seewasser in sich aufsaugt u. auf ihrer anderen konz. Salzwasser langsam abgibt. Der Dampf tritt durch eine Schicht aus regenerierter Cellulose u. durch eine einen Abstand wahrende Schicht zur Kondensatorschicht. Die Kondensationswärme dient zur Einleitung eines 2. gleichartigen Destillationsvorgangs in einem 2. gleichartigen Schichtsystem, so daß angeblich die Sonnenwärme mehrfach ausnutzbar ist. Zwischen den einzelnen Schichtsystemen liegen, damit dest. W. u. Salzwasser sich nicht mischen, Schichten von Vinylit oder Pliofilm. Das Verf. ist auch für die Konz. von Zucker- oder Salzlgg. anwendbar. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 445 350 vom 23/12. 1943, ausg. 20/7. 1948.) B. SCHMIDT. 6015

Duncan D. Lindsay, Scunthorpe, England, *Seewasserdestillation*. In einem Gerät für Handbetrieb wird aus einem auf < 4 mm Hg Druck evakuierten Raum, der zum Teil mit Seewasser gefüllt ist, W.-Dampf in einen Kondensator mit z. B. 25 mm Hg Druck gepumpt. Damit die Kondensation sicher eingeleitet wird, wird der Kondensator innen mit einem radioakt. und daher den Dampf ionisierenden Anstrich versehen. Ist dieser Anstrich Th-haltig, so wird er zur Verhütung von Vergiftungen mit einem Lack überdeckt. — 6 Zeichnungen. (A. P. 2 456 562 vom 7/5. 1946, ausg. 14/12. 1948.) E. Prior. 13/4. 1944.) B. SCHMIDT. 6015

Stanley A. Baron, New Orleans, La., übert. von: **Alexis E. Ushakoff**, Newton, Mass., V. St. A., *Seewasserdestillation* zur Herst. von Trinkwasser für Schiffbrüchige mittels einer einfachen, zusammenfaltbaren, von der Sonnenstrahlung geheizten Destillationsvorr., die auf der Meeresoberfläche schwimmt. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 455 834 vom 27/8. 1945, ausg. 7/12. 1948.) B. SCHMIDT. 6015

Josel Wittmann, Einführung in die Klärtechnik. Mit Kanalisationsangaben. Wiesbaden: Herrosé. 1948. (93 S.) DM 7,50.

V. Anorganische Industrie.

D. W. van Krevelen, *Entwicklungsaussichten und Technologie der Stickstoffindustrie*. Schilderung der bisherigen Entw. der Industrie der N-Verbb.; kurze Beschreibung der techn. Verf. zur Bindung von Luftstickstoff (BIRKELAND u. EYDE, FRANK-CARO, HABER-BOSCH) u. ihres Konkurrenzkampfes; ausführliche Beschreibung der Technologie der NH_3 -Synth. (Synthesegasbereitung, katalyt. NH_3 -Synth., katalyt. NH_3 -Verbrennung zu NO , Umsetzung von NO zu HNO_3 u. dessen Verarbeitung zu Handelskunstdünger). Bedeutung der Stickstoffindustrie allg. u. bes. für die Niederlande. (Chem. Weekbl. 44. 437 bis 445. 31/7. 1948. Geleen, Zentraler techn. Untersuchungsdienst der Staatsminen.) GERHARD GÜNTHER. H 243

Jean van Impe, *Die Verfahren der industriellen Erzeugung des Fluors in den Vereinigten Staaten*. Beschreibung der Elektrolysezellen für verschied. Gemische von KF u. HF , ihrer Arbeitsbedingungen im allg. u. bestimmter techn. Ausführungen, einer Pumpe zur Kompression des F u. Lagerung in Fe- oder Ni-Behältern unter geringem Druck, schließlich der Reinigung des F bis auf 0,5% HF -Gehalt. (Ind. chim. belge 13. 130—33. Juli/Aug. 1948.) METZENER. H 246

—, *Die Chloratindustrie*. Herst. von *Ca-Chlorat* in Deutschland zur Unkrautvergiftung längs der Eisenbahnstrecken, das im Gegensatz zu NaClO_3 , das bei Sonnenbestrahlung trockenes Gras zur Entzündung bringen kann, ungefährlich ist. Die Alkalichloratherst. in den USA. bei der INTERNATIONAL MINERALS AND CHEMICALS CORP. durch Elektrolyse von Lsgg. mit 250 g KCl, 50 g KClO_3 u. 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bei pH 5,5 u. 3000 A, u. in Deutschland nach I.G. FARBENINDUSTRIE-Verff. (B.I.O.S.-Endbericht Nr. 1 539) durch direkte Elektrolyse von NaCl -Lsgg. bei 65–70° für NaClO_3 u. doppelte Umsetzung von NaClO_3 u. KCl in KClO_3 . (Rev. Prod. chim. 51. 207–09. 15.—31/12. 1948.) ROTTER. H 247

Jesús Mir, *Die Fabrikation des Broms durch Gewinnung aus den Kalisalzen*. Überblick über Brom- u. Jodminerale, das Vork. des Br in den Kalisalzlagern, seine Gewinnung aus den Carnallitendlaugen u. Sylvinitmutterlaugen, Reinigung des Rohbroms u. Analyse. (Afinidad [3.] 25. 351–54. März/April 1948.) METZNER. H 248

L. M. Clark und H. M. Spittle, *Die Herstellung von Schwefelwasserstoff*. 1. Mitt. *Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Pyrit*. Die Rk. $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeS}$ wird im Hinblick auf folgende Punkte eingehend untersucht: Reaktionstemp., H_2 -Geschwindigkeit, Korngröße u. Zus. der verwendeten Erze, Form u. Material des Reaktionsofens. Die Vers., die in einem Ofen mit einem Fassungsvermögen von 10 kg Pyrit durchgeführt wurden, ergaben eine fast vollständige Umsetzungsmöglichkeit des „labilen“ S zu H_2S . Gleichzeitig wurden 90–98% des vorhandenen As aus dem Erz entfernt, so daß das zurückbleibende FeS wegen seines geringen As-Geh. zur Herst. von H_2SO_4 nach dem Kammeru. dem Kontaktverf. bes. geeignet ist. Die Gefahr einer Verstopfung der Gasabzugsrohre durch überdestillierenden u. sich als gummiartige M. niederschlagenden Schwefel kann dadurch vermieden werden, daß der H_2S -Geh. der abziehenden Gase auf höchstens 80% gehalten wird; es wurden jedoch H_2S -Gehh. bis zu 98,5% im Gas gemessen. — Ofen- u. Rohrmaterial: Guß- u. Schmiedeeisen werden bei der Arbeitstemp. von 625–650° leicht zerstört; als brauchbar hat sich Schmiedeeisen mit Al („Serrvarized“) erwiesen. — Ein kontinuierlich arbeitendes Verf. konnte wegen der giftigen u. explosiven Gase noch nicht entwickelt werden. Als beste Arbeitsbedingungen ergaben sich: Temp. 625–650° (unter 420° findet keine Rk. statt); Korngröße des verwendeten Pyrits: nicht größer als 20–30 mm; H_2 -Geschwindigkeit: je Min. die 40- bis 50fache Raummenge der Pyritpackung, gemessen bei Arbeitstemperatur. Gesamtumsetzungszeit einschließlich Füllen, Anheizen, Abkühlen u. Entleeren des Ofens ca. 2–3 Stunden. Reinigung der H_2S -haltigen Gase durch Waschen in einem Koksturm mit verd. NaHS - oder 1%ig. Seifenlösung. (J. Soc. chem. Ind. 67. 5–8. Jan. 1948. Winnington.) PICKER. H 253

L. M. Clark und H. M. Spittle, *Die Herstellung von Schwefelwasserstoff*. 2. Mitt. *Die Verwendung des Schwefeleisens, das als Nebenprodukt bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Pyrit anfällt*. Da die Umwandlung des in FeS enthaltenen S durch SO_2 , CO_2 oder FeCl_3 (mit u. ohne Zusatz von Wasserdampf) zu elementarem S nur unbefriedigende Ergebnisse hatte, wurde die Verbrennung des FeS genauer untersucht. Die bei der Verbrennung von Pyrrhotit (Fe_7S_8) auftretenden Schwierigkeiten, wie leichte Schmelzbarkeit oder Sinterung, die Bldg. eines gasdichten Fe-Oxydbelages auf den Pyrrhotitklumpen usw., traten bei der Verbrennung des im Pyrit- H_2 -Verf. anfallenden FeS nicht ein. Bei einer Verbrennungstemp. von 550° ist es möglich, ein Gas mit 7% SO_2 (einschließlich SO_3) zu erhalten. Erst bei einer infolge der exothermen Rk. leicht eintretenden zu hohen Temp. (F. des FeS 1180°) besteht die Gefahr einer Sinterung u. damit unvollständigen Umsetzung des FeS. — Die Vers. wurden in einem kleinen Rostofen von 5,3 dm² Grundfläche durchgeführt; die Füllhöhe des FeS betrug 150 mm. Weder in bezug auf die Gefahr einer Sinterung noch auf die Vollständigkeit der Umsetzung ergaben sich Nachteile gegenüber einer Verbrennung von Pyrit. (J. Soc. chem. Ind. 67. 9–10. Januar 1948. Northwich, Cheshire.) PICKER. H 253

S. B. Cormack und L. Stubbs, *Die Herstellung von 96%iger Schwefelsäure in einer Kammeranlage*. Vff. beschreiben eine H_2SO_4 -Anlage, die auf Basis von elementarem S nach dem Kammerverf. arbeitet. In dieser Anlage werden 85% der Wärme von der Verbrennung des S für die Konzentrierung der Säure nutzbar gemacht, so daß ohne weitere Wärmequellen fast 50% des SO_3 als 96%ig. H_2SO_4 (Rest ca. 80%ig) anfallen. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 30. 49–52. 1948. Liverpool, I. C. I. Ltd.) GERHARD GÜNTHER. H 253

F. Salsas-Serra, *Gekoppelte Darstellung von Schwefel- und Salpetersäure. Verbesserung des Kackharoff-Matignonverfahrens*. Das Verf., nach F. P. 845 272 (C. 1940. I. 267), wird durch ein günstigeres Wassergleichgewicht verbessert; es fallen bei niedrigem Wassereinsatz hohe Konz. an Säuren an. — 3 Abbildungen u. Tabellen. (Chem. Age 59. 782 bis 85. 11/12. 1948.) ROTTER. H 253

Will H. Shearon jr., Frank Chrencik und C. L. Dickinson, *Moderne Herstellung von Chlor und kaustischer Soda*. Beschreibung der neuen Chloranlage für 220 Tagedestonnen der DIAMOND ALKALI CO. (Houston). Rohmaterial ist eine Kochsalzlauge (D. 1,185—1,200; ca. 25% NaCl). Zur Elektrolyse werden Diaphragmazellen eigener Konstruktion verwendet, wobei weitgehend Pyrex-Glasleitungen Anwendung finden. Genauere Beschreibung der Cl-, NaOH- u. HCl-Herst. (Abb. u. Schemata); Sicherheitseinrichtungen. Wirkungsgrad der Cl-Verflüssigung: 95—98(%); der NaOH-Eindampfung (auf 50 u. 70%ig. NaOH): 96—98,5; Angaben über Verbrauch von Naturgas, Strom, Dampf u. Kühlwasser. (Ind. Engng. Chem. 40. 2002—10. Nov. 1948. Houston, Tex., Diamond Alkali Co.)

ROTTER. H 274

H. C. Twiehaus und N. J. Ehlers, *Reinigung von kaustischer Soda durch Flüssig-Flüssigextraktion*. Natronlauge (I) aus Diaphragmazellen ist für manche Zwecke (Kunstseide, Filmindustrie, Kaltverfahrenseife) zu unrein. Der Reinigungseffekt der beschriebenen Extraktion ermöglicht es jedoch, diese I mit jener aus Amalgamzellen u. den Kalk-Sodaprodd. in Wettbewerb zu stellen. Von den 4 in den USA angewandten Reinigungsverf. (Dialyse, Kristallisation zu den Hydraten NaOH·3,5H₂O u. NaOH·2 H₂O, Reinigung durch Zugabe von Na₂SO₄ zur Bldg. des Tripelsalzes, Flüssig-Flüssig-Extraktion mit NH₃) wird letzteres von Vff. bevorzugt. Das Verf. besteht darin, daß NaCl u. NaClO₃ aus einer 50%ig. Diaphragmazellen-I, die im Gegenstrom zu fl. NH₃ geführt wird, in einer Extraktionskolonne bei geeignetem Druck u. Temp. extrahiert werden. I u. NH₃ trennen sich in 2 Schichten; I wird am Boden u. NH₃ mit den Verunreinigungen am Kopf des Extraktors abgezogen. Eingehende Beschreibung des Verf. (4 Abbildungen), Fließschema u. Kostenberechnungen für verschied. große Anlagen. Die gereinigte I wird mit der noch nicht gereinigten I, mit Kalk-Soda-I für Kunstseide u. Hg-Zellen-I verglichen u. zeigt folgende Zus.: NaOH 50,20(%), Na₂CO₃ 0,15, Na₂SO₄ 0,01, NaCl 0,08, NaClO₃ 0,0002, CaO 0,0010, MgO 0,0010, Al₂O₃ 0,0015, SiO₂ 0,009, NH₃ 0,00015, Fe 0,00025, Ni 0,00001, Cu 0,00002, Mn 0,00003, Hg nicht vorhanden. (Chem. Industries 63. 230—33. Aug. 1948. Natrium, W. Va., Columbia Chemical Div., Pittsburgh Plate Glass Co.)

ROTTER. H 274

J. G. F. Druce, *Rhenium. Neueste Entwicklung und Anwendungsmöglichkeiten*. Rhenium wird neuerdings in Rußland als Dehydrierkatalysator benutzt u. in Balkhash (UdSSR) aus Molybdänglanz, in dem es zu 0,015% vorhanden ist, gewonnen, u. zwar aus Flugstaub oder Erzen von Kounrad (reichste), Tyznyauz u. Chikoy durch Rösten bei 600—700°, wonach in einem Asbestfilter bei 200—300° ca. 50%, in einem Wäscher mit Elektrofilter aber 80—90% des Re als Heptoxyd zurückgehalten werden. Physikal. u. chem. Eig. nach bekannten Quellen. (Ind. Chemist. chem. Manufacturer 24. 683—84. Okt. 1948.)

ROTTER. H 352

Shell Development Co., übert. von: Alfred W. Fleer, San Francisco, Calif., V. St. A., *Konzentrieren verdünnter wäßriger Lösungen komplexer Metallamminsalze* unter Vermeiden des Auftretens (Absetzens) unlös. Zersetzungsprodukte. Da das beim gelinden Erwärmen entweichende Gemisch aus NH₃ u. Wasserdampf mehr NH₃ enthält, als dem Verhältnis NH₃:H₂O in der einzuengenden Lsg. entspricht, würde in der verbleibenden Lsg. bald eine Zers. der Komplexe auftreten. Um dies zu vermeiden, wird sowohl ein Teil der bereits gewonnenen, konz. Lsg. als auch das aus dem entweichenden NH₃-W.-Dampf-Gemisch gewonnene, fast wasserfreie NH₃ der einzuengenden, verd. Lsg. wieder zugemischt, um deren NH₃-Geh. von Anfang an zu überhöhen, so daß ein relativ stärkerer Verlust an NH₃ beim Eindampfen sich nicht nachteilig auswirken kann. Dieses Verf. wird zum Konzentrieren der Lsgg. von Komplexsalzen, wie *Diammincuproacetat* [Cu(NH₃)₂OCOCH₃], *Diammincuprochlorid* [Cu(NH₃)₂Cl], *Tetrammincuprisulfat* [Cu(NH₃)₄SO₄], *Tetramminzinkchlorid* [Zn(NH₃)₄Cl₂], *Tetramminzinksulfat* [Zn(NH₃)₄SO₄], *Hexammincobaltchlorid* [Co(NH₃)₆Cl₂], *Hexammincobaltochlorid* [Co(NH₃)₆Cl₂], *Diamminplatinchlorid* [Pt(NH₃)₂Cl₂], *Diamminargentochlorid* [Ag(NH₃)₂Cl] u. ähnlichen empfohlen. Beispiel: Eine verd. Lsg. von Diammincuproacetat mit weniger als 0,5 Mol Cu/Liter wird durch Zumischen von bereits konz. Lsg. u. 90%ig. bis wasserfreiem NH₃ auf über 0,5 Mol Cu/Liter gebracht u. unter kontinuierlichem Zu- u. Abfluß in einem Erhitzungsgefäß auf 82—93° gehalten. Das entweichende Dampfgemisch enthält 60—75% NH₃ u. wird in W. u. 90%ig. bis wasserfreies NH₃ zerlegt. Das NH₃ u. ein Teil der konz. Endlsg. wird zurückgeführt u. der dünnen Anfangslsg. vor Eintritt in das Erhitzungsgefäß zugemischt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2434402 vom 25/3. 1944, ausg. 13/1. 1948.)

SCHREINER. H 243

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhall, Schweiz, Regenerierung und Reaktivierung der zur Reinigung flüchtiger Metallchloride verwendeten festen Adsorptionsmittel. Die auf den Adsorptionsmitteln abgeschiedenen Fremdmetallverbb. werden durch Behandlung mit Cl₂ bei höherer Temp. als Chloride u. Oxychloride verflüchtigt u. das im festen Ad-

sorptionsmittel verbleibende Chlor durch Behandlung mit H_2 bei höheren Temp. in unschädliches HCl übergeführt. (Schwz. P. 251 637 vom 27/6. 1946, ausg. 16/10. 1948.)

STEIL. H 247

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Frank Kerr Signaigo, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Aktivkohle* (I). Man imprägniert schichtförmige cellulosehaltige Stoffe mit gesätt. wss. Lsgg. von Borsäure (II) oder Borverbb., die nach dem Entzünden II liefern, bis das imprägnierte Material 1—15%, vorzugsweise 5—10% seines Gewichts an II aufgenommen hat, entzündet es u. läßt es an der Luft abbrennen, worauf II mit W. ausgewaschen wird. Man erhält nach diesem Verf. eine I in der ursprünglichen Struktur der Ausgangsstoffe mit hoher Adsorptionsfähigkeit u. vermeidet eine nachträgliche Aktivierung der I, die bei den bisher gebräuchlichen Zweistufenverf. erforderlich ist. Man imprägniert z. B. ein Baumwollgewebe mit einer gesätt. Lsg. von II, trocknet an der Luft u. läßt es abbrennen. Das veraschte Gewebe wird entweder in seiner ursprünglichen Form oder zu einem Pulver zerkleinert, mit fließendem W. oder mit heißem W. in mehreren Portionen ausgewaschen u. getrocknet, wobei man I in einer Menge von 20% des Gewichts des Ausgangsgewebes mit einer akt. Oberfläche von 530 m²/g, bestimmt durch N_2 -Adsorption bei niederen Temp., erhält. An Stelle von II können organ. Ester der II, wie Äthylenglykol, Glycerin- oder Sorbitester, oder Additionsprodd. aus BCl_3 u. Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin u. Triäthanolamin verwendet werden. Hierbei ist es möglich, die durch Auswaschen der aktivierten I anfallenden II-haltigen Waschlauge zum Imprägnieren neuer Chargen zu verwenden. Als C-liefernde Ausgangsmaterialien eignen sich ferner Baumwollfasern oder -linters, Fasern oder Filme aus regenerierter Cellulose, Papier, Fournierholz. Man kann das Verf. auch kontinuierlich gestalten durch Führen des cellulosehaltigen Stoffes durch ein II-Bad, eine Trockenkammer, eine Verbrennungskammer, ein Waschbad u. einen 2. Trockner. Die anfallende I eignet sich für alle techn. Adsorptionszwecke, wie *Wasserreinigung*, *Reinigung von Zucker- oder Sirupsäften*, *Ölen* oder *Chemikalien*. In Form von porösen Geweben oder Schichtmaterial kann es bes. zur *Gasreinigung* Verwendung finden u. ist schließlich auch als *Trägerstoff für Katalysatoren* geeignet, wozu man es erforderlichenfalls durch Behandeln mit Feuerschutzmitteln, wie Glas oder Asbest, versteifen kann. (A. P. 2 437 174 vom 2/6. 1945, ausg. 2/3. 1948.)

STARGARD. H 260

Allied Chemical & Dye Corp., N. Y., übert. von: Richard Sewall Robinson, Gloucester, Mass., V. St. A., *Herstellung von Alkalimethylaten bzw. reinen wasserfreien oder hochkonzentrierten Alkalihydroxyden*. Man behandelt Alkalimetallamalgame mit einem Überschuß an CH_3OH in Ggw. einer Arylazoverb. u. eines aromat. Lösungsm. bei Temp. zwischen 20 u. 60°. Hierbei bilden sich 2 Schichten: eine Lsg. des Methylats in CH_3OH u. eine Lsg. der der Azoverb. entsprechenden, sich bei der Rk. bildenden Hydrazoverb. in dem aromat. Lösungsmittel. Das Verhältnis der Reaktionskomponenten soll derart sein, daß sich bei der Reaktionstemp. eine homogene Mischung bildet, die wenigstens 5 Mol.-% Methylat enthält u. sich beim Abkühlen auf 20° in 2 fl. Schichten scheidet. Aus einem Dreistoffdiagramm Na-Methylat-Bzl.- CH_3OH sind die Ausgangsmengen bzw. die Ausbeuten ersichtlich. Nach Trennung beider Schichten wird das Methylat nach Abdampfen des CH_3OH rein gewonnen. Die Hydrazoverb., die alkalifrei ist, kann wieder in die Azoverb. zurückgewandelt werden. Das Methylat kann man durch berechnete Mengen W. in Alkalihydroxyde u. CH_3OH spalten u. wasserfreie Hydroxyde bzw. konz. wss. Lsgg. der Alkalien erhalten. 182 (Teile) Azobenzol werden z. B. in 1250 Bzl. u. 767 absol. CH_3OH gelöst u. 23000 0,2%ig. Na-Amalgam zugegeben. Die Mischung wird 5 Min. auf 60° erwärmt. Es bildet sich eine homogene Fl., die 5 Mol.-% Na-Methylat enthält. Man trennt sie vom verbrauchten Amalgam u. kühlt auf 20° ab. Es scheiden sich 2 Schichten voneinander. Die Methylatschicht wird mit Bzl. gewaschen. Nach der Abdest. des CH_3OH erhält man reines Na-Methylat. 182 Azobenzol werden in 452 Bzl. u. 528 absol. CH_3OH gelöst u. 23000 Na-Amalgam zugegeben (0,2%ig.); die Mischung wird 5 Min. auf 60° erwärmt. Nach Abtrennung des verbrauchten Amalgams werden noch 156 Bzl. zugefügt, worauf sich die Reaktionsmischung mit 10% Methylat in 2 Schichten trennt. Na-Methylat wird in gleicher Weise wie vorher gewonnen. (A. P. 2 437 272 vom 9/3. 1944, ausg. 9/3. 1948.)

KONARSKY. H 272

Canadian Radium & Uranium Corp., New York, N. Y., übert. von: Salomon Rosenblum, Princeton, N. J., V. St. A., *Träger für Radiumpräparate*, z. B. reines Ra oder Ra-Bromid, -Chlorid, -Nitrat, -Nitrit, -Perchlorat, zum Ionisieren von Gasen oder für medicin. Zwecke sind Gläser, z. B. Borsilicatglas, Bariumglas, ferner die Halogensalze des Ag, Tl, Cu, ferner Calcit, Witherit. Der Träger soll ein schwacher Halbleiter sein, dessen Leitfähigkeit mit der Temp. steigt. Auf eine Trägerplatte wird z. B. eine Lsg. von 1 mg $RaBr_2$ in 0,5 cm³ W. tropfenweise aufgetragen unter Verdampfung des Lösungsm., z. B. bei 90°, so daß eine gleichmäßige dünne Deckschicht des Stoffes, z. B. ent-

sprechend 2 mg Ra/dm², entsteht. Dann wird die Trägerplatte auf beiden Seiten mit Elektroden, z. B. Platten aus reinem Ni, unter einem Kontaktdruck von z. B. 500 g/cm² bedeckt, das Ganze bis zu einer Temp. erwärmt, bei der der Träger beginnt, weich zu werden, z. B. für Glas auf 500–800°, u. eine Spannung von z. B. 500–1000 Volt bei ca. 1 mA 30 Min. lang angelegt. Dann wandert der radioakt. Stoff in die Oberfläche des gerade schmelzenden Trägers hinein. Hinterher wird zur Prüfung der Träger abgewaschen, gegebenenfalls mit Säure, u. das Waschmittel auf Ra-Geh. untersucht. Als Zus. für ein als Träger verwendbares Pyrexglas ist angegeben: SiO₂ 80,6 (%); B₂O₃ 11,9; Al₂O₃ 2; Fe₂O₃ 0,1; CaO 0,2; MgO 0,2; Na₂O 3,8; K₂O 0,6; As₂O₃ 0,7. — 1 Zeichnung. (A. P. 2442617 vom 31/10. 1942, ausg. 1/6. 1948.)

B. SCHMIDT. H 286

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Lawrence S. Lynn jr., St. Louis, Mo., und Edwin L. Shirley, East St. Louis, Ill., V. St. A., *Zur Herstellung von Alkalialuminaten* (I), bes. aus Al- u. Al₂O₃-haltigen Schlacken, mischt man diese zunächst mit Na₂CO₃, erhitzt diese Mischungen nach Zusatz von wss. NaOH in geeigneten Öfen auf Temp., die zur Bldg. von I ausreichen u. laugt gegebenenfalls die Reaktionsprod. mit W. aus. Durch den Zusatz an NaOH wird erreicht, daß die Reaktionstemp. zur Bldg. von I bei etwa 1800° F liegt, im Gegensatz zu mindestens 2200° F bei Verwendung von Na₂CO₃ allein. Hierdurch wird eine bessere Steuerung des stark exotherm. Schmelzvorgangs erzielt u. eine Ausbeute von fast 100% I erreicht. Zur prakt. Durchführung des Verf. zerkleinert man die Al-haltige Schlacke, deren Geh. an freiem Al höchstens 30% betragen soll, zu einem Pulver, siebt durch ein 8-Maschensieb, mischt das Pulver mit überschüssigem (5–10%) Na₂CO₃, arbeitet dieses Gemisch in einem zweiten Mischer 5–15 Min. mit wss., mindestens 5%ig. NaOH gut durch, wobei die NaOH-Menge 10 bis 50% des Al-Geh. betragen soll, u. erhitzt das Gemisch auf 1500–2500° F. Auf diese Weise kann z. B. aus einer Schlacke, die 30,1 (% Al, 1,17 Al-Carbid, 19,7 Al-Nitrid, 5,37 SiO₂, 1,6 Fe-Oxyd, 0,21 Ti-Oxyd, 9,61 MgO, 24,84 Al₂O₃ enthält, ein Reaktionsprod. mit 80% lösl. I erhalten werden, was einer Überführung von 97,6% des vorhandenen Al in lösl. I entspricht. (A. P. 2442137 vom 2/6. 1945, ausg. 25/5. 1948.)

STARGARD. H 294

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

A. Dietzel, *Die Bildung von Kupfer(I)-sulfid in Kupfergläsern*. Beim Einschmelzen von Kupferoxyden in sulfidhaltige Gläser entstehen im Glas zahlreiche undurchsichtige, kugelige Teilchen, die durch das DEBYE-SCHERRER-Diagramm als Cu₂S festgestellt werden konnten, während CuS nicht in nachweisbarer Menge vorhanden war. Cu₂S ist also hier das beständigere Sulfid. Die Beständigkeit der zweiwertigen Verb. hängt eng mit der Polarisierbarkeit der umgebenden Anionen zusammen, Verbb. des Cu⁺ mit stark polarisierbaren Anionen (J, S, Se usw.) sind wenig beständig. Daß Cu₂S als Kolloid ausfällt, hat seinen Grund im Radienverhältnis der Verbindung. Die prakt. Bedeutung des Vorganges liegt in seinem Auftreten bei der Herst. der roten Kupferbeize und des Kupferrubins. (Glastechn. Ber. 22. 63. Okt. 1948.)

KÜHNERT. 6176

L. Stuckert und F.-J. Rauter, *Darstellung hochtitanhaltiger farbloser Gläser*. Hochtitanhaltige Gläser zeigen hohen Brechungsindex (n_D) 1,67 bis 1,73 bei den mitgeteilten Verss. u. starken Glanz. Es ist jedoch schwierig, zu opt. einwandfreien Gläsern zu gelangen, weil durch den unvermeidbaren Fe-Geh. des Ausgangsmaterials für den Ti-Zusatz Färbungen eintreten. Vff. zeigten, daß Schmelzen aus Gemengen mit Ti-Silicat aus Extraktionslaugen der alkal. Tonauslaugung einwandfrei farblos ausfallen. Die Färbung solcher Gläser beruht also nicht, wie teilweise vermutet, auf der Anwesenheit niederer Ti-Oxyde. (Glastechn. Ber. 22. 108. Dez. 1948.)

KÜHNERT. 6200

Norman F. Dufty, *Bemerkung über die Herstellung von Silicasteinen in Kanada*. Übliches Herstellungsverf. aus kanad. Quarzit mit 97,5 SiO₂, 1,0 Fe₂O₃, 0,70 Al₂O₃, 0,40 MgO, 0,20 CaO. — CaO-Zusatz bis 2%, dazu organ. Bindemittel. Preßluftformung. Brennen mit Gasfeuerung im Rundofen bei Kegel 18. Erzeugte Steine (wöchentlich 55000): D. 2,29, Porosität 19%, Druckerweichung 1670°. Deckenhaltbarkeit im Öl-Koks-gas-Herdofen 300 Chargen. (Refractories J. 24. 248–49. Juli 1948.) F. HEINRICH. 6218

Ju. M. Butt und T. M. Berkowitsch, *Die Natur des Einflusses luftbindender Stoffe auf die technischen Eigenschaften von Zementlösungen und Betonen*. Der im Sinne einer Stabilisierung feinverteilter Luftbläschen wirkende Zusatz organ. Stoffe (Harze, tier. u. pflanzliche Öle, Fett- u. Naphthensäuren u. deren Alkaliseifen) zu Zementlsgg. u. Beton wird von amerikan. Forschern auf deren Netzwrkg. zurückgeführt. Vff. nehmen an, daß es sich um typ. oberflächenakt. Halbkolloide handelt, die in geringen Konz. (bis 0,05 bis 0,10%) eine hydrophobisierend (flotierend) wirkende einmol. Adsorptionsschicht bilden. Infolge Abnahme der Adhäsionskräfte nimmt die Viscosität des Zementbreies ab, die Plastizität zu u. dadurch geht der Wasserbedarf zurück. Vff. zeigen in Verss.

die Geltung einer Gleichung von der Art der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme auf Zementlgg. mit Zusatz von Harzseifen. Einige Abweichungen lassen sich durch die Fähigkeit der Na-Kolophoniumseife erklären, den Dispersitätsgrad u. dadurch auch die Oberflächenaktivität bei Konzentrationsänderung stark zu verändern. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1551—54. 21/6. 1948.)

R. K. MÜLLER. 6222

Joseph Deforge, *Betrachtungen über Theorie und Praxis des Brennens und Löschens der hydraulischen Kalke*. 1. Mitt. Die zwischen chem. u. physikal. Eigg. u. Fabrikationsvorgängen einerseits u. der Erhärtung u. Festigkeit der erhaltenen hydraul. Kalke andererseits bestehenden Beziehungen werden erörtert. Das Brennen verändert Farbe, Dichte, Härte u. Struktur. Die Brennstoffmenge steigt mit dem CaCO_3 -Gehalt. Tonhaltige Kalksteine sollen kurz bei höherer, kieselsäurehaltige lange bei mäßiger Temp. gebrannt werden. Letztere sollen mindestens 2% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ enthalten. Die gebrannten Kalke sind auf ihres CO_2 -Geh. zu prüfen. Doch genügt die chem. Analyse allein für die Bewertung der hydraul. Branntkalks nicht. Sie müssen auch einer prakt. Prüfung, z. B. hinsichtlich ihres Wasserbedarfs beim Löschen, unterzogen werden. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C 1948. 117—20. April.)

STEINER. 6226

Joseph Deforge, *Betrachtungen über Theorie und Praxis des Brennens und Löschens der hydraulischen Kalke*. 2. Mitt. Löschen. (1. vgl. vorst. Ref.) Überblick über die beim Löschen der hydraul. Kalke auftretenden chem. u. physikal. Probleme unter bes. Berücksichtigung verschied. intensiv durchgeführten Brennens u. die sich daraus ergebenden Folgerungen für die prakt. Durchführung des Löschens im Industrie- u. im Handwerksbetrieb. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C 1948. 152—54. Mai.)

GEBAUER. 6226

Gebr. Brun Akt.-Ges. Bauunternehmung Luzern, Luzern, Schweiz, *Dichten von Bauwerken und Baugrund*. In die zu behandelnden Materialien wird ein Gemisch aus Zement u. W. eingespritzt. Wenigstens 50% aller Zementteilchen sollen eine Korngröße unter 10μ besitzen; auch soll der Zement keine Bestandteile größer als 30μ enthalten. Dem Zement-W.-Gemisch wird zweckmäßig ein Stabilisator (z. B. eine Silicatlg., Metallsalze oder ein organ. Stoff) in Mengen von 0,1 bis 2% des Zementgewichtes zugesetzt. (Schwz. P. 250 024 vom 27/3. 1946, ausg. 18/5. 1948.)

HANS HOFFMANN. 6223

Max Dickmann, Zürich, Schweiz, *Masse für Bauzwecke*. Es wird ein Gemisch aus altem Grubenkalk, der durch Gefrieren seinen Kolloidzustand zum Teil verloren hat, sowie teils erhärtet ist, mit Grubenkalk, der diese Nachteile nicht aufweist, hergestellt. Mindestens der Altkalk soll gemahlen sein. Z. B. bringt man 3 (Volumenteile) Altkalk u. 1 Baukalk in einen Kollergang u. vermahlt beide. Die M. wird dann verformt. Es können aber auch Baumassen aus solchen Gemischen ohne Vermahlung hergestellt werden. (Schwz. PP. 237 590 vom 19/4. 1943, ausg. 17/9. 1945 u. 253396 [Zusatz] vom 30/10. 1946, ausg. 1/11. 1948.)

HANS HOFFMANN. 6227

Gebr. Franchini, Boden- und Wandbeläge, Zürich, Schweiz, *Als Hilfsmittel zur Herstellung eines Mörtels*, bes. zur Befestigung von Wand- u. Sockelplatten, eignet sich ein Gemisch aus *Caseinkalkein* (I) als Klebmittel, eine das Verlaufen des Klebmittels verhindernde Substanz, z. B. CH_2O (II), u. W., das den üblichen Kalk- oder Kalk-Zementmischungen zugesetzt wird, um deren Haftfähigkeit zu erhöhen u. das Abfallen der Platten zu verhindern. Zu diesem Zweck mischt man 4 (Gewichtsteile) I mit 0,02 40%ig. II u. 18 W. u. rührt in dieses Gemisch nach Verdünnen mit der 3fachen Menge W. Kalk (III) u. Zement (IV) ein, bis der entstandene Teig nicht mehr verläuft, was ca. 6 Volumenteile III erfordert, von denen 3 durch IV ersetzt sein können. Ein derart hergestellter Mörtel wird beim Abbinden nicht so hart wie die hochprozentig IV enthaltenden Mörtel, was die Gefahr der Glasurrißbildg. herabsetzt. (Schwz. P. 250 599 vom 21/3. 1946, ausg. 16/6. 1948.)

STARGARD. 6227

Simon Sulzer, Zürich, Schweiz, *Mörtel*, der z. B. als Verputz auf Mauern, Böden, Decken, Betonbalken, Holz, Asbestzement oder Fe aufgebracht werden kann u. gegen Kälte, Wärme u. Schall isoliert u. zum Schutz gegen die Übertragung von Feuchtigkeit u. Feuer dient, besteht z. B. aus 5 (Volumenteilen) Korkschat (I), 1 hydraul. Kalk (II), $\frac{1}{2}$ Portlandzement oder aus 5 I u. 2 oder 1 II bzw. aus 5 I u. 1,5 III. Ein aus derartigem Mörtel hergestellter Grundputz mit einem darüber aufgetragenen Abtreib- oder Weißputz bleibt dauernd rissefrei, ist nagelbar u. in der Herst. billig. Dem Mörtel können auch Farbstoffe zugemischt werden. (Schwz. P. 249 077 vom 26/2. 1945, ausg. 16/3. 1948.)

STARGARD. 6227

René Decolland, Paris, Frankreich, *Herstellung leichter Gipsformlinge*. Zum Anmachen von 100 (Teilen) Gips werden mehr als 65 W. benutzt. Der M. werden Stoffe zugesetzt, welche alkal. reagieren u. welche das Erhärten verzögern. Als alkal. reagierende Zusätze kommen CaO , hydraul. Bindemittel, BaO , MgO , Na_2CO_3 o. dgl. in Frage, während zur

Verzögerung des Erhärtens Na_2HPO_4 , Borax, Zucker, Kolloide verwendet werden. Die M. wird in üblicher Weise verformt. Beispiel für eine Massezus.: 10 kg Gips, 20 Liter kaltes W., 200 g CaO u. 75 g Na_2HPO_4 . (Schwz. P. 251 081 vom 14/7. 1945, ausg. 16/7. 1948.) HANS HOFFMANN. 6227

Comp. Nationale du Bâtiment, Soc. à Responsabilité Limitée, Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise, Frankreich, *Herstellung von Kalksandsteinen*. Kalksandsteinmassen werden mit einer Alkalisilicatlg. versetzt, unter Druck verformt u. mit Wasserdampf gehärtet. Z. B. werden 85 kg Quarzsand mit 15 kg gelöschten Kalk in einem Mischer miteinander vermengt u. mit einer Lsg., bestehend aus 6,8 kg W. u. 1,2 kg Na-Silicat versetzt. Die M. wird unter einem Druck von 300 kg/cm^2 verformt u. 4 Std. in einem Autoklaven mit gesätt. Wasserdampf unter einem Druck von 8 kg/cm^2 behandelt. (Schwz. P. 249 821 vom 26/6. 1943, ausg. 1/5. 1948.) HANS HOFFMANN. 6229

Wallace L. Caldwell, Birmingham, Ala., V. St. A., *Zähe Schlackenkörper* von gleichmäßiger, feiner Porosität werden aus Hochofen- u. Elektroofenschlacken, aus Cu- oder Pb-Schlacken oder aus Gläsern hergestellt, indem in einem Behälter in die von oben eingeführte fl. Schlacke W. eingepreßt wird, so daß die Schlacke auseinanderspritzt. Zwischen die seitlich abgeschleuderten Teile werden nochmals Wasserstrahlen, Dampf oder Luft eingeleitet. Die noch halbf. Teile sammeln sich unten im kegelförmigen Behälter vor der Austrittsöffnung, werden durch 2 mit W. gekühlte gerippte Walzen erfaßt, zu Barren zusammengeschweißt u. zur Kühlung u. zum Brechen abgeführt. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 442 036 vom 7/6. 1944, ausg. 25/5. 1948.) B. SCHMIDT. 6229

Rudolf Rossmann, Horw Luzern, Schweiz, *Leichtbaustoff*. 50—95% organ. Schüttstoffe, wie Holz- oder Hobelspäne, Torfmull, zerkleinertes Stroh, Schilf, Kork, 2,5—30% Wickermehl, ferner Sand, Ton, Gips, Asbest, Schlacke, Wasserglas u. Farbstoffe werden mit 1,5—40% Kunstharzbindemittellsg. vermischt u. verpreßt. (Schwz. P. 252 758 vom 2/9. 1944, ausg. 16/10. 1948.) SALZMANN. 6229

Hans Holzach, Dietikon, Schweiz, *Leichtwerkstoffe mit korkähnlichen Eigenschaften*. Mindestens zwei verschied. Faserstoffe, Sägemehl, Holzschliff, Torfmull, Textil- oder Papierfaserstoffe werden zu einem Brei verrührt, den man gut durchmischt, gegebenenfalls verformt u. trocknen läßt. Die auf diese Weise erhaltenen Leichtwerkstoffe zeichnen sich u. a. durch sehr geringe D. aus, die durch Beimischung von Treibmitteln zu dem Brei, z. B. von Na- oder NH_4HCO_3 noch herabgesetzt werden kann. Verwendung zu *Isolierzwecken*. (Schwz. P. 250 076 vom 8/4. 1946, ausg. 18/5. 1948.) V. SCHILLER. 6229

Tibor Holzer, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Formkörpern, besonders Isolierplatten*. 500 (Gewichtsteile) Holzschliff, Cellulose, Altpapier, Hobelspäne u. dgl. werden mit einer aus 2000 bis 4000 Sulfitecelluloseablauge von 6° Bé u. 20—35 in W. gelöstem Knochenleim bestehenden Mischung versetzt u. bis zur gleichmäßigen Verteilung gerührt. Das Gemisch wird mit 40—80 H_2SO_4 (1:1) auf pH 3—4 angesäuert u. 30—90 Min. weitergerührt. Die Temp. bei der Ausfällung beträgt 20—30°. Man kann die Fl. dekantieren oder die M. auf ein Sieb pumpen, das W. abtropfen lassen u. bei 50—120° u. bei 50 bis 400 Tonnen Druck pressen. Der M. können vor Ausfällung 10—25 Formaldehyd zugesetzt werden. Wird an Stelle von Knochenleim oder Gelatine Casein verwendet, so wird die Fällung in alkal. Medium mit CaO oder MgO bei 30—80° vorgenommen. (Schwz. P. 250 268 vom 21/5. 1946, ausg. 1/6. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 245 077.) V. SCHILLER. 6229

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

H. Riehm, *Bodenuntersuchung und Thünensche Kreislehre*. Phosphatkarten von Gutsbetrieben zeigen, daß der P_2O_5 -Geh. der Böden mit der Entfernung vom Hofe abnimmt. Die THÜNENSCHEN Intensitätskreise spiegeln sich auch auf einer Phosphatkarte von Deutschland wieder u. lassen eine Verschlechterung des Phosphatzustandes von Westen nach Osten erkennen. Dies ist mit der Ausfuhr gewisser Ackerprodukte von Westen nach Westen zu erklären, ohne daß dafür ein Ausgleich durch eine erhöhte Düngemittelgabe im Osten erfolgte. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 170—72. 1948. Augustenburg.) HANNEMANN. 6304

L. W. Kolesnik, *Nachdüngungen der Rebenpfropfreiser zur Zeit der Stratifikation und des Verwachsens*. Die beste Art der Düngung ist, daß man auf den Boden der Kästen, in denen die Ppropfreiser aufbewahrt werden, Kompost u. Humus einbringt. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 12. 22—28. 1948.) Kischinew, Landw. Inst.) A. JACOB. 6304

I. A. Pastac, *Thermische Disperston von schmelzbaren Stoffen*. Die Verwendung von Nitrophenollsg. zur Zerstörung von Unkraut in Getreidefeldern hat stark zugenommen. Verwendet man Nitrophenole in Pulverform, so verursacht ihr Verreiben die Gefahr der Entzündung u. Explosion. — Zur Herst. des Pulvers eignet sich die therm. Dis-

person. Der Trägerstoff wird 30–50° über den F. des zu zerteilenden Stoffes erhitzt, in einen anderen Behälter umgefüllt u. unter Umrühren mit dem zu dispergierenden Stoff versetzt, der schm. u. sich zerteilt. Das Verf. verhindert die Bldg. oft gefährlichen Staubes u. die Verwendung mechan. Energie zum Verreiben. — Meist enthalten die erzeugten Mischungen 8% wirksamer Stoffe. Als Trägerstoffe werden verwendet: Kieselerde, Kaolin, Talk, Bauxit, Rückstände der Gewinnung seltener Metalle, Oxyde des Ca, Fe, Zn, Mg, Al, Zement usw. Der erreichbare Dispersionsgrad, der die Adsorptions-, Adhäsions-, Schwimm- u. Deckfähigkeit bestimmt, wird berechnet; das Verh. der Teilchen wird beschrieben. — Prakt. Anwendung der therm. Dispersion bei aromat. Nitroverbb. u. Chlorverbb., hauptsächlich DDT u. Hexachlorhexahydrobenzol. Zur therm. Dispersion wird eine alkoh. Lsg. von DDT auf Talk gegossen, der dann gepulvert wird. (Ind. chimique 35. 24–26. Febr. 1948. Versailles, Etabl. G. Truffaut.) WESLY. 6312

S. H. Bennett, H. Martin, A. Stringer und D. Woodcock, *Qualitative Prüfung von insektiziden Eigenschaften. Fortschrittsbericht 1948*. Besprochen werden die Polychloräthanderivv., Hexachlorcyclohexane, andere Chlorabkömmlinge, Rotenon u. Organophosphorverbb. vor allem in bezug auf ihre Wrkg. als Kontaktinsekticide. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1948. 138–52.) GRIMME. 6312

Hans Walter Schmidt, *Ungefährliche Ratten- und Mäusebekämpfung*. Als zweckmäßigste, für Haustiere u. Menschen ungefährliche Meth. der Vertilgung von Ratten u. Mäusen ist die Vergiftung durch den Saft der Meerzwiebel zu empfehlen. Topizida ist ein bewährtes deutsches Meerzwiebelpräparat. (Molkerei-Ztg. 2. 10. 10/1. 1948.) HÄBEL. 6312

I. Je. Jelssukow, *Eine Methode feldmäßiger Bestimmung des Grades der Bodenversalzung nach seinem Chlorgehalt*. Die vom Vf. vorgeschlagene Meth. stellt eine vereinfachte Form der bisher in den Laborr. angewandten dar. Untersucht wird dabei nicht ein wss. Bodenauszug, sondern seine fl. Phase, die bei einem bestimmten Feuchtigkeitsgeh. mittels eines Streifens Filterpapier entnommen wird. Trotz einiger Mängel der Meth. gibt sie doch, selbst von ungeübten Leuten angewandt, gute Ergebnisse u. eignet sich für feldmäßige Bestimmungen bei Verss., Expeditionen u. den laufenden betriebsmäßigen Unterss. in Gebieten mit versalztem Boden. (Известия [Pedology] 1948. 734–41. Dez. 1948.) LEUTWEIN. 6324

H. Peter, *Die automatische Kalkbedarfsbestimmung nach Goy-Roos. Kalkarbeit. 30. Mitt. Verbesserung der Methode*. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.) 219–23, ausg. 25/11. 1948. Leipzig-Möckern.) RABUS. 6324

E. Manshard, *Prüfung der Schnellmethode Mados zur Bestimmung des Kalkbedarfs von Böden*. Die Meth. MADOS zur Best. des Kalkbedarfs von Böden wurde mit den Methoden SCHACHTSCHABEL u. UHL verglichen. In den meisten Fällen wurden zwar parallele, aber höhere Werte durch die MADOS-Meth. gefunden, u. nur in stark sauren Böden wurden gleiche Werte erzielt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.) 131–38., ausg. 1/11. 1948. Hamburg.) RABUS. 6324

P. Lederle, *Neues über die Neubauer-Methode*. Eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird durch Körnerauslese mittels 2,25 mm Schlitzsieb, Saatgutbehandlung mit Ceresan, Einhaltung der Vegetationstemp. (18–20°), Vegetationszeitverkürzung auf 14 Tage, restlose Entfernung des Bodens aus den Pflanzenwurzeln u. a. erreicht. Verf. zur Best. der P₂O₅ in Pflanzenaschen nach C. 1948. I. 268. Für die Vgl. zwischen Lactat (LM)-u. Keimpflanzenmeth. (KM) liefern „Quadratmeterverss.“ umfangreiches Material als Grundlage für die Sicherung der noch unsicheren Grenzwerte der LM. Referent schlägt die Ermittlung der Nährstoffreserven der Böden nach Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 34. [1938.] 129 vor. Bei Weinbergböden liefert die LM zu hohe P₂O₅-Werte infolge des As-haltigen Schädlingsbekämpfungsmittels. SCHACHTSCHABEL verweist auf die Fehlerquelle der KM, die bei kranken Keimpflanzen durch Verlust der Wurzeln beim Abspülen entsteht. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 149–52. 1948. Augustenburg.) HANNEMANN. 6324

H. Riehm, *Neues über die Lactatmethode*. P₂O₅ kann im Becherglas-Colorimeter nach RIEHM-LANGE oder mit dem SCHUHNECHT-WAIBEL-Gerät unter Benutzung eines Zusatzgerätes (vgl. HERRMANN, Hofmann u. Lederle, C. 1945. II. 1653) bestimmt werden. LEDERLE schlägt zum Konservieren der P₂O₅-K₂O-Standardlsg. einige cem Formalin (40% ig) oder etwas Salicylsäure vor. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 152–56. 1948. Augustenburg.) HANNEMANN. 6324

A. J. Sackett & Sons Co., Baltimore, Md., übert. von: Walter J. Sackett, Baltimore, Md., V. St. A., *Rohphosphataufschluß*. Rohphosphat wird in kontinuierlichem Verf. mit H₂SO₄ zu Superphosphat aufgeschlossen, indem die breiige Mischung von Phosphatmehl u. Säure in einem zwecks Abführung der sich entwickelnden Gase abgedeckten Kanal auf

ein langsam bewegtes Förderband aufgebracht wird, auf dem sie bei zusätzlicher Erwärmung mit Gasflammen in einer Std. erhärtet u. von dem sie dann unter Zerbröckelung entnommen wird. — 18 Zeichnungen. (A. P. 2 442 513 vom 11/11. 1943, ausg. 1/6. 1948.)

B. SCHMIDT. 6283

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Frankreich. *Aufschluß von Rohphosphaten.* Der Aufschluß von Rohphosphaten mit HNO_3 allein oder im Gemisch mit anderen Säuren, bes. H_2SO_4 , wird mit solchen Mengen u. solcher Konz. der Ausgangsstoffe durchgeführt, daß ein fl., H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. gegebenenfalls $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ enthaltendes Gemisch entsteht, wobei die Rk. in einer erheblichen, mindestens 5fachen Menge einer fl. Aufschluß-M. durchgeführt wird, die in einem vorhergehenden Arbeitsgange aus den gleichen Ausgangsmaterialien gewonnen wurde. Man kann auch im kontinuierlichen Verf. arbeiten, wobei die den eingebrachten Reaktionskomponenten entsprechende Menge Reaktionsfl. ausgeschieden wird. Der Rohphosphataufschluß findet bei ca. 40° mit konz., selbst über 70%ig. HNO_3 statt, wobei eine sehr innige u. vollständige Rk. zwischen Rohphosphat u. HNO_3 erfolgt. Säure- u. N-Verluste treten nicht ein. Die Reaktionsprodd. werden leicht auf übliche Weise zu *Düngemitteln* verarbeitet. (Schwz. P. 248 807 vom 15/11. 1943, ausg. 1/3. 1948. F. Prior. 20/11. 1942.)

KARST. 6283

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen, Holland. *Herstellung von Monocalciumphosphat unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumnitrat aus Rohphosphat und Salpetersäure in einem Kreislauf.* Einer salpetersauren Aufschlußfl. werden eine Menge Rohphosphat u. eine derartige Menge HNO_3 zugegeben, als nach der Gleichung: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zur Umsetzung des zugefügten Phosphates nötig ist, wobei dem HNO_3 -Verbrauch durch Beimischungen des Phosphates Rechnung getragen wird u. im Mittel die der zugefügten Menge Rohphosphat etwa entsprechenden Mengen $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entfernt werden, worauf die Reaktionsfl. wieder in den Prozeß zurückgeführt wird. Der Aufschluß des Rohphosphates wird vorwiegend in der Wärme u. der Prozeß ganz kontinuierlich durchgeführt. Ohne Verwendung von HNO_3 -Überschuß u. Neutralisierungsmitteln werden $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gewonnen. — Schema u. Diagramme. (Schwz. P. 249 796 vom 8/9. 1942, ausg. 1/5. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 240 229.**)

KARST. 6283

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen, Holland. *Neutralisieren von Calciumnitrat-Lösungen oder -Schmelzen mit einem Gehalt an sauren Phosphaten.* Die beim Aufschluß von Rohphosphaten mit HNO_3 erhaltene $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. wird mit CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert, indem die erforderliche Menge CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor ihrem Zusatz zur sauren Fl. in einer bes. Menge $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. oder -Schmelze aufgelöst wird, die wenige oder keine Phosphationen enthält. Zur Auflösung des CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann ein Teil von aus einem früheren Arbeitsgang stammender, bereits neutralisierter $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. oder -Schmelze verwendet werden. Da eine z. B. 70%ig. Lsg. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei 100° leicht 16 g CaO je Liter aufzulösen vermag, ist die im Kreislauf gehaltene Menge Fl. klein, u. es wird kein zusätzliches W. benötigt. Beim Konzentrieren u. Calcinieren der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Schmelze treten infolge der Entfernung der freien H_3PO_4 , nitrose Gase u. N-Verluste nicht auf. (Schwz. P. 250 078 vom 6/7. 1946, ausg. 18/5. 1948. Holl. Prior. 12/6. 1945.)

KARST. 6283

Rasmus Chresten Severin Marius Rasmussen, Frederiksberg, Dänemark. *Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.* Das Mittel enthält ein Cellulosederiv., bes. Methylcellulose, u. mindestens ein als Kontaktgiftstoff wirkendes Halogenderiv. eines KW-stoffes, wie Trichloräthylen, CCl_4 u. dgl. Weitere Kontaktgiftstoffe. z. B. Derris oder Rotenon, können dem Gemisch zugesetzt werden. Eine Spritzfl. wird hergestellt, indem ca. 3 (‰) Methylcellulose in 79 W. gelöst oder suspendiert, 16 Halogenderiv. u. 2 eines anderen Kontaktgiftstoffes zugefügt werden, worauf die M. mit W. zur gewünschten Konz. verd. wird. Das Mittel ist bes. zur Bekämpfung von Insekten geeignet, die neben einer Chitinbekleidung noch eine Wachsschicht tragen, z. B. Aleurodidae u. Schizoneura lanigera. (Schwz. P. 247 938 vom 1/11. 1945, ausg. 16/1. 1948. Dän. Prior. 23/11. 1944 u. 28/5. 1945.)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz. *Herstellung eines 4-Chlorbenzolsulfonamids.* Ein 4-Chlorbenzolsulfonsäurehalogenid wird mit einer Metallverb. des N-Äthylacetamids umgesetzt u. das entstandene 4-Chlorbenzolsulfon-N-äthyl-N-acetylamid verseift. 4-Chlorbenzolsulfon-N-äthyl-amid, F. $70-71^\circ$, Kp._{n_1} 170° , dient zur Vernichtung von frei- u. parasit. lebenden Milben. (Schwz. P. 248 399 vom 28/6. 1945, ausg. 2/2. 1948.)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz. *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bestehend aus einer Kombination von mindestens einem polyhalogensubstituierten Hydroaromaten, wie Hexachloreyclohexan, Heptachloreyclohexan, 1,2,4-Trichlorbenzollhexachlorid, Hexa-

chlorocyclohexadienon, Hexachlortetrahydroanthracen u. dgl., mit mindestens einer Verb. der allg. Formel $X_3C-CH\begin{matrix} \diagup Y \\ \diagdown Z \end{matrix}$, worin X Halogenatome, Y u. Z kohlenstoffgebundene

aromat. Reste bedeuten. Verb. der letztgenannten Art sind z. B.: Trichlormethyl-4,4'-dichlordiphenylmethan, Trichlormethyl-3,3'.4,4'.-tetramethyldiphenylmethan u. 1,1-Bis-(4'-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan. Die Kombination ist zur Bekämpfung von Arachnoiden u. anderen Arthropoden sowie zum Schutz von Wäsche, Kleidern, Holz, Häuten, Federn u. Pelzen verwendbar. (Schwz. P. 247 631 vom 6/4. 1945, ausg. 16/1. 1948.)

KARST. 6313

H. L. Klopffing, Organische Verbindungen mit fungicide werking. Utrecht: Uitgave Organisch Chemisch Instituut T.N.O. 1948. (98 S.) f. 12,50.

Gustav Meige, Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker bei Feststellung von Art und Güte landwirtschaftlicher Stoffe. 3., neubearb. Aufl. Halle/Saale: Verlag von Wilhelm Knapp 1948. (XII + 259 S. u. 8 Abb.) Brosch. DM 15,30.

Das bereits seit 1917 bekannte Buch ist der 18. Band der Sammlung „Laboratoriumsbücher für die chem. u. verwandten Industrien“ (Herausgeber L. Max Wohlgenuth †). Es umfaßt die Laboratoriumsunters. zur Ermittlung der Zus., der Vollwertigkeit bzw. Minderwertigkeit u. der Eignung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. In einzelnen werden behandelt: Wasser, Boden, pflanzliche u. tier. Erzeugnisse, Düngemittel u. Handelsfuttermittel. Die landwirtschaftlichen Erzeugnisse sind nur so weit berücksichtigt, als sie nicht in das Spezialgebiet der Nahrungs- u. Genußmittelunters. fallen. Die Literatur ist bis 1947 erfaßt. Auch diese Auflage wird in den Kreisen der Agrikulturchemiker gut aufgenommen werden.

BARZ. 6320

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. O. Rankine, Die Suche nach Mineralien mit Hilfe physikalischer Methoden. Es wird über die Möglichkeiten berichtet, mit Hilfe physikal. Methoden bei Verwendung geeigneter Instrumente Mineralien zu finden. Diese als geophysikal. Schürfarbeit bekannte Praxis ist zusammen mit der wirtschaftlichen Geologie Hilfsmittel zur Entdeckung von Ölfeldern gewesen, die auf diese Weise mit größerer Sicherheit auf Erfolg angebohrt werden konnten. Die verschied. Methoden (magnet., seismograph. u. elektr.) werden umrissen u. die Anwendbarkeit diskutiert. Die Anwendbarkeit der seismograph. Meth. u. ihre Durchführung ist breiter geschildert mit allg. Hinweisen auf die benutzten Instrumente. Bes. erörtert wird das Anwendungsgebiet der Erforschung von Ölquellen durch vorerwähnte Methoden. Die Möglichkeit, geophysikal. Methoden nutzbringend bei der Suche nach anderen Mineralien auszunutzen, wird erwähnt. (J. Inst. Metals 74. 563—82. Juli 1948. Anglo-Iranian Oil Co.)

Gox. 6354

W. Köhler, Richtig formen! Das Verhalten von „Luft“ in Formen und Kernen. Alle erforderlichen formtechn. Maßnahmen, wie Abführen der „Luft“ aus Form u. Kern, das Entstehen von Luftblasen oder Lunkerstellen u. deren Vermeidung, Anordnung des verlorenen Kopfes sowie der Eingießtrichter werden eingehend besprochen. (Arch. Metallkunde 2. 230—37. 27/11. 1948.)

FENNEL. 6382

—, Ununterbrochenes Gießen. Vom flüssigen Stahl zum Halbfabrikat. Zur Verhinderung der Oxydation wird beim Stranggießen ein indifferentes Gas, wegen seiner hohen D. vorzugsweise Ar, über dem fl. Gießwerkstoff in die Gießform eingeleitet. Bei Beginn des Gießens bestand die Atmosphäre unmittelbar über der Oberfläche des fl. Metalles aus ca. 93% Ar u. N, 6% H₂ u. Rest CO₂, O₂, CO u. CH₄. Der Strang erhält zweckmäßig einen ovalen Querschnitt, wodurch schnelles Abkühlen u. damit ein feines, gleichmäßiges Gefüge, frei von Schlackeneinschlüssen, erzielt wird. (Iron and Steel 21. 442. Okt. 1948.)

FENNEL. 6382

N. L. Evans, Verwendung basisch ausgekleideter Pfannen bei der Entschwefelung von Gußeisen mit Soda. Inhaltlich ident. mit der C. 1946. I. 247 referierten Arbeit. (Iron and Steel 17. 409—12. 18/5. 1944; Neue Gießerei 33/35. [N. F. 1.] 27. Juli 1948.)

HABEL. 6402

Karl Roesch, Neuere Erfahrungen mit Heißwindkupolöfen. Trotz Kokersparnis (bei Temperguß ca. 33—38% u. bei Grauguß ca. 25—30%) kann mittels Heißwindes die Abstichtemp. um ca. 30—50° höher gehalten werden als bei Kaltwind; hierdurch ist der Abbrand u. S-Geh. der Schmelze geringer. Nachteilig wirken sich die hohen Anlagekosten sowie die erforderliche sorgfältige Wartung der Heißwindanlagen aus. (Neue Gießerei 33./35. [N. F. 1.] 165—69. Dez. 1948. Remscheid-Hasten.)

FENNEL. 6402

Otto Günthner, Die Wirkung des Heißwindes auf die Verbrennungsvorgänge im Kupolofen. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird bes. auf die Rückwrgg. des Heißwindes auf die Verbrennungsvorgänge des Kupolofens unter bes. Berücksichtigung der Widerhitzer eingegangen. An Hand eines Wärmestrombildes eines Kupolofens von 5 Tonnen/h Schmelzleistung (Grauguß) bei Kaltwind- u. Heißwindbetrieb wird gezeigt, daß das Schmelzen

mit Heißwind unter voller Ausnutzung der Ofenabwärme den wirtschaftlichsten Weg darstellt, um ein qualitativ sehr hochwertiges Gußeisen in Unabhängigkeit von der Güte des Kokes zu erhalten. (Neue Gießerei 33/35. [N. F. 1.] 169—71. Dez. 1948. Hilden [Rhld.]) FENNEL. 6402

J. G. Pearce, *Ein neues Gußeisen. Kennzeichen der kugeligem Graphitstruktur*. 1. Mitt. Nach einem kurzen Überblick über die Fortschritte des Gußeisens in den letzten Jahren wird über ein neues Gußeisen berichtet, bei dem der Graphit nicht in der üblichen Lamellenform vorliegt, sondern kugelförmig ausgeschieden wurde. Das Prod. nimmt eine Mittelstellung zwischen Grauguß u. Temperguß ein. Die Herst. geschieht durch einen Zusatz einer kleinen Menge von Ce (in der Form von Mischmetall) zur Schmelze. Die Festigkeit erreicht Werte von 17—60 Tonnen/sq.in. u. die Brinellhärte beträgt 130—500. Das Rohmaterial muß hoch im C-Geh. liegen, über eutekt. sein, genügend viel Si u. wenig P u. S enthalten. Hitze- u. Korrosionsbeständigkeit sind erheblich verbessert gegenüber Gußeisen mit Lamellengefüge. Die Dämpfung u. der elektr. Widerstand sind kleiner. Gefügebilder erläutern den Aufbau des neuen Gußeisens. (Chem. Age 58. 616—18. 1/5. 1948.) RÜDIGER. 6404

Arthur B. Everest, *Legiertes Gußeisen. Der gegenwärtige Entwicklungsstand*. (Iron and Steel 21. 279—84. 288. Juni 1948.) WERNER. 6404

L. B. Pfeil, *Entwicklung nickelhaltiger Legierungen*. Überblick über die Entw. der letzten Jahre. Behandelt werden Ni-Gußeisen, Ni-Stähle, Ni-Fe-Sonderlegierungen (mit magnet. Eigg., mit besonderer Ausdehnung u. mit konstanten elast. Eigg.), Ni-haltige Sn-Bronzen u. Ni-Al-Bronzen. (Metallurgia [Manchester] 39. 81—86. Dez. 1948.) HABEL. 6404

Gabriel Joly, *Einfluß von Chrom auf die Graphitisierung von weißem Gußeisen*. (Amer. Foundryman 14. Nr. 1. 60—64. Juli 1948. Paris, Foundry Industry Techn. Center. — C. 1950. I. 337.) HANS SCHMIDT. 6406

W. A. Johnson, *Gedanken über Herdofenbetrieb mit kaltem Einsatz*. Verkürzung der Beschickungszeit durch bewegliche Ofenwände, Herst. von Schrottpaketen durch Pressen u. Schmelzen des Schrotts im Kupolofen. (J. West Scotland Iron Steel Inst. 56. 145—70. 1948—49.) HAUG. 6408

Hubert Juretzek, *Warmrißbildung im Stahlguß*. An Hand von Beispielen wird das Entstehen der Warmrißbildg. an Stahlgußstücken dargelegt u. gezeigt, daß die Warmrißbildg. ein Erstarrungs- u. Schwindungsproblem darstellt. Bes. großen Einfl. auf die Bldg. von Warmrissen üben neben der chem. Zus. u. der metallurg. Beschaffenheit des Stahles der Einfl. der Formstoffe u. die Beschaffenheit der Gießform aus, da letztere den Ablauf der Schwindung erheblich behindern kann. Es werden formtechn. Maßnahmen zum Verhüten von Warmrissen sowie der Unterschied zwischen Warmriß u. Spannungsriß besprochen. (Neue Gießerei 33/35. [N. F. 1.] 172—74. Dez. 1948. Witten.) FENNEL. 6408

I. M. Mackenzie und A. J. Donald, *Statistische Untersuchungen über Ribbildung in basischen Siemens-Martin-Stahlblöcken*. (J. West Scotland Iron Steel Inst. 56. 71—97. 1948—49. — C. 1950. I. 780.) HAUG. 6408

Charles R. Funk, *Basische Siemens-Martin-Ofenschlacken-Überwachung*. 6. u. 7. Mitt. Beziehung zwischen der mineralog. Zus. u. dem Aussehen der Pfannenschlackenprobe. Die Eigg. von guten Schlacken u. die Entw. guter Schlacken. (Blast Furnace Steel Plant 36. 332—36. März 539—49. Mai 1948. Latrobe, Pa., Am. Locomotive Co.) HOCHSTEIN. 6408

J. Monaghan, *Schlackenkontrolle bei der Herstellung nahtloser Rohre*. Ausführlichere Wiedergabe des C. 1949. II. 456 referierten Vortrags. (J. West Scotland Iron Steel Inst. 56. 27—70. 1948—49.) HAUG. 6408

J. C. Fisher, J. H. Hollomon und A. Turnbull, *Keimbildung von Phasenumwandlungen*. Isotherm. Keimbldg. u. Keimbldg. bei der Abkühlung können in einigen Phasenänderungen auftreten. Andere Umwandlungen wie die Austenit-Martensit-Umwandlung in Stählen u. die des körperzentrierten Kubus in den flächenzentrierten Kubus in Li scheinen nur durch das Wachsen der festgehaltenen Hochtemperaturkeime fortzuschreiten, welche bei niedrigeren Tempp. überkrit. werden. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 2—3. Aug. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Research Labor.) HOCHSTEIN. 6408

Friedrich Bischof, *Sulfiddiffusion bei der Aufkohlung von Stahl*. Übersicht. Es werden die Eindringtiefen von FeS in Abhängigkeit von der Glühzeit bei verschied. C-, Si- u. Mn-Gehh. der Glühproben behandelt. Das Gesamtergebnis dürfte bei Erweiterung auch für das Problem des Glühfrischens von Temperguß wertvoll sein, jedoch ist noch eine Klärung verschied. Vorgänge erforderlich. (Neue Gießerei 33/35. [N. F. 1.] 153—54. Nov. 1948.) FENNEL. 6408

Anastazy Dagnan, *Der Phosphorstahlprozess der Hütte „Pokój“*. Vgl. der Verarbeitung P-reicher Erze in der Hütte „Pokój“ im Martinofen mit ähnlichen Prozessen deutscher Hüttenwerke. (Hutnik 15. 528–35. Dez. 1948. Nowa Sól.) H. HAHN. 6408

C. H. Desch, *Fortschritte bei den Sonderstählen*. Überblick. (Mém. Soc. Ing. Civils France 101. 190–99. Juli 1948.) PAHL. 6410

Alfred Krusch, *Zähigkeits- und Härtemessungen an Stählen bei tiefen Temperaturen*. Unlegierte sowie Mn-, Mn-Si-, Cr-, Mn-Cr-, Cr-V-, Mn-V- u. Cr-Mn-V-Stähle wurden bei tiefen Temp. auf ihre Kerbzähigkeit geprüft. Die Probenformen waren verschieden; die Kerbdurchmesser betragen 2, 6, 48 mm bei sonst gleichen Abmessungen; außerdem wurde die ungekerbte Probe untersucht. Die Best. der BRINELL-Härte ergänzte die Versuche. Die Härte stieg im geglihten u. vergüteten Zustand bei Abkühlung von +20° auf -183° um 80 Einheiten auf 145 BE. Die Stähle mit erhöhtem Mn-Geh. zeigten den geringsten Anstieg, bes. gering war er bei einem Mn-Si-Stahl. Die Kerbschlagzähigkeit fiel mit fallender Temp. ab, während die vergüteten Proben bessere Werte ergaben als die geglihten. Mn- u. Mn-Cr-V-Stähle erwiesen sich als bes. günstig. Bei Vergrößerung des Kerbdurchmessers stieg die Kerbschlagzähigkeit, die Temp. beginnender spröder Brüche fiel ab. Gefügeunters. konnten einen Teil der Unterschiede des Verh. verschied. Stahllieferungen aufklären. (Kälte 1. 97–104. Nov./Dez. 1948. Düsseldorf, KWI. f. Eisenforsch.) RÜDIGER. 6410

A. M. Borsdyka, *Ausscheidungshärtung von hochlegiertem Austenit zur Erhöhung seiner Warmfestigkeit*. Untersucht wird der Einfl. einer Ausscheidungshärtung auf die Warmfestigkeit von metall. harten Lsgg. von Cr, Ni u. Mn mit γ -Fe. Es wird nachgewiesen, daß ein vorausgehendes stabilisierendes Anlassen der warmfesten austejt. Legierungen für den Fall ihrer Verwendung im Temperaturgebiet der Ausscheidungshärtung nutzlos ist. Festgelegt werden die Grundbedingungen einer rationalen Ausnutzung der Vorgänge bei der Ausscheidungshärtung in austenit. Legierungen bei ihrer prakt. Verwendung bei hohen Dauerstandsbeanspruchungen. — Schriftumsangaben. (Известия Академии Наук СССР Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 153 bis 160. März/April. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6410

—, *Austenitischer nichtrostender Stahl. Untersuchungen über ihre Stabilisierung*. Überblick über die verschied. Stabilisierungsverf. zur Vermeidung der intergranularen Korrosion in den austenit. Stählen mit 18% Cr u. 8% Ni. (Iron Coal Trades Rev. 157. 456. 27/7. 1948.) HOCHSTEIN. 6410

G. T. Harris und W. H. Bailey, *Austenitische Stahlrohre mit hoher Dauerstandfestigkeit*. Die Herst. von Stahlrohren für Gasturbinen aus JESSOP G. 18 B mit 0,4 (%) C, 0,8 Mn, 1 Si, 13 Ni, 13 Cr, 2,5 W, 2 Mo, 3 Nb u. 10 Co wird beschrieben. Nach sorgfältigen Anwärmen werden die Knüppel bei 1240° gepreßt. Die Rohlinge werden kalt gezogen. Luftabkühlung von 1280° führt zu einer vollständigen Kristallerholung, die Dauerstandfestigkeit ist danach um 30% besser als im geschmiedeten oder gewalzten Vormaterial. Lichtbogen-schweißung mit G. 18 B-Elektroden liefert ebenfalls bessere Dauerstandfestigkeitswerte als das gewalzte oder geschmiedete Vormaterial; eine weitere Steigerung wurde nach einem Spannungsfreiglühen beobachtet. (Metallurgia [Manchester] 38. 189–92. Aug. 1948.) K. STEIN. 6410

M. Stankiewicz, T. Masior und St. Rogowski, *Experimentelle Erzeugung von Kugel-lagerstahl*. (Hutnik 15. 213–26. Mai/Juni 1948.) FREYTAG. 6410

—, *Abstufungen des korrosionssicheren 18-8-Stahles in Frankreich*. Der n. Stahl mit ca. 0,1 (%) C, 18–20 Cr u. 8–10 Ni ist gut polierbar, darf aber nur unter Nachschaltung einer Endwärmebehandlung geschweißt oder warm verarbeitet werden. Keiner Endwärmebehandlung bedürfen Stähle mit Ti (0,1 C, 18–20 Cr, 8–10 Ni, 0,4 Ti) oder mit geringem C-Geh. (<0,06 C, 18–20 Cr, 8–10 Ni), wobei der erstere Stahl infolge seines Gefüges nicht so gut polierbar ist, wie der zweite, der diesbezüglich dem n. 18-8-Stahl gleichkommt. Stähle mit Mo (0,1 C, 18–8 Cr, 8–10 Ni, 2–4 Mo) bzw. mit Mo + Ti (0,1 C, 18–20 Cr, 10–12 Ni, 2–4 Mo, 0,4 Ti) besitzen für einige Fälle eine erhöhte Korrosionssicherheit u. sind zum Teil ohne Endwärmebehandlung schweiß- u. warmverarbeitbar. Stähle mit erhöhtem Widerstand gegen mechan. Beanspruchung u. gegen Oxydation in der Wärme enthalten Si, W oder Si + W, u. zwar 0,2 C, 18–20 Cr, 8–10 Ni, 1–2 Si u./oder 2–4 W. (Centre Inform. Nickel Ser. BT, Nr. 1. 3 Seiten. 1948.) HABBEL. 6410

Walter Peter und William Anton Fischer, *Beziehungen zwischen dem Zustandsschaubild und den mechanischen Eigenschaften, insbesondere dem Dauerstandverhalten von Eisen-Niob- und Eisen-Titan-Legierungen*. An Fe-Legierungen mit 0,14–8,8% Nb bzw. mit 0,05–0,92% Ti wurden nach Abschrecken von 1000–1300° u. Anlassen auf 600° die mechan. Eigg. bei Raumtemp. u. die Dauerstandfestigkeit bei 500° ermittelt. Es wurde gefunden, daß für jede Abschrecktemp. der Höchstwert der mechan. Eigg. bei der Konz.

erhalten wird, die bei dieser Temp. unmittelbar an der Grenze des γ -Feldes liegt. Die Rückläufigkeit dieser Grenzlinie bedingt daher bei hohen Abschrecktemp. eine Verschiebung der Höchstwertkonz. zu geringeren Legierungsgehalten. Die erreichten Höchstwerte betragen bei den Nb-Legierungen mit ca. 0,7% Nb nach Abschrecken von 1300° u. einstündigem Anlassen auf 600° für die Zugfestigkeit bei Raumtemp. 83 kg/mm² u. für die Dauerstandfestigkeit bei 500° ca. 50 kg/mm². Nach gleicher Wärmebehandlung erreicht eine Ti-Legierung mit 0,38% Ti eine Zugfestigkeit von 65 kg/mm² bei Raumtemp. u. eine Dauerstandfestigkeit bei 500° von 38 kg/mm². Die entsprechend den geringen Legierungszusätzen recht hohen Werte sind bes. eine Folge der Umwandlungshärtung des an Nb bzw. Ti gesätt. γ -Mischkristalls. Für die Nb-Legierungen wird gegenüber den Ti-Legierungen zusätzlich durch die Ausscheidung der Fe-Nb-Verb. eine weitere Erhöhung der Zugfestigkeit u. Streckgrenze bei Raumtemp. u. der Dauerstandfestigkeit bei 500° bewirkt. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 161—68. 1948. Düsseldorf. KWI. für Eisenforschung.)

HABEL. 6410

Roland F. White, *Eigenschaften für einige Magnetlegierungen für erdmagnetische Instrumente*. Für die zur Berechnung der Beobachtungsergebnisse nötigen Größen (Temperaturkoeff. u. Induktionsfaktor) werden Meßmethoden angegeben. Eine Tabelle umfaßt Momente, Temperaturkoeff. u. Induktionsfaktoren einiger Magnetarten (*W-Stahl*; 36%ig. *Co-Stahl*; *Alnico II* u. *VI*). (Trans. Amer. geophysic. Union 29. Part 1. 479—80. Aug. 1948. Washington, D. C., U. S. Coast and Geodetic Survey.)

KÖHN. 6410

D. M. Tschishikow und **Je. I. Chasanow**, *Zur Frage der Wechselwirkung des Zinns mit Metallsilicatverbindungen*. Thermodynam. Berechnungen u. Unterss. über die Best. der Gleichgewichtskonstanten der Wechselwirkungsrrk. zwischen Sn u. Schlacken von verschied. Zus. zeigen, daß eine Temperaturerhöhung zur vollständigen Red. des Sn u. zu seinem geringsten Geh. in der Schlacke beitragen muß. Infolgedessen ist der Reduktionsprozeß von Kasserit vorzugsweise bei hoher Temp. zu verwirklichen. Es wird gezeigt, daß das Verhältnis der Schlackenbestandteile einem Silizierungsgrad der Schlacke von ca. 1,25 entsprechen muß. Die günstigste Zus. der Schlacke für eine Sn-Schmelzung muß eine minimale Menge an Tonerde u. Oxyden der Alkalimetalle enthalten. Das Verhältnis zwischen FeO u. Kalk in der Schlacke muß geringer als 1 sein. (Известия Академии Наук СССР Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 223 bis 22. Febr. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HOCHSTEIN. 6428

Robert A. Stauffer, **Kenneth Fox** und **William O. DiPietro**, *Schmelzen und Gießen von Kupfer im Vakuum*. Durch Schmelzen u. Gießen von Elektrolytkupfer im Hochvakuum wird O₂, H₂, S usw. ausgetrieben u. ein Cu-Barren erzeugt, der reiner als jedes Handelsprod. ist. Die Leitfähigkeit ist größer als der internationale Standardwert. Es zeigt äußerst geringe Porosität. Die Werte sind wesentlich besser als das bisher beste OFHC-Kupfer. Die App. wird beschrieben. (Ind. Engng. Chem. 40. 820—25. Mai 1948. Cambridge, Mass., National Res. Corp.)

RAVE. 6432

A. J. Murphy, *Fortschritt in der Nichteisenmetallurgie*. Überblick über die Entw. in England während des Krieges. Behandelt werden Cu-Legierungen, bes. Mn-Bronzen, sowie Al- u. Mg-Legierungen. (Tekn. Tidskr. 78. 561—71. 11/9. 1948. London.)

JÜRGEN SCHMIDT. 6432

F. F. Kett, *Gewinnung von Chromerz in Guatemala*. (Vancoram Rev. 5. Nr. 4. 3—6, 20. 1948.)

KREITZ. 6436

Eduardo Vitoria, *Das Aluminium und seine neuesten Verwendungen*. Überblick über die Gewinnung des metall. Al, seiner Legierungen u. Verbb. u. ihre Verwendungsbereiche. (Afinidad [3.] 25. 544—46. Nov./Dez. 1948.)

METZNER. 6442

Henri Chossat, **Michel Mouflard**, **Paul Lacombe** und **Georges Chaudron**, *Über den Einfluß geringer Verunreinigungsspuren und einer Kaltverformung auf die Veränderung der Festigkeitseigenschaften von Aluminium während seiner Rekristallisation*. Untersucht wurden zwei durch doppelte Elektrolyse gereinigte Al-Proben von 99,990 u. 99,998% Al mit sehr geringen Verunreinigungen an Fe, Si, Cu u. Zn. Hierbei wird festgestellt, daß nach einer 95%ig. Verformung der Beginn u. das Ende der Rekristallisation für die beiden Proben sehr unterschiedlich sind, obwohl die Verunreinigungen sich nur um 0,008% voneinander unterscheiden, während sich die Höhe der Rekristallisationstemp. an sich nicht ändert. Bei der Ermittlung des Einfl. des Verformungsgrades auf die Höhe der Rekristallisationstemp. wird festgestellt, daß dieser eine um so größere Bedeutung hat, je höher der Reinheitsgrad des Metalls ist, da im Maße, wie der Verformungsgrad ansteigt, sich der Unterschied zwischen den beiden Rekristallisationstemp. der beiden Al-Proben vergrößert. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 432—33. 18/8. 1948.)

HOCHSTEIN. 6442

B. W. Mott und **J. Thompson**, *Untersuchungen über hochfeste Aluminiumlegierungen bei Raumtemperatur*. Ausführlicher Bericht über neuere engl. Arbeiten betr. Al-Mg-Zn-Mn-Legierungen. U. a. wird an Hand einer Legierung mit rd. 1 (%) Si, 4,5 Mg, 1 Mn

u. 7,5 Zn die Bedeutung der Verb. Mg₂Si für die Alterungshärtung untersucht. Nach Alterungsbehandlung bei ca. 140° wird bei dieser Legierung eine Streckgrenze von ca. 56,7 kg/mm² u. eine Zugfestigkeit von ca. 63 kg/mm² erreicht. Oberhalb 150° Aushärtungstemp. sinken die erhaltenen Festigkeitswerte steil ab. (Metal Treatment 14. 227 bis 38. Winter 1947/48.) WERNER. 6442

B. W. Mott und J. Thompson, *Untersuchungen über hochfeste Aluminiumlegierungen bei Raumtemperatur*. In Anlehnung an deutsche Veröffentlichungen wird der Einfl. von Cr- u. V-Zusätzen auf Al-Legierungen mit den Legierungselementen Mg, Mn, Zn untersucht. Die Ergebnisse sind in umfangreichen Tabellen niedergelegt. (Metal Treatment 15. 33—46. Frühjahr 1948.) WERNER. 6442

L. P. Lushnikow und L. G. Berg, *Die Verwendung eines Differentialthermogramms zur Untersuchung der Alterungsvorgänge von Aluminiumlegierungen*. Differential-Thermogramme lassen deutlich die Zustände von Al-Legierungen bei der Aushärtung erkennen u. ermöglichen ein Urteil über den Verlauf der Alterung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 824—28. Juli 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) HOCHSTEIN. 6442

J. Korecký, *Die Verwendung des Tantals in der chemischen Industrie*. Übersicht unter bes. Berücksichtigung der Verwendung für Heizrohre u. Gegenstromkühler. (Chem. Obzor 23. 124—26. 30/6. 1948. Prag.) STEINER. 6448

A. J. Shaler und John Wulff, *Der Sintervorgang*. Um die Schrumpfung u. Ausdehnung von Metallpulvern bei der Sinterung unter starker Erhitzung zu erklären, nehmen die Vff. einen Vorgang an, bei dem das Metall unter dem Einfl. der Oberflächenspannung u. des Drucks der eingeschlossenen Gase zäh fließt. Zunächst schrumpfen die feineren Poren, später dehnen sich die größeren Poren oberhalb einer krit. Größe bis zu einem Gleichgewichtswert aus. Im Idealfall, wenn kein Gas eingeschlossen ist oder das Gas herausdiffundiert, kann eine vollkommene Verdichtung des Metallpulvers unterhalb des F. eintreten. Die erforderliche Zeit ist temperaturabhängig. Die Abhängigkeit kann aus dem Viskositätskoeff. abgeleitet werden. Unter Benutzung eines einfachen Modells wird die Größe der Schrumpfung für Cu bei 850° errechnet u. gemessen. Die vorläufigen Messungen bestätigen die Anschauung über den Vorgang. (Ind. Engng. Chem. 40. 838—42. Mai 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) RAVE. 6474

N. K. Koebel, *Schutzgasatmosphären. Vergleich der für die Sinterherstellung verwendbaren Methoden*. Für ein Sintern metall. Werkstoffe ist es in den meisten Fällen erforderlich, daß die Pulver oxyd- u. sauerstofffrei sind, da Oxyd- u. andere Oberflächenhäute den Sinterprozeß hemmen. Daher erfolgt das Sintern überwiegend in Schutzgasatmosphäre. Reiner, trockener H₂ ist das beste Schutzgas, in manchen Fällen aber wegen des zu hohen Preises wirtschaftlich nicht tragbar. Gespaltenes NH₃ liefert ein Gasgemisch aus 75% H₂ u. 25% N₂. Daneben findet exotherm mit Luft gespaltenes Stadt- oder Naturgas (<15% H₂, <10% CO, >4% CO₂, Rest N₂) Verwendung. Wo die entkohlende Wrkg. dieses Gases stört, kann das Gas über glühende Holzkohle geleitet werden, oder es wird endotherm. gespaltenes Gas (<40% H₂, <22% CO, >0% CO₂, 0,5—1,5% CH₄, Rest N₂) verwendet. (Metal Ind. [London] 72. 426—27. 21/5. 1948.) FAHLENBRACH. 6474

W. H. Tait, *Von der Forschung zur Produktion*. Abhandlung über die Entw. der Pb-Cu-Sinterlagermetalle. (Metal Ind. [London] 72. 521—23. 25/6. 1948.) WERNER. 6474

Quintin C. McMillan, *Die Härtung in der praktischen Wärmebehandlung von Stahl*. Erörterung der wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Härbarkeit von Stählen, deren Prüfung u. deren Verwertung im prakt. Härtungsbetrieb hinsichtlich der Höhe der Härte- u. Anlaßtemp., der Ofenverweilzeit, der gleichmäßigen Durchwärmung im Ofen, des Herausziehens des Härtgutes aus dem Ofen u. seines Eintauchens in das Kühlmittel. (J. West Scotland Iron Steel Inst. 56. 98—125. 1948—49.) HOCHSTEIN. 6492

C. A. Siebert und G. Sandoz, *Bewertung von Härteölen nach dem Stirnabschreckversuch*. Mittels des Stirnabschreckvers. bei einem Stahl mit 0,52 (%) C, 0,31 Mn, 0,3 Cr, 0,10 Mo u. 0,38 Ni werden fünf verschied. Härteöle erprobt u. ein Vgl. der Härte-Abstandskurven mit den bei üblicher Wasserabschreckung erhaltenen Kurven durchgeführt. Eine Verstärkung des Ölumlaufer verursachte eine Erhöhung der Härtewirkung. Eine Erhöhung der Öltemp. ergab eine Abnahme der Abschreckwirkung. Durch Umrührung des Ölbadess konnte eine bes. Wrkg. nicht erzielt werden. (Metals Technol. 15. Nr. 3, Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2353. 1—6. April 1948. Michigan Univ.)

HOCHSTEIN. 6492

D. S. Laidler, *Einsatzhärtung mit Leuchtgas*. Die Einsatzhärtung mit Gas hat gegenüber dem Verf. mit festen Einsatzhärtmitteln folgende Vorteile: Bessere Temperaturkontrolle, geringere Kosten für das Erhitzen, Fortfall des unhandlichen festen Einsatzhärtmittels, bessere Einsatzschicht. Um das städt. Leuchtgas geeignet zu machen, wird ihm die Feuchtigkeit, CO₂ u. O₂ durch Überleiten über Silikagel u. einen Katalysator entzogen. Dieses Kohlunsmittel ist billig, leicht herstellbar u. liefert gute Ergebnisse. —

Diskussion. (Metallurgia [Manchester] 38. 46—49. Mai, 91—94. Juni 1948. Messrs. Wild-Barfield Electric Furnaces Limited.) K. STEIN. 6492

H. N. Ipsen, *Gascyanidieren kleiner Teile*. Überblick über das Verf., die metallurg. Ergebnisse u. die verwendbaren Öfen. (Iron Age 161. Nr. 22. 84—87. 27/5. 1948. Rockford, Ill., Ipsen Industries, Inc.) HABEL. 6492

N. P. Nikitin, *Löten von Gußeisenteilen mit Hartlot*. Örtlich beschädigte gußeiserne Teile können durch Hartlöten erfolgreich wieder hergestellt werden. Als Beispiel wird die Wiederinstandsetzung eines spiralförmig ringsherum gerissenen gußeisernen Kompressorkopfes (700 kg) durch Hartlöten geschildert. Ein vorheriges Erwärmen erübrigte sich. Das aufgelötete Metall ist fester u. zäher als das Grundmetall, wodurch Ribblödg. vermieden werden. Die Bruchränder werden unter einem Winkel von 60—90° abgebohrt, bis auf 20% der Wanddicke. Die Kanten werden gesandstrahlt oder mit Eisenfeilspänen u. 8—10% angefeuchtetem Borax bestreut. Gelötet wird mit streng neutraler $C_2H_2-O_2$ -Flamme; Erhitzung der Bruchränder auf 750—800°. Der Lötvorgang erfordert eine vorherige dünne Verzinnung, worauf unter Verwendung eines Flußmittels gelötet wird. Das Lot bestand aus 38 (%) Zn, 2,5 Pb, 0,8 Fe, 0,8 Ni, 0,15 Mn, Rest Cu. Die Lötstangen waren 250—300 mm lang u. 3—10 mm dick (mit der Dicke der zu lötenen Wandung ansteigend). (Авторское Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 1. 31. Jan.) VOLLENBRUCK. 6504

Marcelino Cercós, *Das Löten von Kupfer an Aluminium*. Ein unmittelbares Verlöten wird durch das Nichthaften von Sn an Al erschwert. Eine Möglichkeit besteht in der elektrolyt. Verkupferung der gereinigten, polierten u. entfetteten Al-Enden in einem neutralen Bad, z. B. aus 25 g Na_2SO_3 , 20 g KCN u. 20 g Cu-Acetat in 1 Liter W., mit hoher Stromdichte unter Vermeidung der H_2 -Entw. u. der Verzinnung der verkupferten Fläche, die darauf mit den Cu-Teilen durch Sn verlötet wird. Wenn das Stück in situ verlötet werden soll, schm. man ein Speziallot aus 54,7% Sn, 40% Zn, 0,9% Pb, 3,6% Sb u. 0,8% Cu u. taucht das zu löten Ende in dieses ein; oder man erhitzt mittels Lötrohr mit H_2 -Flamme die Oberfläche auf 250—300° u. reibt sie mit einem Stab des Speziallots, das in wenigen Sek. einen haftenden Sn-Überzug gibt; auf diesen kommt ein 0,15 mm dickes, vorher verzinnetes Cu-Blech, um beide durch Eintauchen in geschmolzenes Sn oder Behandeln mit einem Sn-Stab am Lötrohr zu verbinden, worauf mit Cu in üblicher Weise gelötet wird. (Afinidad [3.] 25. 552—53. Nov./Dez. 1948.)

METZENER. 6504

G. L. Petrow, *Untersuchung des Elektropyrolyseapparates und des Elektropyrolysegases*. Es wird die Herst. von acetylenhaltigen Pyrolysegasen durch Zers. von Erdöl-KW-stoffen in elektr. Lichtbogen u. ihre Verwendung in der Schweißtechnik besprochen. Die Pyrolyse-gase haben die Zus. 30—33 (%) C_2H_4 , 62—64 H_2 , 2—4 CH_4 u. 1—2 C_2H_2 u. einen Heizwert von ~7000 cal/m³. Das Schneiden von Stahl bis zu 30 mm kann in der gleichen Weise wie mit Acetylen- O_2 erfolgen. Bei Verwendung eines Mundstücks mit erweiterter Öffnung für die Vorwärmflamme können Stähle bis zu 50 mm geschnitten werden. Erdölverbrauch: ~0,83 kg/m³, Energieverbrauch: 2,7—2,8 kWh/m³. (Авторское Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 5. 9—12. Mai. Leningrad, Polytechn. Inst.) R. RICHTER. 6506

W. W. Danilewski, *Verwendung von Methan zum Schweißen von dickwandigen Aluminiumgefäßen*. Es werden die Verwendungsmöglichkeiten von Methan besprochen u. die optimalen Bedingungen des Schweißverf. untersucht. Das benutzte Methan hatte einen Geh. von 94,8 (%) CH_4 , 1,8 $C_2H_6 + C_3H_8$ u. 3,4 N_2 mit einem Heizwert von 8450 kal/m³. Das Mengenverhältnis von $CH_4 : O_2 = 1 : 1$. Die hierbei erhaltenen Schweißnähte halten die Festigkeit des Grundmetalls; die Schweißgeschwindigkeit ist 10% größer als bei der Acetylen- O_2 -Schweißung u. die Kosten sind wesentlich geringer, trotzdem 100 m³ CH_4 an Stelle von 50 m³ Acetylen verbraucht werden. (Авторское Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 8. 27. Aug.) R. RICHTER. 6506

N. A. Olschanski, *Automatenschweißung mit Kohleelektroden unter einer Flußmittelschicht*. Zur Unters. des Schweißvorganges mit C-Elektroden unter einer Flußmittelschicht wurde ein Gerät entwickelt, das aus einer Einspannvorr. u. einem umgearbeiteten Schweißkopf besteht, der die C-Elektrode führt. Bei den Verss. wurden sowohl C- als auch Graphitelektroden verwendet. Geschweißt wurde mit 350 Amp., die Schweißgeschwindigkeit betrug 55,2 m/Std. Die Abnutzung der C-Elektroden hängt von der angewandten Stromart ab: Wird diese für Gleichstrom mit 100% angenommen, so beträgt sie für Wechselstrom 150—200%, für Drehstrom 450—500%. Beim automat. Schweißen von C-armem Stahl wurde den üblichen Flußmitteln 15—20% Flußspat, 3% Ferrosilicium u. 3% Ferromangan zugesetzt. Die Flußmittel für Buntmetalle bestanden aus Na-K-Salzen je nach der Metallegierung. Die Schweißnähte hatten leicht wellige, metallblanke Oberfläche mit unbedeutenden Unebenheiten. Beim Schweißen mit C-Elektroden u. mit Wechselstrom unter Flußmitteln findet Aufkohlung statt, der Si-Geh. erreicht fast das Doppelte. Bei Verwendung von Graphitelektroden entspricht der C des Schweiß-

guts demjenigen des Grundwerkstoffs, Si- u. Mn-Gehh. erfahren eine Anreicherung wie beim Schweißen mit Kohleelektroden. Die Unterss. erstreckten sich auch auf Schweißungen hochlegierter, nichtrostender *Stähle*, Cu u. Al sowie das Verschweißen von C-armen Stählen mit Messing u. nichtrostendem Stahl. (Автогенное Делю [Autogene Ind.] 1948. Nr. 3. 16—18. März.) VOLLENBRUCK. 6506

K. L. Zeyen, *Stand der Zusatzwerkstoffe für die Eisenschweißung*. In England sind die umhüllten Elektroden weiter entwickelt worden, ferner der Einfl. von P u. S auf die Stahlschweißung sowie die vergleichende analyt. Unters. von Mantelektroden, wobei der N₂- u. H₂-Geh. des Schweißgutes wichtig ist. Russ. Arbeiten legen die Zusammenhänge zwischen der Biegefestigkeit von Schweißnähten u. der Menge an oxyd. u. S-Einschlüssen an den Korngrenzen klar. Nach amerikan. Unterss. führt der H₂-Geh., der sich in Austenit löst u. bei der Ferritbildung ausscheidet, zu Rissen. Für Gasschmelz-Schweißdrähte wird ein neues Verf. zur Verwendung von Flußmitteln u. pulverförmigen Legierungszusätzen entwickelt. (Z. Ver. deutsch. Ing. 90. 185—90. Juni 1948. Oberhausen-Sterkade.) GERHARD SCHMIDT. 6506

A. Ss. Gelman und S. S. Asstafjew, *Punktschweißen von CXIIΦ-Stahl*. (Vgl. C. 1950. I. 2279.) Unterss. von Punktschweißungen an 4 u. 8 mm dicken Blechproben aus Stahl der Marke CXIIΦ (0,12 (%) C, 0,31 Si, 0,52 Mn, 0,030 S, 0,10 P, 0,55 Cr, 0,45 Ni, 0,78 Cu) führten zu folgenden Ergebnissen: Bei der Punktschweißung von 4 mm dicken Proben tritt im Kern des Schweißpunktes u. in der anliegenden Zone des Grundwerkstoffs eine bedeutende Härtesteigerung ein, in einzelnen Fällen bis zu 250 HB (von 180 HB), wobei die plast. Eigg. sich verschlechtern. Bei schneller Erwärmung u. Abkühlung kann sich in der Schweißzone Martensit bilden. Für 4 mm dicke Stahlproben wurden die optimalen Durchmesser der Schweißpunkte u. die Anlaßbehandlung festgestellt. Bei der Punktschweißung von 8 mm dicken Stahlproben wurde im Kern u. in der beeinflussten Zone der Schweißung eine mäßige Härtesteigerung (bis HB = 300) erhalten unter Bldg. einer troostit.-sorbit. Struktur mit sprödem Zerreißen. Verlängerung der Schweißdauer führte zu bedeutender Kornvergrößerung, Bldg. von WIDMANSTÄTTENScher Struktur u. Verschlechterung der mechan. Werte. Durch Wärmebehandlung nach dem Schweißen werden die mechan. Eigg. etwas verbessert. Die Wärmebehandlung nach dem Punktschweißen hat sich bei 8 mm dicken Stählen als weniger wirkungsvoll erwiesen, gegenüber den Dicken von 4 mm bei gleicher Stahlmarke. Verlängerung der Schweißdauer auf über 4—5 Std. bei beliebiger Stahldicke führte infolge Grobkorn- u. WIDMANSTÄTTENBldg. zur Verschlechterung der plast. Eigg. der Schweißpunkte, obgleich die Härte in der Schweißzone verringert wurde. Für den Stahl CXIIΦ von 4 u. 8 mm Dicke wurden beim Punktschweißen mit nachfolgender Wärmebehandlung Verb. mit guten plast. Eigg. erhalten. (Автогенное Делю [Autogene Ind.] 1948. Nr. 4. 1—10. April.) VOLLENBRUCK. 6506

Abner Brenner, Polly Burkhead und Charles Jennings, *Physikalische Eigenschaften elektrochemischer Chromniederschläge*. Darst. der verschied. Eigg. von Cr-Ndd. u. ihrer Abhängigkeit von den elektrochem. Herstellungsbedingungen, die im einzelnen aufgeführt werden. Die Makrostruktur u. die Feinstruktur der Schichten werden durch Photos, Röntgendaten u. elektronenmikroskop. Aufnahmen gekennzeichnet. Die Abhängigkeit des H- u. O-Geh. der Schichten von Badtemp. u. Stromdichte, sowie dessen Art u. Verteilung wird diskutiert. Dabei wird angenommen, daß O als OH-Gruppe vorliegt u. H nur darüber hinaus frei vorhanden ist. Die D. sinkt mit zunehmendem O-Geh. u. steigt nach einem Glühen bei 1200°; die D. für reines Cr wird unter bestimmten Voraussetzungen auch bei elektrochem. Ndd. erreicht. Die Härte von elektrochem. Cr-Schichten schwankt zwischen 300 u. 1000 Knoop, während an gegossenem Cr Härten von 70 bis zu 130 Brinell bestimmt werden. Die Härte sinkt mit steigender Temp. des galvan. Bades. Der Einfl. des O-Geh. der Cr-Schicht auf ihre Härte ist noch nicht voll geklärt. Für die Zerreißenfestigkeiten u. den YOUNGsehen Elastizitätsmodul werden bei hohen Badtemp. (85° u. mehr) höhere Werte erhalten als bei niederen Badtemperaturen. Ein duktiler Cr-Nd. ist noch nicht erhalten worden, doch soll dies unter gewissen Voraussetzungen möglich sein. Die spezif. elektr. Widerstände schwanken zwischen 14 u. 65 · 10⁻⁶ Ohm, steigen mit dem O-Geh. an, gleichfalls mit der Härte in Knoop, fallen aber mit der Badtemp. u. mit der Dichte. — Der Einfl. einer Wärmebehandlung auf die Eigg. noch auf dem Grundmetall befindlicher Cr-Schichten wird durch Photos von HCl-Ätzungen vor u. nach Glühen bei 1200° gekennzeichnet. Zum Schluß werden noch Herst. u. Eigg. von verschied. Cr-Fe-Legierungsschichten behandelt. Sie zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe kathod. Energieausbeuten (30—65%) aus, die teilweise durch hohes pH der Lsgg. verursacht sein können; eine volle Deutung steht aber noch aus. (J. Res. nat. Bur. Standards 40. 31—59. Jan. 1948. Washington, U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bureau of Standards.) MICHELSEN. 6518

H. Silman, *Die Praxis der Glanzvernicklung in U. S. A.* Das in USA fast ausschließlich verwendete Fe wird gut vorverkupfert (12–25 μ), poliert, vernickelt u. verchromt. Als Cu-Bäder kommen in Frage: das ROCHELLE-Bad, das Hochleistungsbad von Du PONT (25 μ in 10–20 Min.), das Pyrophosphatbad, das bes. für die Verkupferung von Al geeignet sein soll, u. das Aminbad, das allerdings recht empfindlich gegen Verunreinigungen, bes. von Pb u. Fe ist. Die in USA noch vereinzelt angewendeten Co-salzhaltigen Ni-Bäder enthalten weniger Co-Salz als in England (2,6 g/Liter gegen 15 g/Liter). Das niedergeschlagene Ni enthält 1% Co. Jetzt werden mehr organ. Zusätze verwendet, u. zwar Alkyl oder Arylsulfonsäuren mit anorgan. Salzen. Die Bäder neigen leicht zu Lochfraß. Deshalb Zusatz von Netzmitteln. Vf. kritisiert die Arbeitsmeth. der Unterkupferung; Die Haftfestigkeit von Ni direkt auf Fe sei besser. (J. Electrodepositors' techn. Soc. 23. 169–78. 1947–48.) J. FISCHER. 6520

S. Wernick und F. Willetts, *Starke Nickelniederschläge als betriebsmäßiger Arbeitsgang.* Um gußeiserne Rohre stark zu vernickeln, wobei die Ni-Schicht leicht schleifbar sein mußte, wurden die Rohre zuerst mit Trichloräthylen, dann mit Alkali u. elektrolyt. entfettet, mit H_2SO_4 u. elektrolyt. gebeizt u. dann in einem $NiSO_4$ /Borsäurebad bei einem pH von 5,7 u. einer Stromdichte von 5 Amp./Quadratfuß vernickelt. Die App. wird beschrieben. (Metal Finishing 46. Nr. 11. 76.–81. Nov. 1948.) FRIEDEMANN. 6520

Gy. Bácskai, *Ergebnisse einer Untersuchung über die Schutzwirkung chemisch erzeugter Oxidfilme auf Eisen und Aluminium.* Probebleche aus Fe wurden 1. in einer wss. Lsg. von 5 g/Liter $KMnO_4$ bei 50° u. 2. bei 100° 4 Std. behandelt, 3. in HNO_3 (D. 1,4) 3 Std., 4. in einer sd. Lsg. von 20 g/Liter $K_2Cr_2O_7$, die mit 20 cm³ HNO_3 (D. 1,4) angesäuert war. Alle 4 Proben wurden nach der Behandlung gewaschen u. getrocknet. Bei Korrosionsvers. in Salzlsgg. wurde festgestellt, daß bes. die mit $KMnO_4$ -Lsgg. behandelten mehr korrodierten als unbehandelte Bleche. Die Chromatls. erzeugte die besten Schutzschichten. Al-Probebleche wurden nach den Verf. von MIYATA, YIKOTKA, nach dem MBV-Verf. mit u. ohne Nachbehandlung mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. behandelt. Hier zeigten die Korrosionsvers., daß das MBV-Verf. ohne Nachbehandlung die besten Schutzschichten erzeugt, während die Nachbehandlung mit $KMnO_4$ den Korrosionsangriff sehr stark erhöht. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica II. 139 bis 144. 1948.) MARKHOFF. 6530

Norman P. Gentieu, *Phosphatierung von Stahl bei niedrigen Badtemperaturen.* Es wird auf die Vorzüge des als „Granodizing“ bezeichneten Verf. zum Phosphatieren von Stahl hingewiesen. Die Badlsg. enthält Phosphate des Zn u. als Reaktionsbeschleuniger H_2O_2 . Badtemp. nicht höher als 50°. Die Lsg. kann aufgespritzt werden. (Materials and Methods 27. Nr. 2. 74–75. Febr. 1948. American Chemical Paint Co.) MARKHOFF. 6532

—, *Einfluß der Kristallstruktur auf die Korrosion.* Hinweis auf Unterss. von A. T. GWATHMEY (Univ. Virginia) über Korrosion u. Reibung an den verschied. Kristallflächen eines Einkristalls. Wegen Anisotropie korrodieren einzelne Kristallflächen 5mal schneller als andere. Die Reibung steigt bis zum vierfachen Wert. Der Verschleiß geschmierter Flächen ändert sich mit der kristallograph. Orientierung u. der umgebenden Gasatmosphäre. Die Elektroplattierung ist bei vielkristallinem Material von der Orientierung der Kristallite abhängig. Bei Cu-Abscheidung aus einer Cu_2SO_4 -Lsg. mit 2 Milliampère/cm² wird eine Kugel in 450 Std. zum Polyeder. (Amer. Foundryman 14. Nr. 6. 59. Dez. 1948.) KRÄMER 6538

American Metal Co., Ltd., New York, N. Y., übert. von: **Herbert C. Schweitzer**, New York, N. Y., V. St. A., *Zinkretorte*, in der Zn durch Red. von ZnO u. a. Zn-Verbb. mit Kohle hergestellt u. destilliert wird, wird hydraul. aus einem Brei von Ton u. SiO_2 oder Ton u. Carborund geformt, dann getrocknet u. gebrannt. Durch Schlacken u. Metaldämpfe wird sie angegriffen; deshalb wird an den bes. gefährdeten Stellen die Wand der Retorte verstärkt. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 447 369 vom 12/2. 1943, ausg. 17/8. 1948.) B. SCHMIDT. 6427

Edward F. McTarnahan, Seattle, Wash., V. St. A., *Amalgamieren von Au und Ag in Erzen.* 2 offene Rinnen von rechteckigem Querschnitt sind geneigt nebeneinander derart angeordnet, daß das untere Ende der einen einen Durchfluß zum oberen Ende der anderen gestattet. In den schrägen Rinnen liegen treppenartig waagrecht flache Platten u. zwischen diesen geneigt andere Platten, die an ihrer vorderen Kante nach oben umgebördelt sind u. am Rinnenboden einen Spalt freilassen. In diesen Rinnen soll aufzubereitendes, Au u. Ag führendes, in W. aufgeschlämmtes Gestein fließen, u. zwar schrittweise auf den waagerechten Platten vorwärts u. auf den geneigten immer wieder ein kleineres Stück zurück, so daß ein bes. langer Weg entsteht. Die Platten sind aus Muntzmetall oder Cu u. tragen eine amalgamierte Ag-Schicht. Das Au u. Ag im aufgeschlämmten

Gestein haftet nach Amalgambldg. an der Oberfläche der Platten, die später mit Gummiwischern von Au u. Ag befreit werden. — 8 Zeichnungen. (A. P. 2 442 054 vom 23/9. 1946, ausg. 25/5. 1948.)

B. SCHMIDT. 6459

Erik Harry Eugen Johansson, Viggbyholm, Schweden, *Herstellung von Metallpulver durch Elektrolyse*. Es wird ein geschmolzenes Salz eines Metalls verwendet, das unedler ist als das mindestens teilweise aus dem Werkstoff des herzustellenden Pulvers bestehende Anodenmaterial. Bei der Herst. von z. B. Fe-Pulver besteht der Elektrolyt z. B. aus Alkalichlorid oder aus Gemischen von Alkalichloriden oder aus $KBr + NaCl + BaCl_2$. Als Anode dient reines Fe und als Kathode ebenfalls Fe. Bei der Herst. von Legierungen, z. B. von rostfreiem Stahl, werden mehrere Anoden, z. B. aus Fe, Cr u. Ni verwendet. Die Elektrolyse wird in indifferenten oder reduzierenden Atmosphäre ausgeführt. Zur Vermeidung von Oxydation können auch Metalle wie Na, K, Li, Pb, Cs, Ca, Sr, Ba oder Mg (oder $NaOH + Mg$), die unedler sind, als herzustellende Metall, dem Elektrolyten zugesetzt werden. Das Verf. eignet sich bes. für die Herst. von Pulver aus Fe, rostfreiem Stahl u. Cr sowie aus Ni u. Cu. Als Anionen für den Elektrolyten sind F, Cl, Br, SiF_6 oder BF_4 geeignet. Bei der Herst. von Fe unter Verwendung einer NaCl-Schmelze u. Fe-Anode wird zunächst unter Bldg. von Fe-Chlorid Na abgeschieden, das sich an der Kathode mit dem Fe-Chlorid unter Rückbldg. von NaCl u. Abscheidung von Fe-Pulver umsetzt. Bei der Herst. von Ag-Pulver wird VCl_2 -Schmelze verwendet. Das VCl_2 setzt sich mit AgCl unter Abscheidung von Ag u. Bldg. von VCl_3 um. (Schwz. P. 253 055 vom 10/10. 1945, ausg. 1/11. 1948. Schwed. Prior. 3/11. 1941.)

MEYER-WILDHAGEN. 6475

Fred Strasser, Basel, Schweiz, *Zum Löten von Blechen und Folien aus Al oder Al-Legierungen* geeignetes Lot besteht aus 12–20 (%) Bi, 4–10 Ge, 10–17 Cd, 2–5 Ag, Rest Sn. Zum Löten dünner Al-Folien eignet sich z. B. ein Lot aus 15,4 Bi, 7,7 Ge, 57,7 Sn, 15,4 Cd u. 3,8 Ag u. zum Löten von dünnen Blechen aus Al oder Al-Legierungen ein solches aus 20 Bi, 10 Ge, 50 Sn, 15 Cd u. 5 Ag. Derartige Lote gestatten das Löten von Blechen oder Folien aus den angegebenen Werkstoffen bis herab zu wenigen Tausendstel mm Stärke unter Erzielung einer korrosionsbeständigen Lötnaht, wobei das Löten zweckmäßig auf einer bis zu 90° erwärmten Unterlage erfolgt. Die Herst. der Lote erfolgt in der Weise, daß zuerst in einem Graphittiegel das Ag geschmolzen, dann Cd, Ge, Bi u. zuletzt Sn zugegeben u. alsdann die Schmelze in Formen gegossen wird. (Schwz. P. 249 426 vom 4/11. 1946, ausg. 1/4. 1948.)

STARGARD. 6505

Walter Ermel, Zürich, Schweiz, *Weichlot für Al und Al-Legierungen*. Man verwendet Drähte oder Stäbe aus 65–92 (%) Zn, 2–25 Sn, 1–3 Pb, 2,5–4,5 Cu u. 2–8 Al, die den Vorteil zeigen, daß sie nach Erwärmung der zu lötenden Stellen, z. B. auf 300°, einfach in die Lötstellen hineingearbeitet werden können, ohne daß die Verwendung eines Ätzmittels oder eines LötKolbens erforderlich ist. (Schwz. P. 248 042 vom 22/3. 1946, ausg. 16/1. 1948.)

STARGARD. 6505

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Chippis, Schweiz, *Schweißpatrone für Nichteisenmetalle*. Bei den bekannten Schweißpatronen für Nichteisenmetalle — z. B. zum Stumpfschweißen von elektr. Leitern aus Al oder dessen Legierungen —, die über der mit Eisenblech verkleideten, zu schweißenden Stelle eine exotherm. reagierende Mischung aus z. B. 20–30% Mg, 2–7% Al u. 67–78% Walzensinter enthalten, wird die diese M. außen bedeckende Hülle aus Pappe mit einer Schar von Löchern für den Abfluß der beim Abbrennen der Patrone frei werdenden Gasmengen versehen. Damit die Hülle dennoch feuchtigkeitsundurchlässig ist, sind die Löcher mit leicht verbrennbarer Metallfolie, mit Papier, mit einer dünnen, aus Metall u. Papier bestehenden Schicht oder mit einem vor dem Abbrennen abziehbaren Rohr abgedichtet. — 3 Zeichnungen. (Schwz. P. 248 262 vom 15/1. 1946, ausg. 16/1. 1948.)

B. SCHMIDT. 6507

***Niederländische Kjelberg Electroden Fabriek (Nekel) N. V.**, *Umhüllte Schweißelektrode*. Neben einem Bindemittel enthält die Umhüllung 25–40 (%) C-armes Ferromangan, 20–30 SiO_2 , 0–10 Kaolin u. 30–50 $FeCO_3$. Mit Stäben mit 3,25 mm Durchmesser lassen sich 6 mm dicke Bleche mit einer Geschwindigkeit von 30–35 cm/Min. u. 145–155 Amp. schweißen. Nach dem Holl. P. 62 032 verwendet man zum Schweißen von Cu u. Cu-Legierungen einen Cu-haltigen Kern u. eine Umhüllung, die außer einem Bindemittel ein Fluß- u. ein Reduktionsmittel sowie ein Schwer- u. ein Erdalkalimetallcarbonat enthält. Es kommen z. B. Mischungen aus 20–25 Ferromangan oder -silicium, 20 bis 35 $FeCO_3$, 20–35 $CaCO_3$ u. 20–30 Na_3AlF_6 in Betracht. (Holl. PP. 61 983 u. 62 032, ausg. 15/11. 1948.)

K. GEISSLER. 6507

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektrische Schweißung* mit einem blanken Schweißdraht u. einer aus einer Schmelze erhaltenen schlackenbildenden M. in verteilter fester Form, wobei diese M. einen reduzierenden Hilfsstoff, vorzugsweise Ferromangan mit ca. 10% Fe, enthält, der imstande ist, der Bldg. von durch O_2

absplattende Stoffe bewirkten Poren in der Schweißnaht entgegenzuwirken. Statt Ferro-Mangan können auch Si, Ferrosilicium, Cr oder Cr-Legierungen verwendet werden. (Schwz. P. 249 909 vom 10/6. 1943, ausg. 1/5. 1948. Holl. Prior. 29/5. 1942.) HABEL. 6507

P. Bastien, Le magnésium et les alliages ultralégers. Paris: Dunod. 1948. (IX + 104 S. m. 40 Abb.)

M. Pelou, Les aciers de fabrication française. 4^e éd. Paris: Science & Industrie. 1948. (143 S. m. 58 Taf.) fr. 2500,—.

R. Perret, La fonderie des alliages légers. Paris: Dunod. 1948. (165 S. m. 100 Abb.)

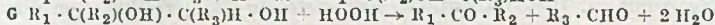
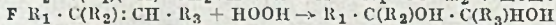
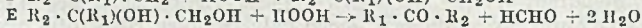
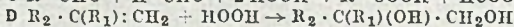
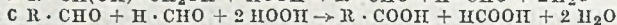
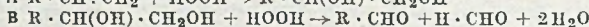
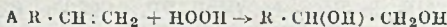
IX. Organische Industrie.

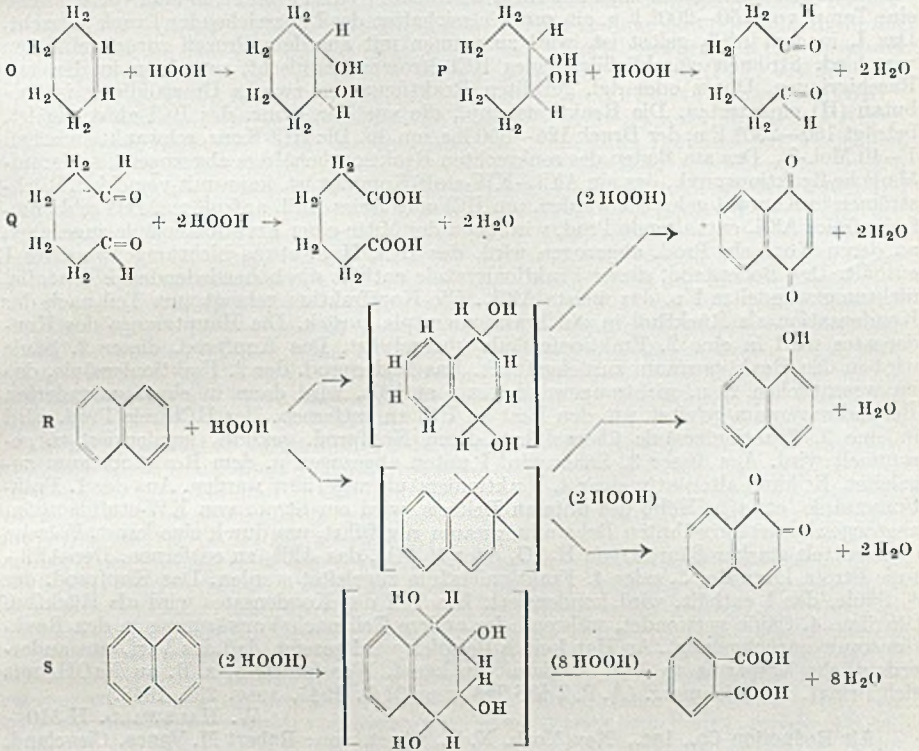
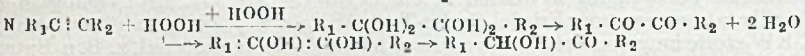
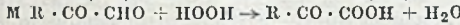
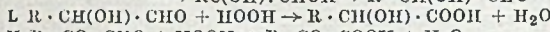
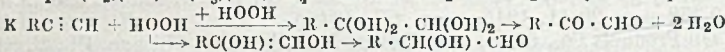
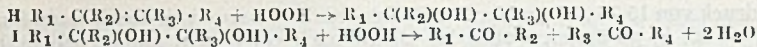
Herman W. Zabel, *Essigsäureanhydrid — versiebenfacht in 10 Jahren*. Überblick über die *Essigsäureanhydrid*-Herstellerrfirmen u. die in den verschied. Werken angewendeten Verf.; die am meisten angewandte Meth. von CELANESE u. EASTMAN besteht in der Dehydratisierung von Essigsäure zu *Keten* u. dessen Rk. mit einem 2. Mol Essigsäure zum Anhydrid. Schemat. Darst. der Herst. von Celluloseacetat. (Chem. Industries 63. 217—19. Aug. 1948.) ROTTER. H 810

Edgar S. Lower, *Die Phytosterine und ihre Anwendung in Medizin, Pharmazie und Kosmetik*. Zur Herst. einer klaren, wss. bzw. physiol. Lsg. von *Sterinen* empfiehlt sich folgende Mischung: Sterin 1 (Gew-%), Sterinoleat 3 (Oleat des *Phytosterins* (I) F. 83,5°, Stearat F. 90,5°), Äther von Polyoxyäthylenglykol u. Oleylalkohol 6, physiol. NaCl-Lsg. 90. Die verschied. Konz. an I in Lsgg., Vaselinen u. Emulsionen zur Behandlung der Haut. Gewinnung des I aus Sojaöl u. Tallöl, Eigg. des gewonnenen Prod.; Vork. des *Sitosterins*, *Sitostanols* u. *Stigmasterins*, ihre chem. u. physikal. Eigg. (nach meist deutscher Literatur). (Ind. Parfumerie 3. 390—92. Dez. 1948. England, Croda Ltd.) ROTTER. H 3700

Autogen, Inc., New York, N.Y., übert. von: Vaman R. Kokatnur, New York, N.Y., V. St. A., *Nitrieren von organischen Verbindungen*. Man nitriert die organ. Verb. mit HNO₃ in Ggw. einer ausreichenden Menge eines inerten, mit W. mischbaren Lösungsm., dessen Kp. höher liegt als die Nitrierungstemp. u. dessen Dampf mit den Dämpfen des bei der Rk. freiwerdenden W. unter den Druck- u. Temperaturbedingungen der Nitrierung azeotrop. Gemische bildet. Prakt. verfährt man so, daß Reaktionsgefäße benutzt werden, die mit Rührer, Rückflußkühler u. einem Wasserabscheider ausgerüstet sind, so daß das während der Nitrierung anfallende Reaktionswasser mit den Lösungsmitteldämpfen hochgerissen u. im Wasserabscheider niedergeschlagen wird. Die Nitrierung ist beendet, wenn die abgeschiedene Wassermenge der theoret. zu erwartenden entspricht. Zwecks Vermeidung zu hoher Temperaturanstiege bei der Herst. leicht explosiver Nitroverb. kann im Vakuum nitriert werden. Geeignete Lösungsmittel, deren Kpp. beim Arbeiten unter normalem Druck nicht über 175°, im Vakuum nicht über 200°, liegen, sind gesätt. aliphat. KW-stoffe, ferner *Dibutyläther*, *Isopropyläther*, *Essigsäuremethylester*, *Ameisensäureäthylester*, *Methyl-*, *Äthyl-* oder *-propylnitrat*, ferner *CH₂F₂*, *Dichloräthyläther*, *CCl₄*. Diese Lösungsmittel dienen gleichzeitig als Sicherheitsventil zur Aufnahme der bei Nitrierungen mitunter auftretenden Wärmestöße u. vermeiden somit lokale Überhitzungen. Die Nitrierungen nach dem vorliegenden Verf. können bis zur Erreichung der theoret. Ausbeute gefahrlos durchgeführt werden u. liefern die Nitroprodd. in hoher Reinheit. (A. P. 2 435 544 vom 5/12. 1940, ausg. 3/2. 1948.) STARGARD. 6569

Research Corp., New York, N.Y., übert. von: Nicholas A. Milas, Belmont, Mass., V. St. A., *Katalytische Oxydation von ungesättigten, organischen Verbindungen*. Man führt ungesätt. organ. KW-stoffe, die wenigstens eine *olefin. Doppelbindung* oder ein Syst. konjugierter Doppelbindungen enthalten, oder auch *Acetylderiv.* von der Zus. R : C · H bzw. R · C : C · R₁ (R u. R₁ = einwertige KW-stoffreste) in *Polyoxyverb.* u. a. Prodd. (Aldehyde, Alkohole, Ketone, Chinone, Carbonsäuren) dadurch über, daß man sie mit H₂O₂ in neutralen, wasserfreien organ. Lsgg. in Ggw. von katalyt. wirkenden Metall-oxyden, z. B. des Os, Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Ru, in fl. oder Gasphase oxydiert. Die Umsetzungen verlaufen nach den Gleichungen A—S (alle R = H, Alkyl- oder Arylrest). Als Lösungsm. für das vorliegende Verf. eignen sich wasserfreie, organ.





Verbb., die unter den Reaktionsbedingungen nicht oxydiert werden, z. B. tert. Butylalkohol (I), tert. Amylalkohol, Acetonitril, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyläther, Dioxan, Äthylenglykol- u. Diäthylenglykoläther, auch Nitromethan. Die Oxydationslg. erhält man in der Weise, daß man z. B. 400 cem reinen I mit 100 cem 30%ig. H₂O₂ („Albone C“) versetzt, kleine Portionen von wasserfreiem Na₂SO₄ (II) zugibt, nach Schichtentrennung die Alkoholschicht, die die Hauptmenge H₂O₂ enthält, abtrennt, diese nochmals mit II u. anschließend mit CaSO₄ oder MgSO₄ entwässert u. die so anfallende 6%ig. Lsg. von H₂O₂ in I unter Vakuum auf die gewünschte Konz. eindampft. Den Metallkatalysator erhält man durch Auflösen der Metalloxyde, z. B. OsO₃ oder CrO₃, in tert. aliph. Alkoholen von der Zus. (C_nH_{2n+1})₃COH oder deren Gemischen mit Essigsäure u. a. Lösungsmitteln, oder man gibt die feingepulverten Metalloxyde, gegebenenfalls im Gemisch untereinander, in die H₂O₂-Lösung. Die Reaktionstemp. hält man je nach Art des gewünschten Endprod. zwischen n. Temp. u. Temp. unterhalb 0°, zur Herst. von Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren auch zwischen n. Temp. u. dem Kp. des Lösungsmittels. — Beispiele (mit Ausbeuten). (A. P. 2 437 648 vom 15/9. 1943, ausg. 9/3. 1948.) STARGARD. 6583

Reinhold von Becker, Luzern, Schweiz. *Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe*. Gasförmige KW-stoffe werden unter Druck in Mischung mit O₂, Luft oder O₂-haltigen Gasen oder Gasen, die bei der Erwärmung O₂ abgeben, in einer zur vollständigen Verbrennung der KW-stoffe ungenügenden Menge durch kräftige elektr. Zündung zur Explosion gebracht, wobei das Gasmisch zweckmäßig auf eine Temp. bis zu 500° vorgewärmt wird. Beispiel: In ein Druckgefäß wird reines Methan bis zu 12 atü u. anschließend O₂ bis zu

einem Enddruck von 15,75 atü eingepreßt. Dann wird das Gasgemisch durch einen Funken (ca. 100 V u. 50 A) gezündet, wobei der Druck nach ca. 2 Sek. auf 65 atü ansteigt. (Schwz. P. 249 372 vom 29/11. 1945, ausg. 1/4. 1948.) KRAUSS. H 500

Universal Oil Products Co., übert. von: **Robert E. Sutherland**, Chicago, Ill., V. St. A., *Isomerisation von gesättigten Kohlenwasserstoffen*. Gesätt. KW-stoffe mit geraden Ketten oder mittleren Verzweigungen werden in einem kontinuierlichen Arbeitsgang in Ggw. von Metallkatalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ (AlCl_3 , ZnCl_2 , ZrCl_2) in höher verzweigte, gesätt. KW-stoffe umgewandelt. Das umzuwandelnde Ausgangsmaterial, z. B. n-Butan (I), wird zunächst durch einen z. B. mit AlCl_3 beschickten Turm geleitet, in dem vorzugsweise eine Temp. von 150–200° F u. ein zum Flüssighalten des I ausreichender Druck herrscht. Das I, in dem AlCl_3 gelöst ist, wird zusammen mit aus dem Prozeß zurückgeführten verschied. Strömen einschließlich eines HCl-Stromes vermischt, um dann in den mit Raschigringen, Quarz oder dgl. gefüllten Reaktionsraum zwecks Umwandlung in Isobutan (II) einzutreten. Die Reaktionstemp., die von der Konz. des HCl abhängig ist, beträgt 150–250° F u. der Druck 125–550 lbs/sq. in. Die HCl-Konz. schwankt zwischen 1–40 Mol.-%. Das am Boden des senkrechten Reaktionsbehälters abgezogene, schlammähnliche Reaktionsprod., das ein AlCl_3 -KW-stoff-Komplex ist, kann mit verschied. Rückströmen in Kontakt gebracht werden, um HCl oder freies AlCl_3 aufzulösen. Das schlammfreie, freies AlCl_3 enthaltende Prod. wird etwa der Mitte einer Fraktioniersäule zugeführt, an deren Kopf ein Prod. abgezogen wird, das HCl, II u. etwas nichtumgewandeltes I enthält. Das Bodenprod. dieser Fraktioniersäule enthält die höhersiedenden KW-stoffe, nichtumgewandeltes I u. das meiste AlCl_3 . Die Kopffraktion gelangt zum Teil nach der Kondensation als Rückfluß in die Fraktioniersäule zurück. Die Hauptmenge des Kondensates wird in eine 2. Fraktioniersäule übergeführt. Das Kopfprod. dieser 2. Säule wird in den Reaktionsraum zurückgeführt. Das Bodenprod. der 2. Fraktioniersäule, das im wesentlichen II u. nichtumgewandeltes I enthält, wird dann in einen gesonderten Behandlungsraum geleitet, um den Rest an HCl zu entfernen. Das HCl-freie Prod. wird in eine 3. Fraktioniersäule übergeführt, deren Kopfprod. gekühlt, kondensiert u. gesammelt wird. Aus dieser 3. Säule wird I unten abgezogen u. dem Reaktionsraum zugeleitet. Es kann alternativ einer 4. Fraktioniersäule zugeführt werden. Aus der 1. Fraktioniersäule, etwa in Höhe des unteren Drittels, wird ein Strom von KW-stoffdämpfen abgezogen u. dem erwähnten Behandlungsraum zugeführt, um durch eine kaust. Wäsche oder mittels starker Säuren, wie H_2SO_4 oder H_3PO_4 , das AlCl_3 zu entfernen. Der AlCl_3 -freie Strom kann der 3. oder 4. Fraktioniersäule zugeleitet werden. Das Kopfprod. der 4. Säule, das I enthält, wird kondensiert. Ein Teil des Kondensates wird als Rückfluß für diese 4. Säule verwendet, während der andere Teil nach Vorwärmung in den Reaktionsraum zurückgelangt. An Hand eines Beispiels wird gezeigt, daß das Verf. eine außerordentliche Ersparnis an AlCl_3 u. damit an kaust. Waschmitteln, z. B. an NaOH, mit sich bringt. — Zeichnung. (A. P. 2 436 944 vom 31/3. 1945, ausg. 2/3. 1948.)

W. HAUSWALD. H 510

Air Reduction Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Robert M. Vance**, Cleveland, Ohio, und **Amos G. Horney**, Plattsburg, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 1-Chlor-3-brom-2-[2'-chloräthoxy]-propan* (I). Man setzt 18 Mol. *Allylbromid* (II) mit 37,5 Mol. *Äthylenchlorhydrin* u. 18 Mol. Cl_2 bei Temp. zwischen –10 bis 0° u., läßt nach beendeter Rk. die Temp. auf Zimmerwärme ansteigen, entfernt HCl durch Erwärmen des Reaktionsgemischs im Wasserbad unter vermindertem Druck, dest. im Vakuum u. erhält I in einer Ausbeute von 35,2%, bezogen auf II, als farblose Fl., Kp., 81–81,5°, D.₄²⁰ 1,577 u. n_D²⁰ 1,5033. (A. P. 2 437 866 vom 14/8. 1947, ausg. 16/3. 1948.) STARGARD. H 560

Wyandotte Chemicals Corp., übert. von: **Arthur B. Ash**, **Raymond E. Carlson** und **Nathan Koslin**, Wyandotte, und **Thomas H. Vaughn**, Grosse Ile, Mich., V. St. A., *Gleichzeitige Herstellung von Allylalkohol* (I) *und Propionaldehyd* (II) *aus dem Diester des Propylenglykols*. Beim Erhitzen eines Diesters des Propylenglykols bildet sich der Allylester, die entsprechende Carbonsäure u. isomere Acylester. Nach Abtrennung der Carbonsäure werden die Ester verseift, wobei neben I weitere Mengen der entsprechenden Carbonsäure u. II, der während der Hydrolyse abdest., entstehen. Nach Dest. der Carbonsäure wird das Gemisch von I u. Allylester einer alkal. Hydrolyse unterworfen. Im allg. wird bei der Herst. von I von Propylenglykol ausgegangen. Dieses wird acetyliert u. das Propylenacetat bei 500° einer Pyrolyse unterworfen. Es bildet sich Allylacetat, 1-Acetoxypropen-(1) u. Essigsäure (III). Letztere wird abdest., während die ersteren bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 , I, II u. III liefern. Nach Entfernung des II u. III wird I u. unverändert gebliebener Allylester mit NaOH hydrolysiert. Die Pyrolyse wird im Pyrexglasrohr durchgeführt, das ungefüllt oder mit Raschigringen, Glaswolle, Glasstücken, porösen Platten, CaCl_2 oder gekörneter Tierkohle gefüllt sein kann. Die Ausbeute wird durch die Füllung etwas erhöht u. beträgt im Höchstfall 85%. Die Versuchsergebnisse sind

in einem Diagramm wiedergegeben. Ein weiteres Diagramm zeigt die Ergebnisse in bezug auf die Säurehydrolyse. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 441 540 vom 19/6. 1943, ausg. 11/5. 1948.) KONARSKY. H 560

Distillers Co. Ltd., Thomas Bewley und John Alfred Keeble, England, *Herstellung von Butyraldehyd*. Man hydriert wasserhaltigen *Crotonaldehyd* in fl. Phase bei Temp. unter 60° unter Zusatz von so viel Butanol als Lösungsm., daß sich das W. nicht als gesonderte Schicht abscheidet. Die Lösungsmittelmenge soll 10% der M. nicht überschreiten. Meist genügt 1% Butanol. Das Verhältnis von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd soll mindestens 5 : 1, bes. ca. 15—20 : 1, betragen. Vorteilhaft wird die Reaktionsmasse mit dem feinverteilten Katalysator (Ni) im Kreislauf durch die Reaktionszone geleitet u. innerhalb oder außerhalb der Reaktionszone ein Teil der Fl. kontinuierlich über ein Filter abgezogen. Mit nachlassender Kontaktaktivität kann die Temp. bis ca. 80° gesteigert werden. (F. P. 930 385 vom 9/7. 1946, ausg. 23/1. 1948. E. Prior. 10/7. 1945.) JÜRGEN SCHMIDT. H 670

Henry Dreyfus, London, England, *Organische Verbindungen mit Aldehyd und Ketongruppen* erhält man, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. eines Diolefins mit wenigstens 2 Mol. HCOH (I), zweckmäßig der 40%ig. wss. Lsg., bis zur Bldg. ausreichender Mengen des entsprechenden Dialdehyds erhitzt, das Reaktionsgemisch abkühlt, den Dialdehyd in üblicher Weise abtrennt u. die Reaktionstemp. hierbei so wählt, daß eine Polymerisation des Diolefins oder eine innere Kondensation des entstandenen Dialdehyds vermieden wird. Prakt. arbeitet man also bei 50—80°, erforderlichenfalls bis 150°. So liefert die Umsetzung von *1,5-Hexadien* (II) mit I im Verhältnis 1 : 2 bei 50—80° *Suberaldehyd*, von *1,3-Butadien* mit I *Adipinaldehyd*. An Stelle von I sind auch dessen polymere Formen, z. B. *Metalddehyd* oder *Paralddehyd*, ferner *Acet-* oder *Propionaldehyd*, auch in Form ihrer *Acetale* verwendbar; ebenso kann II durch ungesätt. Carbonsäuren, deren Nitrile oder Halogenide, z. B. *Allylnitril* oder *Acrylnitril* ersetzt werden. Die Reaktionsprodd. dienen als *Zwischenprodd.* zur Herst. von organ. Verbindungen. (A. P. 2 434 313 vom 23/9. 1944, ausg. 13/1. 1948. E. Prior. 25/5. 1943.) STARGARD. H 680

Soc. Pyrénéenne de Carburants & Solvants, Frankreich, *Stabilisierung von Ketonölen*, die durch alkal. Behandlung u. Pyrolyse von Pflanzenstoffen (Ginster u. dgl.) erhalten werden, dad. gek., daß man sie der Einw. von FeCl₃ aussetzt. — Farblose, von ungesätt. Verbb. freie u. als *Lösungsmittel* oder *Brennstoffe* verwendbare Produkte. — Beispiele. (F. P. 940 549 vom 28/1. 1947, ausg. 15/12. 1948.) DONLE. H 700

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Schottland, übert. von: Hanns Peter Staudinger, Ewell, und Karl Heinrich Walter Tuereck, Banstead, England, *Oxydation von Acrolein (I) zu Acrylsäure (II)*. Man behandelt I in Ggw. von Carbonsäuren mit höchstens 3 C-Atomen, z. B. Essigsäure (III), mit O₂ oder O₂-haltigen Gasen bei Ggw. von Katalysatoren, die aus wss. Vanadinsäurelsgg. bestehen, bei Temp. unter 45°, vorzugsweise 20—30° u. gegebenenfalls erhöhtem Druck, wobei neben monomerer II peroxydartige Verbb. als Nebenprodd. entstehen. Die Polymerisation der entstandenen II während der Aufarbeitung des Reaktionsprod. verhindert man durch Zusatz von Verbb., welche die entstandenen peroxyd. Nebenprodd., die polymerisationsbeschleunigend wirken, zersetzen, z. B. SO₂. Man kann die Rk. so leiten, daß II in Form ihres Anhydrids entsteht. Die Gewinnung von II aus dem Reaktionsgemisch kann so erfolgen, daß man durch Einw. von Acetylen in Ggw. von Katalysatoren, wie HgO, die vorhandene II in ihren Vinyl-ester überführt oder durch Einw. von A. in Ggw. eines Veresterungskatalysators Acrylsäureäthylester (V) herstellt. Schließlich kann man auch eine derartige Veresterung gleichzeitig mit der Bldg. von II erzielen, wenn man die Oxydation von II in Ggw. von A. vornimmt u. die Temp. so niedrig hält, daß kein Acroleinacetal entsteht. An Stelle von I kann mit gleichem Erfolg auch α -Chloracrolein als Ausgangsverb. dienen. — Durch Einleiten von O₂ in eine Lsg. von 40 g I in 50 g III, die 4 cm einer 1%ig. Vanadinsäurelsg. (IV) enthält, bei 24—34°, erhält man nach 4 Std. II in einer Ausbeute von 70 bzw. 89%, wenn man die Ausbeute auf das nichtumgesetzte I bezieht. Führt man die Umsetzung von I mit O₂ in Ggw. von absol. A., III u. IV durch, wobei man die exotherme Rk. durch Kühlen mäßigen muß, so entsteht ein Reaktionsgemisch aus 32% II neben 62% V. Die Einw. von O₂ auf I bei 10° in Ggw. von IV, die aus Na-Vanadat u. III frisch gefällt wurde, u. III unter einem Druck von 1300 mm Hg-Säule erhält man monomere II in einer Ausbeute von 93%. In 92%ig. Ausbeute entsteht II durch Erhitzen von I in Xylol unter Zusatz von III u. IV. (A. P. 23 001 vom 8/2. 1944, ausg. 18/5. 1948. Zusatz zu A. P. 2 341 339.) STARGARD. H 810

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

C. Harell Asbury, *Die Verwendung echter Farbstoffe bei Baumwollstrümpfen*. Baumwollstrümpfe können mit echten Farbstoffen gefärbt werden. Bei Verwendung von *Naphthol AS-Farbstoffen* ist weiches W. unerlässlich; das *Naphthol AS-SW* färbt gut durch

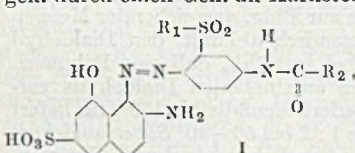
u. zieht bei erhöhter Temp. gut aus. Helle Stellen können vermieden werden, wenn nach dem Kuppeln kurz auf 130° F erwärmt wird. Gut hat sich AS-SW bewährt, mit A. angeteigt u. in NaOH gelöst. Beim Färben mercerisierter Baumwolle mit Küperfarbstoffen wird mitunter ungleichmäßiges Durchfärben beobachtet; man färbt solche Teile vorteilhaft auf einer rotierenden Färbemaschine (Flottenverhältnis 15:1, Temp. 200° F). Man gibt dem W. den dispergierten Farbstoff, 10% gelöstes NaOH, ein Verzögerungsmittel u. ein Netzmittel zu, bringt die Strümpfe trocken ein, gibt nach 25 Min. 10% Na-Hydro-sulfat zu, läßt 15 Min. laufen, spült u. oxydiert mit 1,5% Perborat. (Text. Wld. 98, Nr. 12, 129, 214—16. Dez. 1948.)

FRIEDEMANN, 7020

H. Crook, *Färben von degradierter Wolle*. Angabe von Farbstoffen u. Färbevorschriften, um nichtschrumpfend gemachte Wolle gleichmäßig u. echt zu färben. (Textil-wenzen 4, 19—21. Dez. 1948.)

FRANZ, 7020

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Farbstoffpräparate* aus schwerlöstl., an sich zum Färben von Wolle aus neutralem bis ameisensaurem Bade geeigneten Wollfarbstoffen, gekk. durch einen Geh. an Harnstoff (1:1), um sie hinreichend lösl. zu machen. Es werden



Farbstoffe verwendet, die der allg. Formel I, in welcher R₁ u. R₂ für Atomgruppierungen stehen, von denen jede einen arom. bzw. einen einzigen Benzolkern enthält, entsprechen: z. B. der Farbstoff, aus diazotiertem 1-Amino-4-benzoylamino-2.1'-diphenylsulfon mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (in saurem Medium). Ähnliche Ergeb-

nisse erzielt man bei Verwendung der Farbstoffe, die durch saure Kupplung von diazotiertem 1-Amino-4-(p-chlorbenzoyl)-amino-4'-methyl-2.1'-diphenylsulfon, 1-Amino-4-(p-methoxybenzoyl)-amino-2.1'-diphenylsulfon, 1-Amino-4-(p-chlorbenzoyl)-amino-2.1'-diphenylsulfon u. 1-Amino-4-(o-chlorbenzoyl)-amino-2.1'-diphenylsulfon mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure erhalten werden. (Schwz. P. 250 633 vom 22/12. 1945, ausg. 2/8. 1948.)

v. SCHILLER, 7007

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: George C. Ward und Victor S. Salvin, Cumberland, Md., V. St. A., *Färben von Geweben aus Acetatkunstseide* (E). Man red. Azobenzolabkömmlinge, die eine NO₂-Gruppe in o-Stellung zur Azogruppe enthalten u. zum Färben von E geeignet sind, durch Behandeln mit Na-Formaldehydsulfoxylat (I), wobei man die Red. auch auf der Faser vornehmen kann. Die mit derartigen Farbstoffen gefärbten Gewebe fluorescieren unter der Einw. von UV-Licht. So liefert der durch Einw. von I auf 6-Chlor-2.4-dinitro-2'-acetyl-amino-4'-dioxäthylamino-1.1'-azobenzol in wss. A. erhältliche Farbstoff auf E gelbe Färbungen, die unter UV-Licht blaugrün fluorescieren. Die gleichen Färbungen auf E liefern die Farbstoffe aus I u. 4-Chlor-2-nitro-2'-acetyl-amino-4'-dioxäthylamino-1.1'-azobenzol u. aus I u. 2-Nitro-2'-acetyl-amino-4'-dioxäthylamino-1.1'-azobenzol. Behandelt man Gewebe aus E, das mit 2.4-Dinitro-4'-diäthylamino-1.1'-azobenzol rot gefärbt ist, 4 Std. in einem wss. Bade, das 5% I enthält, bei 80°, so geht die Farbe in gelb über u. fluoresciert unter der Einw. von UV-Licht blaugrün. An Stelle von I sind auch die entsprechenden K- oder NH₄-Salze verwendbar, zweckmäßig in Konz. von 1/2 bis 15%. Desgleichen können entsprechend Gewebe aus Cellulosepropionat-, -butyrat-, -acetatpropionat-, -acetatbutyrat oder aus Äthylcellulose oder Benzylcellulose behandelt werden. (A. P. 2 433 939 vom 4/11. 1942, ausg. 6/1. 1948.)

STARGARD, 7021

Cranston Print Works Co., Cranston, R. I., übert. von: Albert S. Jones, Dudley, und Gerald B. Stackpole, Oxford, Mass., V. St. A., *Herstellung von Jacquardmustern auf Geweben*. Man bedruckt das Gewebe, z. B. aus Baumwolle mit einer Paste, die ein polymerisierbares Melamin-Formaldehyd-Harz u. gegebenenfalls Farbstoffe enthält, trocknet in der Wärme aber ohne Polymerisation des Harzes, glättet die Oberfläche zwischen auf 320—400° F erhitzten Walzen, polymerisiert durch Erhitzen auf 300—450° F, wäscht u. trocknet. Das Gewebe zeigt an den bedruckten Stellen glänzende Muster auf mattem Grunde. (A. P. 2 454 391 vom 23/9. 1944, ausg. 23/11. 1948.)

HOPPE, 7023

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: Arthur E. Schaefer, Londonville, N. Y., V. St. A., *Lösliche basische Farbstoffe*. Man führt bas. Farbstoffe der Diaryl-methan-, Triarylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazin-, Azoazin-, Azo- u. Acridinreihe in üblicher Weise in die Glycerinphosphorsäuresalze über u. macht sie dadurch in W. u. A. leicht löslich. So liefert z. B. das Salz aus Glycerinphosphorsäure (I) u. Victoria-blau AB-Paste (Color Index Nr. 729), die 86% W. enthält, einen sehr gut in W. u. A. lösl. Farbstoff, der zum Färben von Papier gut geeignet ist. Weitere Salze unter Verwendung von I wurden hergestellt mit den Farbstoffen, die im Color Index unter Nr. 728, 680, 681, 657, 662, 677, 658, 655, 21, 134, 841, 842, 844, 877, 881, 884, 920, 929 u. 797 angeführt sind. (A. P. 2 435 905 vom 3/1. 1946, ausg. 10/2. 1948.)

STARGARD, 7049

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Monoazofarbstoff*. Man kuppelt diazotiertes 1-Amino-4-nitrobenzol (I) mit N-n-Hexyl-N-β-oxäthylaminobenzol (II) u. führt den entstandenen Monoazofarbstoff durch Behandeln mit H₂SO₄ (III) oder ClSO₃H (IV) in CCl₄ oder Äthylendichlorid (V) in den Schwefelsäureester über oder kuppelt I direkt mit dem Schwefelsäureester von II. So liefert die Kupplung von I → Schwefelsäureester von II hergestellt durch Einw. von III auf II in V) ein wasserlös. dunkelrotes Pulver, das *Celluloseacetat-* oder *Polyamidfasern* aus verd. oder „langfl.“ Bädern, wie sie beim Färben mit der Haspel Verwendung finden, echtrot färbt. Man kann auch I mit II kuppeln u. anschließend mit III oder IV verestern. (Schwz. P. 249 636 vom 16/4. 1945, ausg. 16/4. 1948.) STARGARD. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Monoazofarbstoff*. Der in üblicher Weise hergestellte Farbstoff 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure → Mono-2-[8-oxyl-6-sulfonsäure]-naphthylharnstoff, hergestellt durch Rk. eines Alkalisalzes der 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure mit Alkalicyanaten, stellt ein dunkelrotes Pulver dar, das *Wolle* aus saurem Bade echt gelbblichrot färbt. (Schwz. P. 247 986 vom 19/9. 1945, ausg. 3/1. 1948.) STARGARD. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 4'-Nitro-2'-chlor-4-oxyl-1.1'-azobenzol-3-carbonsäure-5-sulfonsäure (I) erhält man verfahrensgemäß durch Einw. sulfonierender Mittel auf den durch Kuppeln von diazotiertem 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol mit 1-Oxybenzol-2-carbonsäure entstehenden Monoazofarbstoff. Als Sulfonierungsmittel eignen sich konz. oder rauchende H₂SO₄ mit 10–30% SO₃; Sulfonierungstemp. 80–110°, Reaktionszeit 5 bis 20 Stunden. I dient als *Zwischenprod.* zur *Herst. von Azofarbstoffen* u. kann durch Einw. von Alkalisulfiden in wss. Lsg. ohne Angriff der Azogruppe zu 4'-Amino-2'-chlor-4-oxyl-1.1'-azobenzol-3-carbonsäure-5-sulfonsäure red. werden. (Schwz. P. 248 688 vom 14/2. 1946, ausg. 16/2. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 243 602.) STARGARD. 7053

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Mordecai Mendoza, Manchester, England, *Monoazofarbstoff*. Man kuppelt diazotierte 4-Nitro-2-amino-1-oxylbenzol-6-sulfonsäure mit 2-Oxy-6-bromnaphthalin. Es entsteht ein schwarzes Pulver, das *Wolle* nach dem Metachromverf. echt schwarz färbt. (A. P. 2 436 013 vom 23/11. 1946, ausg. 17/2. 1948. E. Prior. 5/12. 1945.) STARGARD. 7053

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Hans Zacharias Lecher, Plainfield, Robert Prescott Parker, Sommerville, und Corris Mabelle Hofmann, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Sulfofluoridhaltige Azofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Aminobenzolsulfonsäurefluoride, die keine wasserlös. machenden Gruppen enthalten, mit aromat. o-Oxycarbonsäureamiden, die gleichfalls frei von lösl. machenden Gruppen sind. Die als Ausgangsverbb. dienenden Sulfofluoride erhält man durch Einw. von KF auf die entsprechenden sulfochlorierten Nitrobenzolderiv. in der Hitze u. Red. der Nitrosulfofluoride zu den Aminobenzolsulfonsäurefluoridabkömmlingen. Die Anwendung der Farbstoffe zum Färben oder Drucken von *Baumwolle* (A) geschieht nach Art der Eisfarben auf der Faser. Die *Herst. folgender Farbstoffe* unter Angabe des Farbtons auf A ist beschrieben: 1-Amino-2-methylbenzol-5-sulfonsäurefluorid (I) → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-4'-äthoxyphenylamid (II), A leuchtend gelbstichig orange; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäurephenylamid (III), A rotstichig orange; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-β-naphthylamid (IV), A scharlachrot; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methylphenylamid (V), A orange; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methoxyphenylamid (VI), A gelbstichig orange; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-3'-nitrophenylamid (VII), A gelbstichig orange; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methyl-4'-chlorphenylamid (VIII), A scharlachrot; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-4'-chlorphenylamid (IX), A scharlachrot; I → 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-äthoxyphenylamid (X), A gelbstichig orange; 1-Amino-2-chlorbenzol-5-sulfonsäurefluorid, F. 64–66°, (XII) → III, A scharlachrot; XII → X oder XI, A leuchtend orange; 1-Aminobenzol-3-sulfonsäurefluorid (XIII) → XI, A gelbstichig orange; XIII → III, A orange, als Pigment hergestellt: F. 207–210°; XIII → IV, A scharlachrot; XIII → V, A orange; XIII → X, A gelbstichig orange; XIII → VII, A gelbstichig orange; XIII → VIII, A scharlachrot; XIII → IX, A orange; XIII → 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure-2'-methylphenylamid, A gelbbraun; 1-Aminobenzol-4-sulfonsäurefluorid, F. 68–69° → III, A rotstichig orange; 1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfonsäurefluorid → III, A scharlachrot; 1-Amino-4-[4'-methoxyphenyl]-aminobenzol-6-sulfonsäurefluorid → V, A bordorot. (A. P. 2 436 697 vom 31/7. 1944, ausg. 24/2. 1948.) STARGARD. 7053

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Pyrazolonazofarbstoff*. Man kuppelt die Diazo-verb. aus 3-Amino-4-chlorphenyl-[2'.4'.5'-trichlorphenyl]-disulfimid mit 1-[3'-Chlorphenyl]-3-methyl-5-pyrazolon in üblicher Weise u. erhält ein rotstichig gelbes wasserlös. Pulver, das *Wolle* aus saurem Bade gut wasch-, walk-, seewasser- u. lichtecht gelb färbt. (Schwz. P. 247 715 vom 31/1. 1946, ausg. 3/1. 1948.) STARGARD. 7053

XI_a. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

—, *Elektrischen Strom leitende Lacke*. Grundsätzliches über Leitschichtlacke. — Es wird bestritten, daß man nach D.R.P. 643 193 (vgl. C. 1937. I. 5104) arbeiten kann, obgleich hier ein richtiger Gedanke vorliegt, erst D.R.P. 715530 (vgl. C. 1942. I. 2716) führt zu brauchbaren Leitschichtlacken. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 128—30. Mai 1948. Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 194—95. Aug. 1948.) WILBORN. 7106

Alfred C. Redfield und Charles M. Weiss, *Der Widerstand von metallischem Silber gegen Unterwasseranwuchs*. Die Schrifttumsangaben über die anwuchsverhindernde Wrkg. von metall. Silber gehen auseinander. LAQUE u. CHRISTIE zeigten bei einem Vers. in der Miami-Bucht, daß Feinsilber einen sehr geringen Widerstand gegen Anwuchs ausübt, während Münzensilber mit 10% Cu sich besser als Cu verhält. Vff. untersuchten an gleicher Stelle Feinsilber, Münzensilber u. Feinsilber in leitender Verb. mit Cu, Ni, Fe u. Zn. Die Feinsilberplatte zeigte 4 Monate lang nur einen schwachen Bewuchs u. wurde dann vollständig von einem Schwamm überzogen. Die mit den anderen Metallen verbundenen Feinsilberplatten zeigten um so stärkeren Bewuchs, je unedler das Metall war. Die Münzensilberplatte war nach anfänglich sehr schwachem Bewuchs bis zum Ende des 12 Monate dauernden Vers. anwuchsfrei. Der Grund dürfte in dem starken Metallverlust (16,8 mg/dm²/Tag) liegen. (Biol. Bull. 94. 25—28. Febr. 1948. Woods Hole Oceanographic Inst.) WILBORN. 7106

Pittsburgh Plate Glass Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Alphonse Pechukas, Akron, Ohio, V. St. A., *Stabilisiertes TiO₂-Pigment*. Man leitet über fein verteiltes TiO₂, das z. B. durch therm. Zers. von TiCl₄ hergestellt ist, oberhalb 300° dampfförmiges AlCl₃, wobei jedes TiO₂-Teilchen mit einem dünnen, gleichmäßigen Überzug aus Al₂O₃ versehen wird, entfernt das Reaktionsprod. aus dem Ofen u. calciniert es bei 800° bis zur vollständigen Neutralität. Durch diese Behandlung stabilisiert man das TiO₂-Pigment gegen Farbänderung, wie an mit UV-Licht bestrahlten Proben im Vgl. zu unbehandelten Präpp. nachgewiesen wird. Aus den Belichtungsverss. folgt, daß die Menge des angewandten AlCl₃ am besten zwischen 2 u. 5 Gew.-%, bezogen auf das TiO₂, liegen u. die Calciniierung bis zur Erreichung eines p_H-Wertes von 6,8—7 getrieben werden soll. Man kann auch die Herst. der TiO₂-Pigmente u. ihre Stabilisierung in einem Arbeitsgang vornehmen. Zu diesem Zweck erhitzt man die Filterkammer, in der sich das durch Einw. von Luft auf TiCl₄ gebildete TiO₂ abscheidet, auf Temp. über 300° u. leitet, sobald sich Schichten von TiO₂ auf den Filtern abscheiden, dampfförmiges AlCl₃ ein. (A. P. 2 441 225 vom 18/1. 1944, ausg. 11/5. 1948.) STARGARD. 7093

„Fides“ Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Deutschland, *Ein Dicköl für die Lack- und Farbenindustrie* erhält man verfahrensgemäß, wenn man einem bereits eingedickten Leinöl Holzöl zumischt u. das Gemisch unter 100° in Abwesenheit von O₂ einer stillen elektr. Entladung so lange aussetzt, bis auch das Holzöl eingedickt ist. Prakt. wird so verfahren, daß man Lackleinöl bei 20—50° durch Einw. stiller elektr. Entladungen (z. B. bei 8000 V u. 50 Hz) im Vakuum bei 0,5 mm Hg-Säule weitgehend eindickt (Energieaufnahme ca. 2 kWh/Liter), in das Reaktionsgefäß langsam Holzöl einsaugt u. nach Verschließen der App. erneut durch Einw. stiller elektr. Entladungen eindickt (Energieaufnahme jetzt 0,4 kWh/Liter). Die Bedeutung des Verf. liegt in der Einsparung von Energie u. der Einstellungsmöglichkeit des gewünschten Eindickungsgrades. (Schwz. P. 249 557 vom 24/12. 1941, ausg. 16/4. 1948. D. Prior. 18/12. 1940. Zusatz zu Schwz. P. 236 392.)

STARGARD. 7097

Monsanto Chemical Co., St. Louis, übert. von: John Kenneth Craver, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Abziehen von Farb-, Firnis- u. Lackfilmen von Holz- oder Metalloberflächen*. Man bringt auf die Oberflächen verfahrensgemäß eine wss. Lsg., die 10—98% γ -Valerolacton (I) oder γ -Butyrolacton (II), bzw. deren Gemische u. gegebenenfalls ein Netzmittel enthält, so lange zur Einw., bis der Film abgelöst ist, entfernt ihn auf mechan. Wege, z. B. mittels eines Schabers oder Abreiben mittels Stahlwolle u. wäscht die so behandelte Oberfläche mit W. nach. Gegenüber den bislang hierzu verwendeten flüchtigen u. leicht verdampfenden Lösungsmitteln, wie Bzl., Toluol, Aceton, die häufig zur Bindung des flüchtigen Lösungsm. kleine Anteile an Paraffinwachs u. a. Wachsen enthalten, bringt das vorliegende Verf. den Vorteil, nicht, wie diese, gesundheitsschädliche, geruchsbelästigende Dämpfe zu entwickeln u. durch das Fehlen des Wachsanteils auch die bisher auftretenden Schwierigkeiten bei Entfernung der Wachsrreste, bes. von hölzernen Oberflächen zu vermeiden. Die verfahrensgemäß hergestellten Lsgg. besitzen eine niedrige Oberflächenspannung u. ein p_H von ca. 4, sind nicht entflammbar, stabil bis zu —30° bzw. 150° u. mehr. Sie können als Netzmittel Zusätze an Alkylbenzolsulfocarbonsäuren

mit 8—18 C-Atomen im Alkylrest, ferner an Glykolmonostearat, -monooleat, Na-Laurylsulfonat, auch an Oxalsäure oder Milchsäure, ferner an Methylen- oder Äthylendichlorid, Tetrachloräthylen, Äthylenglykolbutyläther, Aceton, Methylalkohol, A., Isopropylalkohol auch an geringen Mengen Bzl. oder Toluol, enthalten. Hiermit können auch Farben von Woll- oder Baumwollabfällen u. Textilstoffen abgezogen werden. Die Lsgg. eignen sich bes. zum Abziehen von Celluloseestern, wie Cellulosenitrat u. -acetat; Celluloseäthern, wie Äthylcellulose; Phenolaldehydharzen; gummihaltigen Überzügen; Farben aus Pb, BaSO₄, ZnS, TiO₂, die mit Leinöl, Tungöl angerieben sein können; Vinylharzen, Melaminharzen, Methylolmelaminharzen u. Methylolharnstoffharzen. Brauchbare Mischungen bestehen z. B. aus 50 (Teilen) W. u. 50 I.; 20 W. u. 80 I., beide Mischungen gegebenenfalls unter Zusatz von 1% Dodecylbenzolsulfonsäure; 40 W., 20 Isopropylalkohol, 20 I u. 20 II; 39 W., 20 A., 40 II u. 1 Glykolmonooleat. (A. P. 2 438 038 vom 2/10. 1944, ausg. 16/5. 1948.)

STARGARD. 7101

Robert Ira Schub, Chicago, Ill., V. St. A., *Das Ablösen harzartiger Überzüge von Kupferdraht*, bes. solcher Überzüge, die aus Polyvinyl-Aldehydmischpolymerisaten (I) bestehen, erforderlich in dem Falle, wo zwecks Herst. von elektr. Verb. der Draht blank sein u. die Isolierschicht entfernt werden muß, erfolgt am besten durch Eintauchen des Drahtes in eine mindestens 90%ig. wss. Lsg. von Ameisensäure (II). Für die prakt. Anwendung übersichtet man die in geeigneten Behältern aufbewahrte II mit einer chem. inerten, mit II nicht mischbaren Fl., deren D. < D. der II-Lsg. ist, um die Entw. von II-Dämpfen zu vermeiden. In Frage kommen als Schutzschichten z. B. Naphtha, Cyclohexan. Durch 1½—2 Min. Eintauchen der isolierten Drähte erweicht u. quillt die aus I bestehende Lackschicht u. kann in diesem Zustand bei n. Temp. leicht mechan. entfernt werden. (A. P. 2 435 239 vom 5/2. 1945, ausg. 3/2. 1948.)

STARGARD. 7101

Milprint, Inc., übert. von: **Leon J. Gold**, Shorewood, und **Samuel Zweig**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Herstellung eines klebenden Gemisches aus Polyalkylenglykol (I) und einem Alkydharz zum Überziehen blattförmigen Materials*. Man mischt Polyalkylenglykole der allg. Formel $-\text{OHCH}_2-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_x-\text{CH}_2\text{OH}$ mit einem Mol.-Gew. zwischen 3500 u. 5000 mit einem Alkydharz (Kondensationsprod. aus mehrbas. Säure u. mehrwertigem A.) u. verwendet hierzu 60—70 (Gewichtsteile) I (Polyäthylen-, Polypropylen-, Polyisopropylenglykol oder ihre Ester) u. 10—40 Maleinalkydhaz (aus Maleinsäure u. Äthylenglykol). Folgende Mischungen sind z. B. zu nennen: 60 Polyäthylenglykol (II) (Mol.-Gew. 5000) u. 40 Maleinalkydhaz; 67 II (Mol.-Gew. 5000) u. 33 Terpenmaleinsäureester des Äthylenglykols (III); 38 II (Mol.-Gew. 5000), 6 III, 6 Polyvinylacetat u. 50 A.; 60 II (Mol.-Gew. 3500), 10 Cumaronindenhaz (F. 135⁰) (IV) u. 30 III; 60 Polyäthylenglykolmonostearat, 30 III u. 10 IV sowie 60 Polyisopropylenglykol (Mol.-Gew. 4000) u. 40 Maleinalkydhaz. Der Mischung können noch andere Filmbildner, wie Polyvinylacetat, Cellulosenitrat u. Äthylcellulose, beigegeben werden. (A. P. 2 446 581 vom 2/3. 1946, ausg. 10/8. 1948.)

PROBST. 7107

Mathieson Chemical Corp., übert. von: **John Lyman Switzer** and **John C. Michalek**, Niagara Falls, Va., V. St. A., *Schutzüberzug auf Metallgefäße gegen Atznatron*. Um Ätznatron beim Aufbewahren in Metallgefäßen vor metall. Verunreinigungen zu schützen, werden die Gefäßwände mit einem auf Metall u. auf einem Gemisch von viel Polystyrol u. wenig Pigment gut haftenden Anstrich versehen. Die Trockenfarbe ist unempfindlich gegen Alkali. Der Grundanstrich enthält gechlorten Gummi u. Kunstharze u. besteht z. B. aus Ruß, SiO₂, TiO₂, ZnCrO₄, Polychloridphenyl, gechlortem Gummi, Phenolharz u. Xylol. (A. P. 2 453 471 vom 2/5. 1940, ausg. 9/11. 1948.)

HOLM. 7107

XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

E. Ziegler, *Über die chemischen Vorgänge bei der Novolakbildung*. Überblick mit 58 Literaturangaben. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 92—102. Mai/Juni 1948. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmazent. Chemie.)

ROTTER. 7176

—, *General Electric stellt die Siliconanlage fertig*. Aufzählung der verschiedenen Verff. zur Siliconherst. u. der Anwendungen von Siliconen. — Abbildungen. (Chem. Industries 63. 220—22. Aug. 1948.)

ROTTER. 7188

Carbide & Carbon Chemicals Corp., übert. von: **Richard W. Quarles**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Stabilisieren chlorhaltiger Harze*, wie Chlorkautschuk, Vinylchloridpolymerisate u. -mischpolymerisate, deren Nachchlorierungsprodd., polymeres Vinylchloracetat, Chlorstyrol, Dichlorvinyläther, nachchlorierte polymere Vinylester oder α -substituierte Acryl-ester, chloriertes Polyäthylen, Kautschukhydrochlorid (I) oder nachchloriertes I. Man versetzt sie mit 0,5—8% harzartiger Ester von Polycarbonsäuren u. aromat. Alkylolaminen, bes. tert. Aryldialkylolaminen, wie Phenyl-, Naphthyl- oder o-Phenylphenyl-

diäthanolamin, Phenyl-, Naphthyl-diisopropanolamin. Man erhitzt z. B. 271,5 (Teile) Phenyl-diäthanolamin u. 222 Phthalsäureanhydrid langsam auf 170–180° unter Entfernung des Reaktionswassers, setzt schließlich 40 Naphtha von hohem Flammpunkt zu, bis alles W. entfernt ist. Weiches balsamartiges Harz. Ferner ist das o-Phenylphenyl-diäthanolaminadipat- oder -phthalatharz, das α -Naphthyl-diisopropanolaminphthalatharz, das Phenyl-diisopropanolaminphthalatharz, -succinatharz, -maleat^(1/4)-phthalat^(3/4)-harz, Phenyl-diäthanolamin(terpenmaleinsäureanhydridadditionsprod.)harz, -di(carboxymethyl)-phenylaminharz-endomethylenhexahydrophthalatharz genannt. Es sind bes. Wärmestabilisierungsmittel. (A. P. 2 394 010 vom 29/9. 1942, ausg. 5/2. 1946.) PANKOW. 7171

Portland Plastics Ltd., London, England, Für Röntgenstrahlung undurchlässiges Material enthält polymerisiertes *Methylmethacrylat* (II) in Mischung mit einem bromhaltigen, gesätt. aliphat. KW-stoff, wie *Acetylentetrabromid* oder *Äthylendibromid* (I). Die Menge der Bromverb. beträgt 1–15% des Harzgewichtes, in besonderen Fällen 25% u. mehr. Sie kann dem monomeren II vor der Polymerisation zugesetzt werden. Die Mischung wird in diesem Falle in einem wss. Medium emulgiert, in der Hitze u. in Ggw. eines Polymerisationskatalysators polymerisiert u. das polymerisierte Prod. aus der Reaktionslg. abgetrennt. Es kann auch ein Gemisch von monomeren u. polymerisiertem II verwendet werden. So ergeben z. B. 70 (Teile) monomeres II u. 30 I nach Hinzufügen von 300 festem, polymerem II u. 0,5 Benzoylperoxyd u. nach 1std. Erhitzen der in eine Form gebrachten teigigen M. auf 80° ein festes, farbloses u. transparentes Harz. — Weitere analoge Beispiele. (Schwz. P. 249 127 vom 15/12. 1945, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 15/12. 1944 u. 22/2. 1945.) W. HAUSWALD. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisation von Äthylverbindungen*. Es werden Formplaste, wie Deckschichten, Filme, Folien, Fasern u. Klebmittel erhalten, indem Verb. mit nur einer offenen Kette, die eine —C=C— Bindung enthält, polymerisiert werden, u. zwar unter Zufügung einer Verb., welche die Gruppe —C(OH)=C(OH)—CO— enthält. Man arbeitet in Ggw. einer Lsg. einer wasserlöslichen, anorgan. Perverb. in einem nichtsauren hydroxylhaltigen Verdünnungsmittel (I) mit einem Mol.-Gew. ≤ 61 . I ist in einer Menge vorhanden, welche mindestens so groß ist wie das Gewicht der polymerisierbaren Verbindungen. Man erhält vollständige Polymerisation, auch Copolymerisation von *Acryl-* u. *Methacrylestern*, *Acryl-* u. *Methacrylnitril*, *Acryl-* u. *Methacrylamiden*, *Styrol*, *Chlorstyrol*, *Vinylchlorid*, *-bromid*, *-acetat*, *Vinylidenchlorid* u. *Vinylestern höherer Carbonsäuren*. Bei der Herst. von Copolymeren kann der Anteil der einzelnen Komponenten des monomeren Gemisches zwischen 1 u. 99%, bes. mindestens 5%, betragen. Man arbeitet in W., Methanol, A., Isopropanol, in sauren, neutralen u. alkal. Medien. Das Verhältnis von I zum monomeren Gemisch beträgt vorzugsweise zwischen 4:1 u. 1:1. Die Polymerisation kann in Lsg. oder Dispersion erfolgen. Als wasserlöslich. anorgan. Perverbb. eignen sich H_2O_2 , K-Percarbonat, Na-Perborat, perschwefelsaure Salze in einer Menge von 0,01–5%, als wasserlöslich. organ. Verb. *Ascorbinsäure* (I), *Isoascorbinsäure*, *Dioxymaleinsäure* in Mengen von 0,001–5% u. bei Temp. von 0–125°, bes. 20–60°. — Man behandelt z. B. 12 (Teile) Acrylnitril in 50 Cu-freiem W. mit 0,1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$ u. 0,04 I in einem Glasgefäß unter N_2 -Atmosphäre. Nach 3 Min. beginnt die exotherme Polymerisation unter Ausfällung von *Polyacrylnitril*. Ausbeute nach 2,5 Std. quantitativ. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 251 651 vom 9/2. 1946, ausg. 1/9. 1948. A. Prior. 9/2. 1945.) LANGER. 7173

Max Haefeli, Basel, Schweiz, *Formkörper aus Perlpolymerisaten*. (Vinyl- u. Acrylverb., Styrol, Mischpolymerisate) stellt man her, indem man letztere gegebenenfalls bei erniedrigter Temp. in gewünschtem Maße (Festigkeitsabfall!) zerkleinert u. dann verformt. Die zertrümmerten Perlpolymerisate können für bestimmte Zwecke (*opt. Linsen* aus Methylmethacrylaten) vor der Weiterverarbeitung mit monomeren polymerisierbaren Verb. benetzt werden. Herst. von Haushaltsgegenständen, elektr. Artikeln, Zahnprothesen, künstlichen Zähnen, Kontaktschalen für Augen. (Schwz. P. 247 992 vom 25/1. 1946, ausg. 3/1. 1948.) SALZMANN. 7173

Ges. zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der technischen Physik an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, Schweiz, *Gießmasse*, bestehend aus einem härtbaren *Phenol-Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprod.* (100 g), *Furfurol* (20 g), HCl (2 g) u. gegebenenfalls Äthylenglykol (2 g). Der Formkörper besitzt gute mechan., chem. u. dielektr. Eigenschaften. (Schwz. P. 248 214 vom 29/6. 1944, ausg. 16/1. 1948.) SALZMANN. 7177

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England (Erfinder: A. Bowman und E. M. Evans), *Herstellung von verbesserten synthetischen Harzen*. Man erhitzt *Alkydharze*, die auch ölmodifiziert sein können, mit organ. *Silanolen*, die durch Hydrolyse von Stoffen der Formel $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ gebildet wurden. Hierin bedeuten R einen gegebenenfalls substituierten KW-stoffrest, X Halogen oder OR' , R' einen KW-stoffrest u. n 1 oder 2.

Als Zusatzstoff wird z. B. ein Verseifungsprod. von *Phenyltrichlorsilan* verwendet. Das beim Erhitzen der Gemische freierwerdende W. wird entfernt. Die Prodd. dienen als *Überzugsmittel* u. zeichnen sich durch Glanz u. chemische u. therm. Beständigkeit aus. Bes. dienen sie zur Herst. von *Emallelacken*. (Schwed. P. 123 380 vom 28/11. 1945, ausg. 23/11. 1948. E. Prior. 29/11. 1944.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7177

Juan Batlló Ibañez, Barcelona, Spanien, *Lineare Superpolyamide*. Man kondensiert *Hexanodiamidin* (I) mit *Adipinsäurealdehyd* (II) in einer inerten Atmosphäre bei 200 bis 300° u. erhält Polymerisate in Form einer viscosen, transparenten farblosen M., die zur Herst. von *Lacken u. Überzügen* geeignet, aber nicht spinnfähig sind. Durch katalyt. Oxydation der Prodd. mit Luft in Ggw. von V₂O₅ oder Phosphormolybdänsäure erhält man transparente, *spinnfähige Massen*, während die Nachbehandlung mit S₂Cl₂ opake Prodd. liefert. Kondensiert man z. B. in einem Rührautoklaven aus rostfreiem Stahl ein äquimol. Gemisch aus I u. II in Ggw. der 3fachen Gewichtsmenge Xylol unter Durchleiten von N₂ 60 Std. bei 250–260°, so erhält man eine viscose, transparente M., die sich wie ein trocknendes Öl verhält. Durch Oxydation mit Luft bei 250–260° in Ggw. von 0,5% V₂O₅ entsteht hieraus eine farblose, elast. M., die bei 310–340° unter inerten Atmosphäre ohne Zers. plast. wird u. verspinnbar ist. (Schwz. P. 249 381 vom 11/4. 1944, ausg. 16/4. 1948.)

STARGARD. 7181

Allgemeene Kunstzijde Unie N. V., Holland, *Herstellung von aliphatischen ω-Aminopolymethylencarbonensäureamiden* mit mehr als 5 C-Atomen. Dicarbonsäureamide werden, gegebenenfalls in einem NH₃-Strom, unter Anwendung von wasserabspaltenden Katalysatoren erhitzt, bis die Hälfte (oder etwas mehr) der theoret. abspaltbaren Menge W. entfernt ist, worauf das dabei entstehende ω-Nitrilomonocarbonsäureamid katalyt. hydriert wird. Man kann auch unmittelbar von der freien Dicarbonsäure ausgehen, diese durch Erhitzen im NH₃-Strom in das Dicarbonsäurediamid überführen u. dann, wie angegeben, weiter verfahren. Die Hydrierung erfolgt bei möglichst niedriger Temp. (z. B. bei 80–135°) in Ggw. von Fe-, Ni-, Co-Katalysatoren, die sich auf Trägerstoffen befinden können. Bevorzugter H₂-Druck: 40–300 at. Um die Bldg. von sek. Aminen zu vermeiden, kann man in Ggw. von NH₃ hydrieren. Auch die Anwesenheit inerte Lösungsmittel, wie aliph. Alkohole u. Dioxan, ist mitunter vorteilhaft. — Z. B. werden 1440 g Adipinsäurediamid mit 15 g B-Phosphat in NH₃-Strom auf 280–325° erhitzt, bis 198 g W. abgespalten sind, u. das Reaktionsgemisch wird fraktioniert. Nach einem aus Cyclopentanon u. Adipinsäuredinitril bestehenden Vorlauf geht bei 203° die Verb. N:C(CH₂)₄·CO·NH₂, F. 64–65°, über. Hieraus durch Hydrierung 6-Aminocapronsäureamid in 80%ig. Ausbeute. — Ausgangsstoffe für die Herst. von hochmol. Kondensationsprodukten. (F. P. 932 265 vom 14/8. 1946, ausg. 17/3. 1948. Holl. Prior. 13/11. 1945.)

DONLE. 7181

Baumann, Koelliker & Co. Akt.-Ges. für elektrotechnische Industrie, Zürich, Schweiz, *Nicht vergilbende Fäden, Drähte, Seile, Stangen aus Polyamiden* erhält man durch Zugabe von BaSO₄ (Schwerspat, Mineralweiß, Blütenspat), CaSO₄, CaCO₃, Blanc fixe, ZnO, Lithopone, ZnS, gegebenenfalls auch Asbest oder Glimmer zur fl. Polyamidmasse vor der Verformung oder durch einen Überzug mit einer Lsg. von Polyamid in Phenol, in der die Erdfarben verteilt sind. (Schwz. P. 249 638 vom 4/1. 1946, ausg. 16/4. 1948.)

SALZMANN. 7181

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., *Kolloidale wäßrige Lösungen (+)-geladener Aminotriazin-Aldehyd-Kondensate* (I) erhält man durch Einstellen der wss. I-Lsgg. auf pH 0,5–3,5 u. Alternlassen derselben, bis die I-Partikeln Kolloidgröße erreicht haben u. bei Elektrophorese der Dispersion zur Kathode wandern. I enthalten je Mol Aminotriazin, z. B. Melamin (II), 2,5 Mol Aldehyd (z. B. CH₂O), die sauren Lsgg. je Mol II 0,7–1,3 Mol HCl. — Z. B. wird ein Gemisch aus 126 (Gewichtsteilen) II (1 Mol), 330 CH₂O (33%ig, 3,3 Mol) u. 36,5 konz. HCl (1 Mol) mit einem Ausgangs-pH von 0,4 30 Min. bei 25° zur Rk. gebracht, mit W. auf 10% Feststoffgeh. verd. u. 5 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Weitere Beispiele. Tabellen. Die Elektrophorese findet an Pt-Elektroden mit ca. 650 mm Fläche bei 120 V statt. (Bei nicht angesäuerten Lsgg. wandern die I zur Anode). Verf. eignet sich zur Herst. äußerst dünner *Harzfilme* auf Metallflächen u. auf (–)-geladenen Stoffen (z. B. Cellulosefasern), zur *Verbesserung der Naßfestigkeit von Papier* u. dgl. (Schwz. P. 253 015 vom 12/11. 1945, ausg. 16/8. 1948.)

MÜLLER-MEININGEN. 7181

H. Erlenmeyer, Basel, Schweiz, *Herstellung eines hochmolekularen S- und N-haltigen Kondensationsprodukts aus Adipinsäuredithioamid* (I) u. 1.11-Dichlorundecandion-(2.10) (II), bes. in Ggw. von Lösungs- u./oder Kondensationsmitteln. I erhält man z. B. intermediär durch Einw. von H₂S u. II auf Adipinsäuredinitril. — Man erwärmt z. B. 0,5 (g) I mit 0,75 II in 5 ccm A. 8 Std. unter Rückfluß, fällt aus der abgekühlten Lsg. mit Ac. ein öliges, saures Prod., aus dessen Lsg. in A. durch Neutralisieren mit CH₃OH-KOH die

Base abgeschieden wird, die sich nach Auskochen mit wss. A. u. 24std. Aufbewahren unter Ac. verfestigt. Sie ist halogenfrei u. nahezu farblos. F. 64°; leicht lösl. in Bzl., Pyridin, HCl, wenig in A., unlösl. in Ligroin. Verwendung in der *Kunststoffindustrie*. (Schwz. P. 253 410 vom 18/7. 1945, ausg. 1/11. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 990.**)

MÜLLER-MEININGEN. 7185

H. Erlenmeyer, Basel, Schweiz, *Kunststoff* (I) aus Azclainsäuredithioamid u. 1.8-Dichloroctadion-(2.7) erhält man beim Erhitzen unter Rückfluß, wobei vorzugsweise in Ggw. von Lösungsmitteln u./oder Kondensationsmitteln gearbeitet wird. I schm. unscharf zwischen 70 u. 73° u. ist leicht lösl. in Bzl., Pyridin u. HCl, wenig lösl. in A. u. unlösl. in Ligroin u. NaOH. (Schwz. P. 253 411 vom 18/7. 1945, ausg. 1/11. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 990.**)

G. KÖNIG. 7185

H. Erlenmeyer, Basel, Schweiz, *Hochmolekulares, S- und N-haltiges Kondensationsprodukt* erhält man durch Einw. von z. B. 1 g Azclainsäuredithioamid auf 1,2 g 1.11-Dichlorundecandion-(2.10) in 10 cm³ A. u. 5std. Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach dem Reinigen mit A. erhält man einen festen Körper, der unscharf bei 60° schm.; er ist lösl. in Bzl., Pyridin u. HCl, unlösl. in A., PAc. u. NaOH. (Schwz. P. 253 412 vom 18/7. 1945, ausg. 1/11. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 990.**)

SALZMANN. 7185

Max Lesser, Frankreich, *Herstellen von Kunstharzgegenständen mit großen Oberflächen und hoher Widerstandsfestigkeit*. Mit Kunstharz benetzter Faserstoffbrei wird mit 80% W. in einen Autoklaven eingebracht u. unter Abzug des Wasserdampfes einem Druck von 30 kg/cm² ausgesetzt. Die Formlinge erhalten ihre endgültige Gestalt in Formen aus Leichtmetall, kunstharzgetränktem Koksgrus oder einer Mischung von Sand u. Zement. (F. P. 930 105 vom 2/7. 1946, ausg. 16/1. 1948.)

SCHLITT. 7205

Patentverwertungs-G.m.b.H. „Hermes“, Berlin, *Press- oder spritzbare Mischungen aus Polyamiden (I) und pulverförmigen keramischen Stoffen*, bes. Quarzmehl (II), werden dad. erhalten, daß zunächst I u. II auch unterhalb des F. von I auf erhitzten Mischwalzen gemischt, die hierbei erhaltenen Stücke nach Erkalten zu Pulver gemahlen, dieses innig durchgemischt, erneut auf erhitzten Mischwalzen zu fellähnlichen Gebilden verarbeitet, u. diese nach Erkalten erneut vermahlen werden. — Z. B. werden 30—60 (Teile) I F. ca. 220°, u. 70—40 II vermischt u. auf bis zu 190° erhitzten Walzen wie oben verarbeitet. (Schwz. P. 252 359 v. 27/4. 1945, ausg. 1/10. 1948.) MÜLLER-MEININGEN. 7205

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

W. D. Guppy, *Zellkautschuk*. Als Bläcmittel werden Diazoaminobenzol, Dinitrosopentamethylentetramin in Kombination mit einer Mineralbasis, eine Öldispersion von NaHCO₃, Diazoisobuttersäuredinitril (Porofor N) verwendet u. ihre Einsatzmöglichkeit besprochen. Auch die Herst. von porösen plast. Massen wie schaumförmigem Harnstoff-CH₂O-Harz (Iporka), Polystyrol, Polyvinylcarbazol, porösem Silicon (Silastic), porösem Polyvinylchlorid, Polyurethan u. die Verwendung von symm. Xenyltriazin als Bläcmittel für plast. Massen wird angegeben. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 88—91. 1948.)

PANKOW. 7230

H. Coinon, *Kautschukprüfung*. 7. Mitt. *Die Prüfung technischer Kautschukfertigprodukte*. Überblick über Meßgeräte u. Verf. zur Messung der folgenden Eig. an techn. Kautschukfertigprod.: Härte (LHOMME et ARGY-Durometer), Dichte, Ermüdung, Reißfestigkeit, Abriebwiderstand (GOODRICH-Gerät), Biegerißwiderstand, Biegefestigkeit (GURLEY-Weichheitsprüfer). (Rev. gén. Caoutchouc 25. 390—93. Okt. 1948.) SCHNELL. 7248

Roger Walter, *Kautschukprüfung*. 8. Mitt. *Kautschukprüfung im Verlauf der Fabrikation*. (7. vgl. vorst. Ref.) Überblick über in der Kautschukindustrie verwendete anzeigende, teilweise auch registrierende u. regelnde Meßinstrumente zur Messung von Längen, Gewichten, Zeiten, Temp., Drucken, Feuchtigkeitsgeh., ρ_{11} usw. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 394—401. Okt. 1948.)

SCHNELL. 7248

British Rubber Producers Research Association, übert. von: George Martin William George Wren und Frank Roland Stacey, England, *Trockener Kautschuk aus Latex*. Die Koagulation erfolgt auf einer endlosen, sich bewegenden Oberfläche, worauf das Koagulat von der Oberfläche in Form eines endlosen Films abgestreift, gewaschen u. getrocknet wird nach Maßgabe des sich von der bewegenden Fläche abhebenden Filmes. (F. P. 937 639 vom 24/12. 1946, ausg. 23/8. 1948. E. Prior. 19/6. 1945.)

SCHLITT. 7223

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, V. St. A., *Polymerisieren von Butadien und seinen Homologen*, auch in Mischung mit anderen polymerisierbaren Verbh., wie Styrol, Acrylsäurenitril, Methylvinylketon, erfolgt in Ggw. einer Verb. der Formel:

(Ar—C—)₂S₂, wobei Ar=Arylrest. Beispiele: Dibenzoyldisulfid, Di-o-oder-p-toluyldisulfid, Di- α -oder- β -naphthoyldisulfid. (Schwz. P. 250 075 vom 7/9. 1945, ausg. 18/5. 1948. A. Prior. 8/9. 1944.) G. KÖNIG. 7225

Ungarische Gummiwaarenfabriks Akt.-Ges., Budapest, Ungarn, Verbesserung der Eigenschaften von Butadienpolymeren und Mischpolymeren erfolgt durch Wärmebehandlung der in Latexform vorliegenden Polymeren bei ca. 140° während 1/2 Std. vorteilhaft unter Luftüberdruck (5–10 at). Wird kein Luftüberdruck angewandt, so werden O₂-Überträger, wie Carbamidperoxyd, zugegeben. (Schwz. P. 251 126 vom 24/11. 1944, ausg. 18/7. 1948. Ung. Prior. 15/11. 1943.) G. KÖNIG. 7225

Soc. Auxiliaire de L'Institut Français du Caoutchouc, Frankreich, Herstellen von Gegenständen aus Latex. Ohne Hitzeeinw. lassen sich Gegenstände aus Latex nebst Fermenten (Pankreasextrakt) oder fermentbildenden Substanzen erzeugen: Man fügt etwas ZnO zu u. läßt Latex sich absetzen. (F. P. 931 283 vom 31/5. 1946, ausg. 18/2. 1948.) SCHLITT. 7227

Wingfoot Corp. und Winfield Scott, V. St. A., Herstellung von Alterungsschutzmitteln (photochemischen Inhibitoren) für Kautschukhydrochlorid. Polyalkylenpolyamine werden mit Aldehyden oder Ketonen unter Wasserabspaltung umgesetzt. Die Umsetzungen sind sehr verwickelt: sind die endständigen Aminogruppen prim., so können eine oder alle beide zu Alkyldengruppen reagieren, z. B. CH₃CHO + H₂N—C₂H₄—NH—C₂H₄—NH₂ → CH₃CH=N—C₂H₄—NH—C₂H₄—NH₂ + H₂O. Sind die Gruppen prim. oder sek., so ist es auch möglich, daß 2 Moll. Amin durch die Carbonylverb. miteinander verbunden werden: CH₃CHO + 2(H₂N—C₂H₄—NH—C₂H₄—NH₂) → H₂N—C₂H₄—NH—C₂H₄—NH—CH·(CH₃)—NH—C₂H₄—NH—C₂H₄—NH₂ + H₂O. Wenn zwischenständige Aminogruppen akt. H enthalten, also sek. sind, so bilden sich gegebenenfalls auch Querverbindungen, etwa von nebenst. Art. Weitere Reaktionsweisen sind denkbar.

— Z. B. gibt man langsam u. unter Rühren zu 28 g Diäthylentriamin (III) 78 g Formaldehyd (I) (37%ig), setzt dem Gemisch 100 ccm Bzl. zu, erhitzt unter Rückfluß u. Dest. des W., verjagt Bzl. unter vermindertem Druck u. erhält ein zähfl., orange-farbenes Produkt. — Viele weitere Beispiele, u. a. für die Umsetzung von äquimol. Mengen Triäthylentriamin u. I; Tetraäthylpentamin (II) u. I (äquimol. Mengen oder 2 Moll. Amin u. 5 Moll. I); 1 Mol. NH₃, 1 Mol. II u. 2 Moll. I; III mit Butyraldehyd (IV); II mit IV bzw. Hexaldehyd (IX) bzw. Heptaldehyd bzw. α -Äthyl- β -propylacrolein; III mit Mesityloxyd (V); II mit V oder o-Methylcyclohexanon (VI); III mit VI; II mit Cyclohexanon (VII); II mit Isophoron; Umsetzung des Kondensationsprod. von äquimol. Mengen III u. Crotonaldehyd mit 2-Äthylhexylbromid; von 2 Moll. VII mit 1 Mol. III zu einem Prod., das anscheinend hauptsächlich aus N,N'-Dicyclohexylidendiäthylentriamin besteht u. das mit Hexylbromid (VIII) weiter umgesetzt wird; Rk. von Kondensationsprod. aus 2 Moll. VI u. 1 Mol. II mit 0,1 Mol. VIII; äquimol. Mengen von N,N'-Diethyltetraäthylpentamin u. IV; N,N''-Dibenzyltetraäthylpentamin u. IX. — N,N''-Tri-(o-methylcyclohexyl)-diäthylentriamin wird aus Äthylendibromid u. o-Methylcyclohexylamin hergestellt, von N,N''-Di-(o-methylcyclohexyl)-äthylendiamin u. N,N''-Dicyclohexylpiperazin getrennt, dann mit Paraformaldehyd in Ggw. von Bzl. umgesetzt. Weiches, klebendes Harz. — Aus 17,1 g IV u. 41 g N-(β -Morpholyl)äthyl-äthylendiamin schwach gelbe Flüssigkeit. — Aus 45 g Di-(β -morpholyl)äthyl-amin u. 6,6 g IV rötliche Flüssigkeit. — 53,2 g N-(β -Morpholyl)äthyl-triäthylentriamin (X) [aus äquimol. Mengen II u. β , β -Dichlordiäthyläther (XI)] werden mit 20,5 g IX zu einer dunkelorange-roten Fl. umgesetzt. — Aus 58 g X u. 16,1 g IV rötliches Öl. — Aus 50 g N,N''-Di-(β -morpholyl)äthyl)-diäthylentriamin (XII) (durch Rk. von 1 Mol. II mit 2 Moll. XI erhalten) mit 12,5 g IX 58,3 g eines Reaktionsproduktes. — Analoges Prod. aus 50 g XII u. 10,9 g IV. — 11,2 g VI, 25,9 g X u. 50 ccm Bzl. werden 3 Std. unter Wasserabscheidung mit 50 ccm Bzl. am Rückfluß erhitzt, das Bzl. im Vakuum verjagt. Bernsteinfarbene Flüssigkeit. — Weitere Reaktionsmöglichkeiten. (F. P. 940 955 vom 14/11. 1945, ausg. 29/12. 1948. A. Prior. 29/8. 1940.) DONLE. 7227

Wilmington Chemical Corp., Wilmington, Del., übert. von: Fritz S. Rostler, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von Kautschukvulkanisaten. Zum Vulkanisieren von verhältnismäßig zähen, vulkanisierbaren synthet. Kautschukmaterialien aus Mischpolymerisaten von Butadien (I) mit Acrylnitril (III) oder von I mit Styrol, in die man eine Dispersion von elementarem S schwer hineinarbeiten kann, verwendet man als Vulkanisator das Reaktionsprod. aus einer ungesätt. KW-stoffmasse (II) mit 90% C u. 10% H, die im wesentlichen frei von Fraktionen vom Kp.₁₂ bis 160° u. vom Kp.₁₂ über 360° ist u. bei der Lösungsmittel-Raffination von Mineralölen oder bei der Dest. von neu-

tralisiertem Säureschlamm aus der Raffination von Petroleumölen anfällt, u. einer solchen S-Menge, die um wenigstens 5% größer ist als die im Endprod. enthaltene Menge. Bei der Herst. des Beschleunigers oberhalb des F. des S verbindet sich II mit dem S unter Entw. von H₂S. Die Reaktionszeit wird hierbei so bemessen, daß 5–7% des S sich verflüchtigen bzw. als H₂S entweichen können. Das Reaktionsprod. soll wenigstens 10 bis 15% gebundenen S enthalten u. wird in Mengen von 20–30%, berechnet auf das synthet. Kautschukmaterial, mit diesem verarbeitet. 100 (Gewichtsteile) eines Mischpolymerisates aus I u. III u. 0,5 Stearinsäure u. 25 II (hergestellt aus den Destillaten von neutralisiertem Säureteer der Erdölraffination vom Kp.₁₂ 250–280° mit 10% gebundenem S), 1,25 Mercaptobenzthiazol u. 0,25 Diphenylguanidin als Beschleuniger, 50 Ruß u. 5 ZnO werden gemischt u. ergeben bei der Vulkanisation bei einem Dampfdruck von 45 lbs in 30 Min. ein Weichgummiprod. von der D. 1,196, Zugfestigkeit 4200 lbs/sq. in., Dehnung 680, Shore-Härte 71 u. Verschleißfestigkeit (Du Pont-Zahl) 8. (A. P. 2 442 781 vom 6/1. 1943, ausg. 8/6. 1948.)
KONARSKY. 7229

Marcel Cavaliere, Grenoble, Frankreich, *Poröse Gummimassen* werden gewonnen, wenn man natürliche oder synthet. Kautschukmischungen oder Regenerate mit Sägemehl (I) oder Mischungen von I mit Torf bei erhöhten Temp. behandelt. Verwendung für Schuhsohlen. (Schwz. P. 253 261 vom 13/1. 1947, ausg. 1/11. 1948. F. Prior. 14/2. u. 14/10. 1946.)
G. KÖNIG. 7231

Courtaulds Ltd., London, übert. von: Donald Entwistle, Coventry, County of Warwick, England, *Erhöhung der Haftfestigkeit von Kunstseidefäden an Kautschuk*. Cord, z. B. aus Regeneratcellulose, wird mit einem alkalilösl., schmelzbaren, harzartigen Phenol-S-Kondensationsprod. (I) überzogen, in die Kautschukmasse gebettet u. der Kautschuk vulkanisiert. Man kann I auch z. B. zu Viscose geben u. diese zu Garn verspinnen. Statt Phenol kann man Resorcin, Phloroglucin, o-Chlorphenol oder o-Kresol anwenden. (Can. P. 465 676 vom 6/7. 1946, ausg. 6/6. 1950. E. Prior. 31/3. 1945. E. P. 598 147 vom 31/8. 1945, ausg. 11/2. 1948.)
PANKOW. 7231

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

D. J. Cosgrove, *Ätherisches Öl von Melaleuca bracteata aus Kenya*. Schwach citronengelb gefärbtes, arom. nach Eugenol oder Methyleugenol riechendes Öl. Abgesehen vom spezif. Gewicht zeigen die Konstanten weitgehende Übereinstimmung mit den Angaben von BAKER u. SMITH (J. and Proc. Royal Soc. New South Wales 44. [1910–11.] 601) u. von GILDEMEISTER (Die ätherischen Öle, 3. Ausgabe, Band 3, 438): D.^{15,5} 1,0506; [α]_D²⁰ –3,03°; n_D²⁰ 1,5370°; Aldehyde u. oder Ketone 1,0%; Phenole 2%; SZ. 1,03; EZ. 24,0 (an säure-, aldehyd-, keton- u. phenolfreiem Öl bestimmt); EZ. nach Acetylierung 31,4; in 1,5 Volumenteilen 70%ig. A. löslich. (Bull. Imp. Inst. 46. 46–50. 1948. London, S. Allen & Sons, Ltd.)
PREU. 7262

Wm. Mitchell, *Ätherisches Öl von Melaleuca bracteata aus Kenya*. Vf. untersucht eine andere Probe gleichen Ursprungs wie vorher (vgl. vorst. Ref.) u. beschreibt sie als ein klares Öl von bräunlich-gelber Farbe mit arom.-gewürzreichem, an Eugenol erinnerndem Geruch. Kennzahlen: D.^{15,5} 1,0430, [α]_D²⁰ –5,5°, n_D²⁰ 1,5337; Phenole 1,7%; SZ. 0,7; EZ. 23,3; in 1 bis 1,7 Volumenteilen 70%ig. A. bei 15,5° löslich. — Fraktionierte Dest. im Vakuum gab folgende Bestandteile: Methyleugenol 75 (%), Phenole 1,7, Terpene 6,5, freie Säuren (Zimtsäure) 0,5, gebundene Säuren (Zimtsäure u. nicht bestimmte Ester) 4,0; Aldehyde (wahrscheinlich Zimtaldehyd) Spuren. (Bull. Imp. Inst. 46. 50–53. 1948.)
PREU. 7262

E. Perdigon, *Sondert die Haut Hormone ab?* Zusammenfassung von Arbeiten betreffend die Extraktion wasserlösl. u. lipidlösl. Hormone aus der Haut amputierter Glieder von Tieren u. Menschen. Es besteht ein Synergismus zwischen Haut u. Schilddrüse sowie Nebennieren, u. die Haut kann östrogene Substanzen erzeugen. Folgerung daraus: Es ist notwendig, die Zweckmäßigkeit der Anwendung von Hormonen in der Kosmetik zu untersuchen. (Ind. Parfümerie 3. 388–89. Dez. 1948.)
ROTTER. 7284

G. Kempson-Jones, *Die Technik der Lippenstiftherstellung*. Prakt. Einzelheiten. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 19. 341–43. Aug. 1948.)
ROTTER. 7284

J. Frenkiel und A. Osnos, *Die Thioglykolsäure und ihre Verwendung bei der Kalt-dauerwellenbehandlung*. Die Thioglykolsäure (I) hat in den letzten Jahren seit ihrer Verwendung für kosmet. Zwecke, insbes. bei der Herst. von Dauerwellen auf kaltem Wege, ein großes prakt. Interesse gefunden. Dies hatte die Entw. neuer Herstellungsverf. zur Folge, die eine Gewinnung der I in großen Mengen ermöglichen. Diese werden näher beschrieben. Ebenso die Reinigungsmethoden, die zu einer I sehr hohen Reinheitsgrades führen. Anschließend werden die physikal. u. chem. Eigg. der I beschrieben, u. es wird

dargelegt, wie die I auf Keratin einwirkt. — Zahlreiche Literaturhinweise. (Parfumerie mod. 40. 25—28. Dez. 1948.) NISCHK. 7284

Jaques Aumaréchal, Frankreich (Seine), *Behandlung von wohlriechenden Blumen und Pflanzen*. Die Behandlung von Blumen u. Pflanzen zwecks Gewinnung der in ihnen enthaltenen *Duftstoffe* erfolgt in der Weise, daß man das zu extrahierende Gut einer Hochvakuumdest. unterwirft u. die übergelassenen arom. Dämpfe in durch fl. Gase/Luft gekühlten Kondensatoren auffängt. Die mittels Hochfrequenzstroms erhitzte Destillationskammer besteht zweckmäßig aus durchsichtigem Material, um eine Bestrahlung mit ultrarotem Licht, das die Dest. fördert, zu ermöglichen. Säuert man das zu behandelnde Pflanzenmaterial mit wenig *Ascorbinsäure* an, so erhält man gefärbte, als Pigment für *Schminke* geeignete u. hinsichtlich ihres Duftes veränderte Kondensate. (F. P. 932 254 vom 14/8. 1946, ausg. 17/3. 1948.) SCHMAUSER. 7263

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Kurt Heintze, *Nährmittelbestimmungen zeitgemäßer Lebensmittel*. Die Werte für den Geh. an W., Fett, Eiweiß, Asche, Rohfaser u. Kohlenhydraten für 15 verschied. zeitbedingte Lebensmittel werden mitgeteilt u. daraus der Calorienwert berechnet. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 262—63. Dez. 1948. Berlin-Dahlem.) GRIMME. 7630

Robert John Evans, J. L. Henry und J. L. St. John, *Peptisation und Fällung der stickstoffhaltigen Bestandteile von trockenen Erbsen*. Maximale Peptisation der N-Bestandteile von trockenen Erbsen trat ein bei pH 1,7—2,0 u. 11,9—12,1 u. minimale bei pH 4,5 bis 4,8, wenn HCl u. NaOH zur Einstellung der pH -Werte der Suspensionen Verwendung fanden. Etwa 49% des Gesamt-N (eine Ausbeute von 12% der trockenen Erbsen) wurde bei Einstellung der pH -Werte zwischen 4,0 u. 5,0 als Protein gefällt. (Ind. Engng. Chem. 40. 458—61. März 1948. Pullman, Wash., Washington Agric. Exp. Stat.) BEHRLE. 7684

Victoria A. Haas, E. R. Stadtman, F. H. Stadtman und G. Mackinney, *Wertminderung getrockneter Früchte*. 1. Mitt. *Der Einfluß von Zuckern und Furfurolen*. (Vgl. auch C. 1949. E. 329.) Die spektralanalyt. Unters. von Extrakten getrockneter Früchte, die bei der Lagerung zum Dunkeln neigen, ließ erkennen, daß *Furfur*ol (I) hierbei eine Rolle spielt. Weitere Unters. wurden an Fruchtmark gemacht, das nach dem Blanchieren mit Dampf unter vermindertem Druck bei 35° auf 50% Ts. eingedickt wurde. Wird vorher auf enzymat. Wege Zucker entfernt, konnte das Nachbräunen zum großen Teil verringert werden, weil sich kein oder nur sehr wenig I bildet. Ein weiterer Bräunungsfaktor ist noch unbekannt, er enthält eine Carbonylgruppe. Durch Formaldehydzusätze von 0,15—0,30% kann das Nachdunkeln, das durch Sauerstoff begünstigt wird, verzögert werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3576—79. Nov. 1948. Univ. of California, Division of Food Technol.) LOCH. 7688

A. Wahhab, *Wertminderung getrockneter Früchte*. 2. Mitt. *Identifikation von Furfurolen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt die Diskrepanzen in den physikal. Konstanten der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (I) des *Furfurols* (II), *Methylfurfurols* (III) u. des *Oxymethylfurfurols* (IV), die zwischen seinen Beobachtungen u. Literaturangaben bestehen, an. In gelagerten, getrockneten Aprikosen bilden sich Dunkelstoffe, die durch A. extrahiert werden konnten. Durch Phasenverteilung, Wasserdampfdest. u. Chromatographie der I konnten II, III u. IV identifiziert werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3580—82. Nov. 1948.)

LOCH. 7688

Floyd H. Stadtman, *Die chemische Wertminderung getrockneter Früchte während der Lagerung*. 3. Mitt. *Chromatographische Trennung von Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone*. (2. vgl. vorst. Ref.) Um weitere Stoffe, die das Dunkeln beim Lagern getrockneter Früchte verursachen, zu identifizieren, wurden in den Extrakten die 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt u. chromatographiert. Adsorptionsmittel waren Talkum, CaCO₃, MgSO₄, MgO u. Silicagel oder Mischungen davon. Als Lösungsm. dienten Paec., Bzl., Ässigester u. A., aus denen die Hydrazone mit fallender Tendenz in der angegebenen Reihenfolge adsorbiert wurden. Durch Spektrophotometrie konnten außer den Furfurolverb. noch wenigstens 13 andere Substanzen festgestellt, aber noch nicht identifiziert werden. Immerhin konnte von diesen durch ihr Verh. bei der Adsorption, durch ihre Form, ihren Farbwechsel in alkoh. Alkali u. durch Form u. Lage ihrer Absorptionsmaxima wenigstens die Gruppenzugehörigkeit wahrscheinlich gemacht werden. Ob auch diese Carbonylverb. etwas mit dem Dunkeln getrockneter Früchte zu tun haben, konnte noch nicht festgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3583—86. Nov. 1948. LOCH. 7688

G. Mackinney und Odette Temmer, *Wertminderung getrockneter Früchte*. 4. Mitt. *Spektrophotometrische und polarographische Untersuchungen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Der Vers., die Intermediärprod., die beim Dunkelwerden getrockneter Früchte (vgl. vorst. Ref.) auftreten, zu bestimmen, wurde mit weiteren spektrophotometr. Unters. in Angriff

genommen. Für eine Reihe carbonylhaltiger reiner Präpp., die auch als Zwischenprod. in Frage kämen, wurden die Absorptionsmaxima u. -minima sowie die dazugehörigen mol. Extinktionskoeffizienten neu bestimmt. Die der *Furfurole* (I) sind so hoch, daß sie daneben anwesende andere Carbonylverb. maskieren würden. Durch zusätzliche polarograph. Unters., in denen das Halbwellenpotential verschiedener carbonylhaltiger Verb. bestimmt wurde, konnte durch Vgl. mit Extraktstoffen gedunkelter Früchte bestätigt werden, daß die Extinktionswerte nicht nur durch I bedingt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3586—90. Nov. 1948.)
LOCH. 7688

N. B. Guerrant und R. Adams Dutcher, *Weitere Beobachtungen über den Einfluß der Blanchiertemperatur auf die Erhaltung der Ascorbinsäure in grünen Bohnen*. Beim Blanchieren von grünen Bohnen treten Vitamin-C (I)-Verluste ein, die bei 65° ein Maximum erreichen. Nur ein sehr geringer Teil kann im Blanchierwasser wiedergefunden werden. Nach dem Blanchieren war die *Peroxydaseaktivität* noch sehr hoch, wenn die Temp. 65° betragen hatte, noch nachweisbar bei 71° u. erloschen, wenn bei 93° blanchiert wurde. Beim nachträglichen Lagern an der Luft erwies sich das bei 93° blanchierte Prod. als stabil, während das bei 65° blanchierte in 5 Std. prakt. kein I mehr enthielt. Bei anschließender Gefrierlagerung stieg das Verhältnis *Ascorbinsäure: Dehydroascorbinsäure* zugunsten der letzteren an. Diese Tatsache scheint darauf hinzudeuten, daß durch einen enzymat. Prozeß eine oxydierende Substanz entstanden ist, die auf das Vitamin einwirkt. (Arch. Biochemistry 18. 353—59. Aug. 1948. Pennsylvania Staate Coll., Dep. of Agric. and Biol. Chemistry.)
LOCH. 7690

G. R. Savur und A. Sreenivasan, *Vergleich der Geliereigenschaften von Polyose aus Tamarindensamen (Tamarindus indica Linn.) mit Fruchtpektinen*. Das in Ausbeuten von 60—65% als alkoh. unlösl. Fraktion eines Wasserextraktes aus Tamarindensamenmehl gewinnbare Polysaccharid zeigt in Ggw. von Zucker u. Säure etwa doppelt so starke Gelierwrkg. wie verschied. Pektine (I). — Nach Beschreibung der Herst. der I u. der Tamarindenpolyose (II) werden die Meßergebnisse an Gelen aus 0,75 g II (bzw. 1,5 g I), 100 cm³ W., 1 g Citronensäure u. 65 g Zucker mitgeteilt. Die Best. der Gelfestigkeit (GF) wurde in einem Pektinomometer, ähnlich dem von LÜERS u. LOCHMÜLLER (Kolloid.-Z. 42. [1927.] 154) durchgeführt. GF mit verschied. I: Aus Citrone 340 (g), Orange 361, Apfel 253, Holzapfel 346, Wegerich 239, Mohrrübe 327, II 630. Der Einfl. verschied. Faktoren auf die GF wird in Diagrammen wiedergegeben: So besteht ein Optimum der GF bei pH 2,8 für II u. einige I, ferner bei einer Zuckerkonz. von 65—67%, bei einem Geh. an I von 1,5%, an II von 0,75%. Der Proteingeh. beeinflusst die GF etwa folgendermaßen: Bei 15,66% Proteinen beträgt die GF 540 (g), bei 9,5% 577, bei 3,85% 615 u. bei 1,60% 630. — Der Einfl. von Ca-Ion auf teilweise entesterte I ist bedeutend größer als auf II. — Während Säure- u. Alkalihydrolyse bei I die Gelierekraft vernichten, wird bei II dieser Effekt nur durch Säurehydrolyse erzielt; mit Alkali tritt nur unbedeutende Verringerung ein. (J. Soc. chem. Ind. 67. 190—93. Mai 1948. Bombay, Univ., Dep. of Chem. Technol.)
ROTTER. 7702

G. Jessen, *Einfaches Enteisungsverfahren und Verbesserung der Butterqualität*. Mit einfachen Mitteln konnte der Fe-Geh. des verfügbaren W. von 1,7 mg/Liter auf 0,5 mg pro Liter herabgesetzt u. das W. auch in seinen sonstigen Eigg. verbessert werden. Man setzt das W. durch Versprühen der oxydierenden Wrkg. der Luft aus u. läßt es anschließend durch ein Kiesfilter laufen. Die mit diesem W. hergestellte Butter zeigt nicht mehr die vorher beobachtete Eig. des Klebens. (Molkerei-Ztg. 2. 144. 8/5. 1948. Dätgen, Holstein.)
HÄBEL. 7758

W. Haack, *Enteisungsverfahren. Zur Arbeit von G. Jessen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betont, daß eine auf Grund von Rohwasser-Unterss. durch Fachleute projektierte Wasser-Aufbereitungsanlage ein Mehrfaches leisten kann. (Molkerei-Ztg. 2. 198. 19/6. 1948.)
MEINER. 7758

S. Dilanjan und T. Gabrieljan, *Über die Standardisierung der Käsebereitungsverfahren und über die Kennzeichnung der Labkuchen*. Die Eignung von Sammelmilch zur Käsebereitung ließ sich durch Zusatz von Labferment in einer Menge von 0,00006% in 10 cm Proben ermitteln, wobei Gruppen mit einer Gerinnungszeit von 10, 10—15 u. mehr als 15 Min. gewählt wurden. Hierfür wurde eine 3%ig. Lsg. des Labferments in Glycerin-W. auf 1:100 verd. u. hiervon 2 (Teile) zu 100 Milch gegeben. Die Abweichungen der Prüfungsergebnisse der Mischungen aus 12 Komponenten gegenüber dem aus den einzelnen Milchproben errechneten Durchschnitt betragen im Mittel 4,3%. Im Laufe einer an 1364 Einzelproben durchgeführten Unters. erwies sich mehr als 1/3 für die Käse als nicht geeignet. Von den Einzelmilchproben gehörten 8,4; 55,5; 36,1%, von daraus bereiteter Sammelmilch 2,6; 54,2; 43,2% zur 1., 2. u. 3. Gruppe. Die besten Ergebnisse in der Beschleunigung der Labgewinnung wurde durch Zusatz von 2% einer 22%ig. Lsg. von

CaCl₂ zu 10 cem Milch erhalten, die 2 cem der üblichen Labfermentlsg. enthielt. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 8. 6—9. Aug. 1948. Erewan, Zooveterinär-Inst.)

FÖRSTER. 7760

Mangler, *Die Technik der Camemberherstellung*. Allg. Ausführungen über den Arbeitsgang. (Molkerei-Ztg. 2. 441. 23/10. 1948. Wangen/Allgäu, Staatl. Milchv. Lehranstalt.)

HÄBEL. 7760

Ss. Barkan, *Schmelzkäse*. Ausführungen über Ausgangsstoffe, Herst. u. Eig. des in der Sowjetunion erzeugten Schmelzkäses. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 8. 32—36. Aug. 1948.)

FÖRSTER. 7760

A. A. Beresowski und M. F. Jegorowa, *Verbesserung der Sauerfüttereigenschaften bei Pflanzen mit nicht ausreichendem Minimalgehalt an Zucker*. Durch Verss. mit verschied. Futterpflanzen (Luzerne, Klee, Nesseln, Kartoffelkraut), die man rasch verwelken ließ (3 Std., damit kein Kohlenhydratverlust durch Atmung entsteht) u. mit trockenem (Tennen-)Futter (z. B. Winterkornspreu) vermischte (20—25% Zusatz), wurde nachgewiesen, daß infolge der Hydrolyse der Polysaccharide (Stärke) der Zuckergeh. in der Grünmasse ansteigt. Der Trockenfutterzusatz senkt den Feuchtigkeitsgeh. der Pflanzenteile, was eine gesteigerte hydrolyt. Aktivität der Amylase bewirkt, so daß Stärke in höherem Maße als sonst verzuckert wird. Das auf Grund dieser Befunde vorgeschlagene Verf. zur Herst. von Silofutter ist bes. für Abfälle, wie Kraut von Kartoffeln, Zuckerrüben u. Rote Beete geeignet. (Доклады Весоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 10. 24—27. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für Futtermittel.)

v. WILPERT. 7782

W. Ssergowanzew, *Verwendung von Gras und Heu bei der Schweinefütterung*. Nährwert u. Verdaulichkeit von Heu u. Gras sind um das 1 $\frac{1}{2}$ —2fache höher, als in den Lehrbüchern angegeben. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 6. 64—70. Nov./Dez. 1948.)

FÖRSTER. 7782

—, *Die objektiven Farbbestimmungs- und Meßmethoden an Nahrungsmitteln*. Eine Beschreibung der wichtigsten App. wie Stufenphotometer nebst verschiedener Zusatzgeräte u. Kugelreflektometer an Hand zahlreicher Figuren. (Dtsch. opt. Wschr. 65. 91 bis 93, 100—02, 108—09. Juni/Juli 1948.)

GRIMME. 7788

E. Bohm, *Zur Untersuchung von Wurstwaren*. Vf. gibt eingehende Darlegungen über die Probenahme, Probemenge u. Vorbereitung der Proben unter bes. Berücksichtigung der Verpackung u. Lagerung vor der Unters.; ferner werden eingehend beschrieben: die Sinnenprüfung, Wasserbest., Fettbest. nach GERBER-PELTZER, Ermittlung des Fremdwassergeh., des Kalorienwertes, der pflanzlichen Zusätze (Sojakeimmasse, Stärke u. Trockenhefe), des Geh. an Kochsalz u. des Säuregrades; Nachweise von Nitrit, Chlorat, Fluorid u. Ranzigkeit. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 97—101. Mai 1948. Frankfurt/M., Staatl. Chem. Untersuchungsanst.)

ROTHE. 7850

Lutz Mittelhaue, *Der „Mojonnier Milk Tester“, ein wichtiges Gerät bei der Standardisierung von Milchdauerwaren*. Kurze Beschreibung eines in USA hergestellten u. auch in Deutschland gebrauchten App. (Abb.) zur Schnellbest. von Fett u. Trockenmasse in Kondensmilch. Die Fettbest. nach dem Verf. von RÖSE-GOTTLIEB erfolgt in Glasgeräten, sog. Hasenpfoten, die genaues Abgießen ermöglichen. (Molkerei-Ztg. 2. 573—74. 11/12. 1948.)

GRAU. 7856

D. H. F. Clayson und D. G. Pirie, *Beobachtungen über die vorgeschlagene Reinheitsbeurteilung von Eiscrème durch einen Methylenblau-Test*. Die Methylenblau-Prüfung zur Best. der hygien. Qualität von Eiscrème ist in der gegenwärtigen Form unzuverlässig. Milchpulverlsg. ist z. B. ein Medium, in dem hitzebeständige Mikroorganismen zu wachsen u. Methylenblau zu red. vermögen, ein Vorgang, der durch Fett (Margarine) beschleunigt wird. (J. Soc. chem. Ind. 67. 147—50. April 1948. London W 14, Hamersmith Road, The Lyons Laboratories.)

FRYTAG. 7856

W. Mohr und J. Wellm, *Konsistenz der Butter*. 1. Mitt. *Zur Methode der Konsistenzmessung*. (Vgl. C. 1950. I. 2299.) Von den Vff. wurden 3 Verf. angewandt: die Meth. der Schneidefestigkeit, des Kegelfließpunktes u. des Parallelplattenplastometers. Alle drei ergaben keine Absolutwerte, da durch sie verschied. Punkte der Fließkurve erfaßt werden. Es besteht zwar eine gewisse Parallelität, doch lassen sich die Zahlen nicht ohne weiteres miteinander vergleichen. Die Meßmethoden hängen daher auch vom Gefüge der Butter ab, so daß die Anwendung der 3 Methoden einen guten Einblick in die Gefügeeigg. der Butter verspricht. (Milchwissenschaft 3. 234—42. Aug. 1948. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Physikal. Inst.)

GRAU. 7858

W. Mohr und F. Schulz, *Konsistenz der Butter*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Erfassung von Fehlern im Gefüge der Butter (Bröckligkeit bei FRITZ- u. Sauerrahmbutter, Schichtigkeit bei Alfahutter) wurden die Messung der Schnittgeschwindigkeit u.

die Meth. des sich durchbiegenden Butterstabes benutzt. Die Genauigkeit der Messung bei der letztgenannten Meth. ist $\pm 10\%$. (Milchwissenschaft 3. 362—66. Dez. 1948.)

GRAU. 7858

Max E. Schulz, *Pcha Fünf* — Null (pH 5,0), eine wichtige Kennzahl für den Käser. pH 5,0 ist der Umschlagpunkt der Käsestoffkonsistenz von gummiartig (5,3 u. höher) über teigförmig, speckig, bröckelig (5,0—5,2) nach kurz, kroidig, weiß, sauer (4,9 u. tiefer). Die pH-Best. ist daher der Schlüssel zur Vermeidung von Käsefehlern; sie wird nach der Tropfmethode im Käse mit alkoh. 0,1%ig. Bromkresolpurpurlsg. oder mit Iyphanstreifen (Dr. G. KLOTZ, Leipzig) durchgeführt. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 570—72. 16/12. 1948. Nürnberg.)

GRIMME 7860

César-Arnold Reymond, Paris, Frankreich, *Vitaminisieren von Backwaren*. Lsgg. von Vitaminen u. Mineralsalzen werden von einem inerten Gasstrom, z. B. N₂ oder CO₂, angesaugt u. durch Düsen in einen Raum eingesprüht, in dem die zu behandelnden Gebäcke auf Rosten gelagert sind. — Vorrichtung. (Schwz. P. 254 231 vom 24/1. 1946, ausg. 1/9. 1948.)

KRANZ. 7675

E. Eichenberger-Erismann und J. Hysler-Eichenberger, Beinwil, und C. Flury, St. Gallen, Schweiz, *Herstellung von Tabaksprodukten*. Tabaksabfall wird mit einem Bindemittel, das nicht auf den Geschmack u. die Brenneig. einwirkt, u. einem Lösungsm. zu einem Teig verarbeitet u. verpreßt oder anderweitig unter Entfernung des Lösungsm. verformt u. gegebenenfalls mit einem Deckblatt versehen. Als Bindemittel werden Melasse, Johanesbrotmehl u. Raffinade (daraus das sogenannte „Lissogen“), Pektine u. dgl. verwendet. Als Lösungsm. wird vor allem W. verwendet. (Schwed. P. 123 015 vom 15/11. 1946, ausg. 12/10. 1948. Schwz. Prior. 16/11. 1945.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7735

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

F. Wittka und F. Muscari Tomajoli, *Änderungen der Acidität des Mohnöls während der Bearbeitung der Samen*. Exakte Verss. ergaben, daß für die Bldg. freier Fettsäure beim Pressen vor allem die Probstemp. u. der -druck (durch ihn weitere Erwärmung) in Frage kommt. Das Anfeuchten der Saat vor dem Pressen verringert das Ansteigen der Ölsäure. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 33—35. April/Mai 1948. Mailand.)

GRIMME 7894

Antonio Alcón Sáez, *Industrielle Fettspaltung mit dem „Twitchell-Reaktiv“*. Theorie der Fettspaltung mit dem Twitchell-Reaktiv (I). Gewinnung des I u. Ausführung der Fettspaltung mit I. (Afinidad [3.] 25. 399—404. Mai/Juni 1948.)

KUNZMANN 7906

P. H. van der Ley, *Kontinuierliche Seifenherstellung, die Sharples-Zentrifugenmethode*. In einem Rührkessel werden fl. Fett von 95° u. 50%ig. NaOH gemischt u. die erhaltene Seife durch Zentrifugieren in 2 Std. (statt in 4 Tagen nach dem Offenkesselverf.) in der Zus. 62,8 (%) Fettsäure, 0,06—0,10 freies Na₂O, 0,4—0,5 NaCl u. 0,36 Glycerin abgetrennt. Gewichtsverhältnis von Unterlage zu Seife: 0,36. Dampfverbrauch je Tonne Fett nach dem SHARPLES-Verf. 400 kg gegen 2000 kg nach dem Offenkesselverfahren. (Chem. Weekbl. 44. 291—92. 22/5. 1948.)

FÖRSTER. 7910

Salamon und Seaber, *Wespenwachs in Benquilla-Bienenwachs*. Die Verfälschung von Bienenwachs (I) durch Wespenwachs (II) kann bei einem 10%ig. Anteil nur schlecht durch die VZ. erkannt werden, da die Unterschiede in den VZZ. von I (92) u. II (60) zu gering sind. Bei einem 5%ig. Zusatz von II zu I läßt sich dieser nicht mehr erkennen. Mit Hilfe von UV-Licht läßt sich II feststellen. Größere Mengen II in I geben trüben WEINWURM-Test u. erniedrigen den F., der für I scharf ist. (Chem. ind. Ind. 1948. 477 bis 478. 24/7.)

NEU. 7924

Carl Lüdecke und Marcello Diena, *Uricury-Wachs*. Das brasilian. Wachs Ourucury (Uricury) von *Attalea excella Martin* besitzt als Roh- bzw. raffiniertes Prod. folgende Kennzahlen: F. 82—83° (80—82°), E. 73° (71°), D.¹⁵ 1,068 (1,056), SZ. 16—22 (12—20), EZ. 70—83 (76—80), VZ. 86—105 (86—100), JZ. (HANUS) 6,3—8,0 (6,0—7,5), OH-Zahl 130 (131,2), Benzolunlös. 8,5—11% (3,8—5%), Unverseifbares 26—31% (28 bis 34,5%), Asche 2,1—3,2% (0,6—0,8%), W. 1,2% (0,3%). Das raffinierte Prod. hat die ungefähre Zus.: 59 (%) Ester, 10,4 freie Wachssäure, 11,6 verseifbares Harz, 17 KW-stoffe, 2 Mineralstoffe. (Ind. Vernice 2. 52—54. März 1948.)

SCHEIFELE. 7924

Francine Appell, *Die Chromatographie und ihre Anwendung auf die Untersuchung fetter Öle*. Literaturübersicht (40 Zitate) über Wesen der Chromatographie u. ihre Anwendbarkeit auf fette Öle, bes. zur Abtrennung u. Analyse des Unverseifbaren, der verschied. Glyceride u. Fettsäuren u. deren Auftrennung nach dem Grade der Ungesättigtheit. (Chim. et Ind. 60. 36—40. Juli 1948. Bellevue, Labor. de Recherches sur les Peintures et Vernis.)

LECKE. 7932

Wilhelm Halden, *Untersuchung der Begleitsubstanzen der Fette*. 1. Mitt. *Die Phosphorlipide*. Ref. über die bekannten Methoden zur Best. von Phosphatiden in Ölen. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 43—45. Juni 1948. Graz.) GRIMME. 7932

—, *Vorschlag einer neuen Methode zur Fettsäurebestimmung in Seifen, Raffinationspasten und Bodensätzen*. Genau 5—6 g der Probe werden im 200-ccm-Bechergläse mit einer Lsg. von 2 g KOH in 5 ccm W. u. 30—40 ccm A. (95°) auf dem Sandbade unter öfterem Umrühren bis zur Paste abgedampft. Die Seife wird in 30 ccm A. gelöst u. die Lsg. durch Saugfilter oder GOOCH-Tiegel möglichst klar filtriert unter öfterem Nachwaschen mit sd. Alkohol. In der so erhaltenen, zur Marke aufgefüllten Seifenlsg. wird die Fettsäure nach dem GERBERSchen Verf. bestimmt. Das Verf. arbeitet schnell u. genau. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 25. 56—58. Juli 1948.) GRIMME. 7938

Procter & Gamble Co., Cincinnati, übert. von: Eddy W. Eckey, Wyoming, Ohio, V. St. A., *Umwandlung von Triglyceriden zwecks Gewinnung eßbarer Fette*. Triglyceridmischungen aus Fettsäuren mit unterschiedlicher Molekülstruktur, deren Glyceride verschied. Löslichkeit im Glyceridsyst. haben, z. B. eine Glyceridmischung aus 5—20% überwiegend gesätt. Fettsäuren mit mindestens 16 C-Atomen u. 95—80% ungesätt. Fettsäuren, werden mit einem bei niedrigen Temp. sinkenden Umesterungskatalysator bei solchen Temp. unter 140° F, vorzugsweise bei 50—80° F, behandelt, bei denen die untere Grenze durch die Temp. dargestellt wird, wo ein Teil der Glyceride fl. bleibt u. die obere Grenze durch die Temp., wo eine Kristallisation der hochschmelzenden durch die Umesterung gebildeten Glyceride in den fl. Glyceriden stattfindet, wobei diese Temp. bei der fortschreitenden Kristallisation eingehalten wird, worauf der Katalysator unwirksam gemacht u. die Glyceridmischung in eßbare Fette übergeführt wird. So werden z. B. 100 (Teile) eines gereinigten, filtrierten u. getrockneten *Baumwollsamensöl* (I) mit der JZ. 109,3 u. dem Trübungspunkt 27,5° F auf 120° F gekühlt u. unter Ausschluß von Luft 30 Min. mit 0,2 NaOCH₃ in Form einer 10%ig. Suspension in Xylol behandelt. Die Mischung wird auf 50° F abgekühlt, bis sich die festen Fette abzuschneiden beginnen, worauf sie 3 Tage bei 70° F gehalten wird. Hierauf wird die Mischung zwecks Inaktivierung des Katalysators mit 20%ig. HCl behandelt u. mit W. gewaschen. Das erhaltene Prod. hat eine JZ. 109,5 u. einen Trübungspunkt 88,2° F. Es wird mit NaOH-Lsg. raffiniert u. mit Bleicherde behandelt. Zur Best. der Änderung des Geh. an gesätt. Triglyceriden wird das Prod. in der 10fachen Menge PAe. gelöst, auf 40° F abgekühlt u. 24 Std. stehen gelassen. Hierbei werden 13% fester Triglyceride mit der JZ. 4,5 abgeschieden, während z. B. unbehandeltes I unter gleichen Bedingungen keine Abscheidung zeigt. Das fertige Prod. wird in üblicher Weise in eine plast. Buttermasse übergeführt. (A. P. 2 442 532 vom 13/11. 1948, ausg. 1/6. 1948.) R. RICHTER. 7901

Technochemie Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Vorrichtung zur Behandlung von Fetten und schäumenden Flüssigkeiten*, wie zum nassen oder trockenen Ausschmelzen von Talg aus Grieben, gegebenenfalls im Vakuum, zum Geruchlosmachen u. Entsäuern von Fetten, zum Eindampfen von Fleischbrühen u. a. stark schäumenden Flüssigkeiten. — 1 Zeichnung. (Schwz. P. 249 110 vom 28/11. 1945, ausg. 16/3. 1948.) B. SCHMIDT. 7897

Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio, übert. von: Andrew Doyle Abbott, Fairfax, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Margarineöl*. Triglyceride mit überwiegend ungesätt. Fettsäuren der JZ. 105—140 u. der VZ. 185—200 werden mit einem bei niedrigen Temp. wirkenden Umesterungskatalysator bei Ggw. von Kristallen aus überwiegend digesätt.-monoungesätt. Glyceriden bei solchen Temp. unterhalb 100° F umgestert, bei denen die untere Grenze durch die Temp. dargestellt wird, bei der ein Teil der Glyceride fl. bleibt, u. die obere Grenze durch die Temp., bei der eine Kristallisation der durch die Umesterung gebildeten digesätt.-monoungesätt. Glyceride in den fl. Glyceriden stattfindet, wobei diese Temp. bis zur Bldg. wesentlicher Mengen an mittelschmelzenden digesätt.-monoungesätt. Glyceriden aufrechterhalten wird, worauf der Katalysator unwirksam gemacht u. die erhaltene Triglyceridmischung, vorzugsweise die daraus durch fraktionierte Kristallisation erhaltene mittelschmelzende Fraktion, bis zum Trübungspunkt 18—27°, bes. 22—23°, hydriert wird. — So wird z. B. raffiniertes u. filtriertes *Baumwollsamensöl* (I) (VZ. 195, JZ. 110 u. Trübungspunkt — 3°) bis zur Kristallisationsbildg. abgekühlt u. mit 0,2% NaOCH₃ in Form einer 10%ig. Suspension in Xylol versetzt u. auf 40° F abgekühlt; die Rk. ist nach 5 Tagen beendet. Zwecks Zerstörung des Katalysators wird die Reaktionsmischung mit Eisessig (an Stelle von Eisessig kann auch HCl, H₃PO₄ oder CO₂ verwendet werden) behandelt, mit W. gewaschen, raffiniert u. filtriert. Zur Analyse wird das erhaltene Prod. durch fraktionierte Kristallisation in eine hoch-, eine mittel- u. eine niedrigschmelzende Fraktion zerlegt. Hierzu werden 100 g der Triglyceride in 400 ccm eines Lösungsm., bestehend aus 93 (Volumenteilen) Aceton u. 7 A., vermischt u. 18 Std. bei 70° F stehengelassen. Die ausgeschiedenen hochschmelzenden

Triglyceride werden abfiltriert u. mit 100 ccm des Lösungsm. von 70° F gewaschen. Das Filtrat u. die Waschl. werden vereinigt u. 18 Std. bei 32° F stehengelassen. Hierbei scheiden sich die mittelschmelzenden Triglyceride aus, die abfiltriert u. mit 100 ccm des Lösungsm. von 32° F gewaschen werden. Durch die Umesterung ist der Trübungspunkt von -3° auf 11,5° u. der F. von 12,8° auf 30,7° gestiegen. Bei der fraktionierten Kristallisation des Ausgangsöles bei 32° F werden 3,8% Triglyceride mit F. 26,0° erhalten, während dieselbe Fraktion aus dem umgeesterten Prod. 22,8% mit F. 43,0 enthält. — Das erhaltene umgesterierte Prod. wird bei n. Druck u. 165° in Ggw. von 0,05% eines in Öl suspendierten Ni-Cu-Katalysators bis zum Trübungspunkt ca. 22,3° hydriert. Das Hydrierungsprod. wird filtriert, desodorisiert u. gebleicht. Es hat n_D²⁰ 46,7; F. 40,4 u. JZ. 68,3. — Zur Herst. von *Margarine* werden 1000 (Teile) davon mit 5 völlig hydriertem, mit Glycerin umgesetztem I, 14% Sojabohnenphosphatid u. 150 Buttermilch vermischt u. emulgiert. Die Emulsion wird auf 50° F abgekühlt u. in üblicher Weise verarbeitet. (A. P. 2 442 538 vom 22/1. 1947, ausg. 1/6. 1948.) R. RICHTER. 7901

XVIII a. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

E. L. Hill, *Zellstoff und Papier*. Übersicht über das Gesamtgebiet. Es werden besprochen: die Rohstoffe für die Zellstoffherst., der Aufschluß von Holz u. Stroh nach dem sauren u. dem neutralen Sulfitverf., sowie nach dem Sulfatverf., die Bleiche u. die Ablaugungsverwertung. Bei der Papierherst. schildert Vf. den Mahlvorgang, die Leimung, das Färben u. Beschweren, die Arbeit der Papiermaschine u. die Schleimbekämpfung. Weiter behandelt er die Herst. von Papieren mit hoher Naßfestigkeit u. die Prüfung u. Analyse von Zellstoff u. Papier. — 109 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 322—37. 1948.) FRIEDEMANN. 7954

H. L. Bredée, *Kunststoffe auf Cellulosegrundlage*. Vortrag. Es werden behandelt: das Verhältnis der Kunststoffherzeugung aus Cellulose (I) zur Erzeugung anderer Kunststoffe, die chem. u. physikal. Eigg. des Rohstoffes I, die physikal.-chem. Beschaffenheit der prakt. verwendeten I-Derivv., die Eigg. der I-Derivv. als Folge ihrer physikal.-chem. Beschaffenheit, die Herst. techn. verwendbarer I-Derivv. u. ihre Verarbeitung zu Kunststoffen. (Chem. Weekbl. 44. 15—23. 10/1. 1948. Breda, N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie.) WESLY. 7970

Ss. N. Iwanow, *Zur Frage der Festigkeit von Papier*. Vf. behandelt die Fragen über die Festigkeit der Faser u. des daraus hergestellten Papiers; meistens wird die Festigkeit der Faser nicht voll ausgenutzt. Vf. zeigt die Wege auf, die notwendig sind, um die Festigkeit der Faser voll auszuwerten. (Вумажная Промышленность [Papier-Ind. 23. Nr. 6. 6—13. Nov./Dez. 1948.] ЕСКЕ. 7984

I. N. Kulbin, *Baktericides Papier*. Papier wird mit AgNO₃-Lsg. oder anderen Ag-Salzlsgg. behandelt. Durch den Einfl. von organ. Stoffen werden diese Salze zu Ag red., wodurch Bakterienwuchs verhindert wird. Derart präparierte Papiere eignen sich als Unterdecke zur Konservierung von Marmelade, Butter usw. (Вумажная Промышленность [Papier-Ind. 23. Nr. 6. 40. Nov./Dez. 1948.] ЕСКЕ. 7986

Anton W. Rick, *Fragen der Dachpappenfertigung*. Diskussion über die Möglichkeiten einer Verbesserung der Dachpappenherstellung. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2. 102 bis 104. Juli 1948. Bad Godesberg.) FIEDLER. 7992

État Français (Erfinder: Pierre René Léo Espil), Frankreich (Seine), *Verbesserungen bei der Hydrolyse von Cellulose, Celluloseprodukten und stärkemehlartigen Stoffen*. Die bei der Hydrolyse des Cellulosemoleküls sowie stärkemehlartigen Substanzen mit anorgan. oder organ. Säuren oder Salzen als Katalysator übliche hohe Temp. (100°) kann gesenkt werden, wenn man dem Katalysator „Aktivatoren“ in Form von anorgan. oder organ. Säuren oder Salzen, z. B. Oxalsäure, H₃PO₄, Arylsulfonsäuren, Fe-Sulfate, Mn- oder Cu-Salze für sich oder miteinander gemischt, zusetzt. Die niedrige Temp. verhindert einen zu weit gehenden Abbau des Kettenmoleküls u. steigert die Ausbeute an gärfähigem Zucker. (F. P. 930 395 vom 9/7. 1946, ausg. 23/1. 1948.) SCHMAUSER. 7969

Henkels Persilwerke Akt.-Ges., Pratteln, Schweiz, *Umwandlung der Alkalisalze von Säuregruppen enthaltenden Cellulosederivaten (I) in Salze mit anderen salzbildenden, bas. Komponenten (NH₃, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Lauryl-, Äthanolamin, Guanidin, Dicyandiamidin, Anilin, Pyridin, Cyclohexylamin, Morpholin, Melamin)*. Die Behandlung der Alkalisalze mit Säuren u. die Rk. der freien Säuregruppen der I mit den bas. Mitteln erfolgt in Ggw. organ. Lösungsmittel, bes. mit W. mischbaren (Methanol, A., Aceton); *celluloseglykolsaures Ammonium* besitzt die faserige Struktur des Ausgangsmaterials u. ist nach dem Trocknen in W. immer noch gut löslich. (Schwz. P. 253 708 vom 21/8. 1946, ausg. 16/11. 1948.) KRAUSS. 7971

S. A. Cartiere Giacomo Posso, Turin, Italien, *Leekorationspapier*. Papier mit einem Gewicht von höchstens 200 g/qm wird durch Pressen, Knittern, Falzen usw. gemustert, dann in eine 50° warme Lsg. von 60–70 kg tier. Leim u. 20 kg Glycerin in 200 Liter W. eingetaucht u. leicht abgepreßt, so daß das Reliefmuster erhalten bleibt. Dann wird bei 20° getrocknet u. der Leim durch Behandlung mit Formaldehyd oder Bichromat gehärtet. (Schwz. P. 254 248 vom 7/9. 1946, ausg. 16/12. 1948.) KALIX. 7987

Weyerhäuser Timber Co., Longview, Wash., übert. von: Herman W. Anway, Cloquet, Minn., V. St. A., *Gewinnung von korkartigen Stoffen aus Baumrinde*. Dazu wird die versch. Zerreibbarkeit der in der Rinde enthaltenen Bestandteile ausgenutzt, die aus Siebröhren, porösen Körpern, Bast- oder Steinzellen bestehen. Der verschied. Pulverzustand ermöglicht durch selektive Siebung eine Trennung der Bestandteile. Zur Gewinnung von korkartigen Stoffen, Fasern u. Borkenstaub wird die Rohborke, die 30 bis 80% W. enthält, gewaschen, zerhackt u. gesiebt, um die Verunreinigungen zu entfernen. Die Borke wird hierauf zerkleinert, auf 15–25% W. getrocknet u. auf dem 48-Maschensieb abgeseibt. Der Siebrückstand wird zerkleinert, während der Siebdurchfall (Borkstaub) zu Mikrostaub verarbeitet wird. Diesen Prozeß wiederholt man, um schließlich den Siebrückstand mit dem 14-Maschensieb zu zerlegen. Der Rückstand des 14-Maschensiebes ist das korkartige Produkt. Der Siebdurchfall wird auf dem 28-Maschensieb aufgegeben. Der hier verbleibende Rückstand ist ebenfalls ein Korkprod., während der Siebdurchfall aus Bastfasern oder „Steinzellen“ besteht. (A. P. 2 437 672 vom 27/9. 1944, ausg. 16/3. 1948.) W. HAUSWALD. 7999

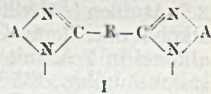
VIIIb. Textilfasern.

Alberto Barella, *Die chemische Struktur der Textilfasern*. Übersichtsbericht. (Afinidad [3] 25. 297–306. Jan./Febr. 1948.) MESECH. 8040

—, *Beitrag zum Studium der Naßcarbonisation von Wollvliesen*. Übersicht über das Carbonisieren von Wollvliesen, wobei im einzelnen die Art der Einw. der H_2SO_4 , das Auswaschen u. Nachbehandeln der Wolle u. die Unterschiede in der Bearbeitung verschied. Provenienzen besprochen werden. Weiterhin wird auf das Carbonisieren nichtentfetteter Wolle u. die Anwendung von $AlCl_3$ u. $MgCl_2$ beim Carbonisieren eingegangen. Schließlich werden die Anforderungen an die Carbonisierungsapp. erörtert. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt [Tiba] 25. 5–21. Juli 1948.) O. ENGEL. 8060

David Traill, *Die Proteinfasern*. (Vgl. C. 1950. II. 1529.) Übersicht (an Hand der Literatur) über die Proteinfasern: Wolle, Naturseide, Nylon u. die regenerierten Proteinfasern. Als Abschluß folgt eine allg. Betrachtung über die physikal. Eigg. der Proteinfasern. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 295–302. 1948.) FRIEDEMANN. 8080

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Optisches Bleichmittel*, gek. durch einen Geh. an einem Waschmittel u. einer Verb. mit der Gruppierung I, in der A einen arom. Kern, in welchem 2 vicinale C-Atome mit den beiden Imidazol-N-Atomen verknüpft sind, u. R einen arom. Rest bedeutet, der mindestens 2 Doppelbindungen enthält, die mit den $>C=N-$ Doppelbindungen der Imidazolringe eine ununterbrochene Reihe konjugierter Doppelbindungen bilden. Z. B. gibt man zu 100 (kg) geschmolzener Seifenmasse (60% Fettsäure) 0,5 1.4-Di-(benzimidazolyl-2)-benzol oder dessen Alkaliverbindung. (Schwz. P. 253 876 vom 29/9. 1944, ausg. 1/12. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 246 967.) KRAUSS. 8027



Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Amidderivate*. Man setzt das aus Kokosfettsäureamid u. Formaldehyd erhaltene Kokosfettsäure-N-methylolamid mit Triäthanolamin z. B. bei 100–140°, zweckmäßig unter Zusatz von Eisessig um. Das *Amidacetat* ist eine salbenartige M., die sich in warmem W. schäumend löst; oder man setzt 1 (Mol.) Ölsäureamid mit 1 Formaldehyd u. 1 Triäthanolamintri-(oxyäthyläther) um u. erhält eine dickfl. M., die sich bei Raumtemp. in W. klar löst. Verwendung als *Textilhilfsmittel*, bes. *Weichmachungsmittel* für Viscosekunstseide. (Schwz. PP. 247 918 u. 247 919 vom 17/2. 1944 bzw. 22/4. 1943, beide ausg. 3/1. 1948. Zusätze zu Schwz. P. 237 621.) KRAUSS. 8029

Heberlein & Co. Akt.-Ges., Wattwil, Schweiz, *Halbbares Produkt zum Transparenzieren von Textilien*, bestehend aus verätherten Aminoharzen in 20–70%ig. hochdispenser Verteilung. Beispiel: 700 (g) Harnstoffformaldehydbutylätherharzlg. (erhalten aus 454 n.-Butanol, 300 Paraformaldehyd, 6 Hexamethylentetramin, 240 Harnstoff, 0,6 Ameisensäure durch Erhitzen, bis 2 Mol. x. Reaktionswasser abdest. sind), 20 Diäthylphthalat, 10 Nitrocellulose (mittlerer Viscosität u. 35% A. enthaltend) u. 270 Äthylacetat. Ferner sind geeignet: Melaminformaldehydbutylätherharz. Weitere Beispiele. (Schwz. P. 249 341 vom 26/10. 1942, ausg. 1/4. 1948.) KRAUSS. 8033

Joseph Bancroft & Sons Co., Wilmington, Del., übert. von: William Ralph Macintyre, V. St. A., *Knitterfeste Textilien* erhält man durch Imprägnieren mit einer wss. Lsg., die 3–20% Harzbildner aus 80–20 (Teilen) Methylolmelamin (I) u. 20–80 methyliertem I enthält. Man imprägniert das Gut mit bis 100% Lsg., trocknet u. kondensiert das Harz durch Erhitzen während 5–15 Min. auf 116–127°. (E. P. 662 683 vom 19/5. 1949, ausg. 4/5. 1949. A. Prior. 3/6. 1948.) MÖLLERING. 8033

Allen F. Peters, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Wäschestärke*. Man mischt 100–119,8 g *Trockenstärke* mit 150 g kaltem W., gibt diese Mischung unter gutem Rühren in 650 g sd. W., das gegebenenfalls 2,5–5 g Konservierungsmittel, wie benzoesaures Na, Chlorthymol oder Formaldehyd enthält, erhitzt das Gemisch 15 Min. auf 100–105°, versetzt es mit ca. 5 g geschmolzener *Stearinsäure* u. 6–10 ccm *Triäthanolamin*, die in 30 ccm heißem W. dispergiert sind, läßt abkühlen, gibt gegebenenfalls 10 ccm *Pineöl* zu u. füllt mit W. auf 1 Liter auf. Die entstehenden wss. homogenen Dispersionen stellen in dieser Form Handelsware dar, sind in verschlossenen Gefäßen lange Zeit haltbar u. können durch Zusatz von W. ohne Änderung des Dispersitätsgrades auf jeden gewünschten Stärkegrad gebracht werden. Hiermit gestärkte Wäschestücke kratzen nicht auf der Haut, sind weniger rauh u. zeigen einen höheren Glanz als die mit anderen Präpp. gestärkte Wäsche. (A. P. 2 435 901 vom 25/8. 1945, ausg. 10/2. 1948.) STARGARD. 8033

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Kondensationsprodukt*. Man setzt N,N'-Di-(chlor-methyl)-N,N'-distearoylemethylendiamin (I) mit Glykolsäure, bes. in der Wärme bei 70–100°, vorteilhaft in Ggw. von Lösungsmitteln (Eisessig, Aceton, Dioxan) um. Das *Na-Salz* des Kondensationsprod. ist ein schwach gelbgefärbtes, in W. schäumend lösl. Pulver. Die wss. Lsgg. werden durch Säuren in der Wärme zers., weshalb das Prod. als *Textilhilfsmittel*, zum waschechten *Wasserabstoßendmachen* verwendet wird. I erhält man durch Rk. von Stearinsäureamid mit α,α' -Dichlordimethyläther in der Wärme. (Schwz. P. 248 208 vom 19/7. 1943, ausg. 16/1. 1948.) KRAUSS. 8037

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Harnstoffderivate*. Das in Ggw. einer Säure erhaltene Umsetzungsprod. von 1 (Mol) CH_2O mit 2 des Kondensationsprod. aus 1 Stearinsäure-N-methylolamid u. 1 Harnstoff (nach Schwz. P. 210 976; C. 1941. I. 3170) wird mit Chloromethylierungsmitteln (Formaldehyd + HCl, α,α' -Dichlordimethyläther) in ein N-Chlormethylderiv. mit 4 CH_2Cl -Gruppen übergeführt u. anschließend mit Triäthylamin, Glykolsäure, Thioharnstoff oder Pyridin umgesetzt. Die erhaltenen Prodd. bilden im wesentlichen eine in W. klar lösl. weiche M., die als *Textilhilfsmittel*, bes. als *Hydrophobierungsmittel*, verwendet werden. (Schwz. PP. 253 634- 253 635- 253 636- 253 638 u. 253 639, sämtlich vom 18/4. 1945, ausg. 16/11. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 246 667.**) KRAUSS. 8037

American Cyanamid Co., New York, V. St. A., *Beständiges Textilhilfsmittel*, bes. als Appreturmittel geeignet, bestehend aus einem alkylierten Methylolmelamin (I), dessen Alkylgruppen höchstens 4 C-Atome enthalten [hergestellt durch Rk. von 1–6 (Mol) CH_2O mit 1 Melamin u. anschließend mit 1–6 CH_2OH], u. einem aliphat. A. mit mindestens 8 C-Atomen (Äthylhexanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Oktadecanol, Laurylalkohol oder deren Gemische) in dispergiertem Zustand; z. B. mischt man 3 (Teile) Cetylalkohol in 7 A. mit 25 bis zu 80% methyliertem I, 20 einer 5%ig. Isopropyl-naphthalin-sulfonsäurelsg., 135 W. u. 10 einer 10%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung. Verwendung zum *Wasserabstoßendmachen*. (Schwz. P. 253 938 vom 11/6. 1945, ausg. 1/12. 1948. A. Prior. 7/2. 1942.) KRAUSS. 8037

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Hydrophobierungsmittel*. Man kondensiert Guanylharnstoff (I) mit Chlorkohlensäureoctadecylester (II) u. behandelt den entstandenen *Guanidindicarbonsäureamidooctadecylester* (III) in saurem Mittel mit überschüssigem CH_2O bis zur Bldg. eines wasserlösl. Produkts. So erhält man durch Vermischen von 21 Teilen I in 2000 Volumenteilen Aceton mit 33 II u. Aus-

$$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{II}}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{III}}{\text{CO}}-\text{NH}_2$$
kristallisierenlassen III als weißes krist. Pulver vom F. 128°. Kocht man 20 III mit 20 Volumenteilen
85%ig. Ameisensäure u. 200 Vol. Teilen 27,8%ig. CH_2O -Lsg. bzw. der entsprechenden Menge Paraformaldehyd kurz auf, so erhält man ein weißes Pulver, das unter Zusatz von Säuren in W. viscosc, opale Lsgg. liefert. (Schwz. P. 248 681 vom 5/12. 1944, ausg. 16/2. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 244 021.**) STARGARD. 8037

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Hydrophobierungsmittel*. Man kondensiert Biguanid (I) mit einer den Heptadecylcarbaminsäurerest einführenden Verb.. z. B. Heptadecylisocyanat (II) oder Heptadecylcarbaminsäurechlorid (III), u. behandelt das entstandene *Biguanidcarbonsäureheptadecylamid* (V) in saurem Mittel mit einem Überschuß von CH_2O bis zur Bldg. eines wasserlösl. Produkts. So entsteht durch Vermischen einer Lsg. von 10 (Teilen) I in 40 Volumenteilen Aceton (IV) mit einer Lsg. von 28 II in 100 Volumenteilen IV u. kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad V als in Säuren lösl. weißes Pulver, das auch durch Rk. von III mit I oder von I mit Stearinsäure-N-chloramid in Ggw. von

NaOH erhalten werden kann. Durch kurzes Aufkochen einer Mischung von 20 Teilen V, 20 Volumenteilen 85%ig. Ameisensäure in 200 Volumenteilen

27,8%ig. CH_2O -Lsg. bzw. der entsprechenden Menge Paraformaldehyd erhält man ein weißes Pulver, das unter Zusatz von Säuren in W. viscosa, opale Lsgg. liefert. (Schwz. P. 248 682 vom 5/12. 1944, ausg. 16/2. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 244 021.) STARGARD. 8037

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von insekticiden künstlichen faser- oder flächenförmigen Gebilden. Den zur Herst. von faser- oder flächenförmigen Gebilden bestimmten Massen, z. B. Spinnlsgg. für Kupferseide, für Viscose u. Acetatseide, Lsgg. von Celluloseäthern oder von Casein, werden insekticide Wirksubstanzen der allg.

Formel I, worin R_1 u. R_2 arom., keine salzbildenden Substituenten tragende Reste u. X Halogen vom At.-Gew. 35—80 bedeuten, einverleibt, worauf die Massen zu faser- oder flächenförmigen Gebilden verarbeitet werden. Als insekticide Wirksubstanz ist 2.2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1.1.1-trichloräthan u. dgl. bes. geeignet. Sie wird vor dem Einbringen in die M. in Ggw. eines Netzmittels oder Lösungsvermittlers, wie Türkischrotöl, in der Kolloidmühle auf eine von den Spinddüsen abhängige Korngröße feinvermahlen oder emulgiert. Ein Geh. von 0,5—1% des Fasergewichtes ist bes. günstig. Man erreicht eine dauerhafte Schutzwrkg. gegen Ektoparasiten, die durch den üblichen Waschprozeß nicht verloren geht. Die hergestellten Gebilde eignen sich auch zur Verwendung als fraßsicheres Isoliermaterial für elektr. App. u. Leitungen in trop. Gegenden. Die die Trihalogenmethylgruppe enthaltenden Verb. werden bei der Herst. der Gebilde nicht zerstört, verändert u. unwirksam. (Schwz. P. 250 287 vom 19/6. 1945, ausg. 1/6. 1948.) KARST. 8037

United Merchants & Manufacturers, Inc., Wilmington, Del., übert. von: Paul L. Miller und Fred T. Miller, Clearwater, S. C., V. St. A., Trocknen von Textilien. Nach dem üblichen Waschen, Bleichen, Appretieren oder Färben wird die Gewebbahn kontinuierlich in 1. Stufe intensiv u. kurzfristig durch Wärmestrahlung unvollständig getrocknet u. durchläuft dann in 2. Stufe zur völligen Trocknung auf langem Weg einen z. B. durch die in der 1. Stufe entstandenen Verbrennungsgase u. Wasserdämpfe geheizten Raum. — 6 Zeichnungen. (A. P. 2 456 301 vom 14/9. 1943, ausg. 14/12. 1948.) B. SCHMIDT. 8039

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

O. W. Rees, W. F. Wagner und W. G. Tilbury, Die chemischen Eigenschaften von Streifeneinschlüssen in Kohle. Vff. stellen die Analysen von 4 hochbituminösen Schichten der Illinois-Kohle u. den darin eingeschlossenen Bändern (Vitrain, Clarain, Durain u. Fusain) gegenüber. Bestimmt wurden Feuchtigkeit, Aschgeh., flüchtige Bestandteile, gebundener C, Gesamt-S, Heizwert, Blähungsgrad u. Reaktionsindices (gegen HNO_3). Bemerkenswert ist die zum Teil erhebliche Abweichung der Fusain-Zus. gegenüber der der anderen Einschlüsse u. der Gesamtkohle. — 2 Zahlentafeln u. 6 Kurvenbilder. (State Illinois Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. Nr. 132. 5—13. 1948. Ind. Eng. Chem. 39. 1516—20. Nov. 1947.) ECKSTEIN. 8126

Charles H. Prien, Die thermische Zersetzung der Kohle und Schiefer. Ausführliche Zusammenstellung aller wichtigeren Veröffentlichungen seit 1939, die folgende Gebiete behandeln: Allgemeines über die therm. Zers. der Kohlen u. Ölschiefer; physikal.-chem. (reaktionskinet. u. thermochem.) Unters.; das Rohmaterial für Verkokungsprozesse; Hoch- u. Tieftemperatur-Verkokung; Ofenführung; therm. Extraktion; Gewinnung der Neben- u. Endprodukte; Eigg. der Kokssorten; Analysenverfahren. — 3 Abb., 316 Schrifttumsnachweise. (Ind. Engng. Chem. 40. 1649—59. Sept. 1948. Boulder, Colo., Univ. of Colorado.) ECKSTEIN. 8142

P. Struck, Die Untertage-Gasgewinnung. Die Untertage-Gasgewinnung kommt für Kohlen minderer Qualität in Frage, deren bergmänn. Abbau nicht lohnt, z. B. für sehr tiefe, wesentlich unter 1000 m liegende Vorkk. mit sehr aschereichen Kohlen. Der bei der unterird. Gasgewinnung ablaufende Prozeß kann sowohl in einer Verschiebung als auch in einer Entgasung oder Vergasung bestehen. Gewöhnlich werden diese Vorgänge nebeneinander bestehen. Bei den bekanntgewordenen sowjetruss. Verff. werden zur Regelung der Verbrennung reine Luft, mit O_2 angereicherte Luft u. H_2 entweder einzeln oder gemeinsam dem Kohlenflöz zugeführt. Man unterscheidet: 1. das Schicht- oder Speicherverf., auch Verbrennungskammer-Verf. genannt; 2. das Strömungsverf., auch als Bohrloch-, Sicker-, Neigungsflöz- oder Spaltgaserzeuger-Verf. bezeichnet; 3. das Regenerativverf. u. 4. das Filtrier- oder Radialverf., auf die näher eingegangen wird. Besondere Ergebnisse brachten amerikan. Verss. bei Geogas (Alabama), die eingehend beschrieben werden. Belg. Verss. sollen die Grundlagen für die beabsichtigte weitere Ausnutzung verlassener Abbaustellen schaffen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 90. [N. F.] 209—12. Juli 1948. Karlsruhe.) WÜRZ. 8148

Peter W. Sherwood, *Acetylen aus Erdgasen*. Die Herst. von C₂H₂ hat wegen des steigenden Bedarfs für chem. Synthesen an Bedeutung gewonnen. Vf. gibt eine Übersicht über das Lichtbogenverf. von HÜLS, die pyrolyt. Versuchsverf. der TENNESSEE-EASTMAN CORP. u. der RUIRCHEMIE, sowie das Oppauer Verf. mit partieller Oxydation durch O₂. In allen Fällen dient CH₄ aus Erdgas oder Hydrierrestgas als Ausgangsmaterial, nach Erhitzung auf 1400—1600° wird das Gleichgewicht durch eingesprühtes W. eingefroren u. C₂H₂ aus dem Endgas isoliert oder angereichert. Eine Vergleichsrechnung der Herstellungskosten nach den drei Verf. unter amerikan. Verhältnissen wird gegeben. (Petroleum Refiner 27. Nr. 11, 93—97. Nov. 1948, Pittsburgh, Pa., Koppers Co.) SCHMELING. 8162

Otto Kruber und Ludwig Rappen, *Zur Kenntnis der Basen des Steinkohlenteer-Schweröls*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1943. I. 2749.) In der um 270° sd. Fraktion der rohen Chinolinbasen machen 2,4-Dimethylchinolin u. 2-Phenylpyridin den bedeutendsten Anteil aus, 2,3-Dimethyl- u. 6,8-Dimethylchinolin kommen in geringerer Menge vor, 2,4,8-Trimethyl- sowie 2,6,8-Trimethylchinolin können aus dem Nachlauf der letzteren isoliert werden. 2,4,6-Trimethylchinolin stellt den Hauptbestandteil höher sd. Anteile des Schweröls dar. Außer den früher nachgewiesenen Naphthylaminen (KRUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 66. [1933.] 1653) u. zahlreichen noch zu identifizierenden Homologen des Chinolins u. Isochinolins findet man im Schweröl auch tert. Basen wie das bisher unbekannte 4-Azafluoren. o,o'-Diphenol konnte unter den die rohen Basen begleitenden Phenolen erstmalig nachgewiesen werden. Aus einem Gemisch hochschm., in Säuren u. Laugen leicht lösl. Basenbegleitstoffe, das bei der Zinkstaubdest. selbst wieder ein Basengemisch liefert, ist als reine Substanz 7-Methylcarbostyryl isoliert u. nach Oxydation mit CrO₃, wobei es ein o-Chinon ergibt, durch KOH-Schmelze in p-Toluylsäure übergeführt worden.

Versuche: Zur Trennung wurden die rohen, um 270° sd. Basen mit 2—3% techn. KOH kurze Zeit bei 140° verrührt u. nach Abtrennung des in KOH Löslichen fraktioniert. 2,4-Dimethylchinolin, C₁₁H₁₁N, Kp.₇₆₈ 265°; Fraktion 266—269° wird aus 96%ig. A. mit konz. H₂SO₄ unterhalb 40° (Eiskühlung) gefällt, das abgeschiedene Sulfat (Prismen vom F. 243°, unkorrr.) wird aus 80—90%ig. A., umkristallisiert u. nach Zerlegen mit NaOH dest.; schwach chinolinartig riechendes Öl. Pikrat, hellgelbe Nadeln, F. 194°. Chloroplatinat, rötlichgelbe Nadeln, F. 238°. Jodmethylat, F. 241°. — 2-Phenylpyridin, C₁₁H₉N, Kp.₇₆₀ 269—270°, durch Abscheiden des Zinkchlorid-Doppelsalzes (glänzende Prismen, F. 195°) aus der heißen Lsg. der Fraktion 266—269° in HCl, Umkrist., Zerlegen u. Dest.; Öl. Pikrat, F. 177°. Chloroplatinat, F. 203°. — 2,3-Dimethylchinolin, C₁₁H₁₁N, F. 72°, Kp.₇₆₀ 266°, aus der bei 264—266° sd. Fraktion durch Abscheidung als ZnCl₂-Doppelsatz (F. 265°), Zerlegen u. Umkrist. aus Bzn.; Prismen von chinolinartigem Geruch. Pikrat, F. 232°; Chloroplatinat, F. 279°. — 3,8-Dimethylchinolin, C₁₁H₁₁N, Kp. 270,5°, aus der bei 268—272° sd. Fraktion über das ZnCl₂-Doppelsatz, Reinigung über das Sulfat u. Pikrat (F. 231°), das aus Aceton u. Dioxan umkrist. wurde; blaßgelbes, nach Chinolin riechendes Öl. — 2,4,8-Trimethylchinolin, C₁₂H₁₃N, F. 41°, Kp.₇₆₀ 272°, durch Extraktion der bei 271—275° sd. Fraktion mit 10- u. 2%ig. HCl, Reinigung über das Hydrochlorid (F. 241°) u. das ZnCl₂-Doppelsatz (F. 272°); Umkrist. der Base aus Benzin. Chloroplatinat, F. 273°. Jodmethylat, F. 229°. — 2,6,8-Trimethylchinolin, C₁₂H₁₃N, F. 46°, Kp.₇₆₀ 273°, durch stufenweises Ausziehen des aus den Mutterlaugen der vorst. Verb. zurückgewonnenen Basengemischs mit verd. HCl u. Reinigung über das Hydrochlorid (F. 218°) u. das Pikrat (F. 189°); aus Bzn. Prismen. Chloroplatinat, F. 204°. — 2,4,6-Trimethylchinolin, C₁₂H₁₃N, F. 50—51°, Kp.₇₅₈ 287°, aus der bei 285—290° sd. Fraktion nach Abtrennen von α-Naphthylamin als Hydrochlorid u. Diazotieren zum Entfernen prim. Basen, Fraktionieren der wieder ausgefallenen Basen u. stufenweiser Extraktion mit 10- u. 2%ig. HCl, Fälln als Chlorid, Zerlegen mit NaOH u. Dest.; blumig, schwach pfefferminzartig riechende Kristalle. — 4-Azafluoren, C₁₂H₉N, F. 93°, Kp.₇₆₀ 306°, durch Behandeln der bei 300—310° sd. Fraktion mit NaNO₂ in HCl-Lsg., Dest. u. Umkrist. der aus der mittleren Fraktion abgeschiedenen Kristalle aus Bzn. + Bzl.; Prismen von kräftigem, etwas brenzligem Geruch. Pikrat, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 215°. Chloroplatinat, (C₁₂H₉N · HCl)₂ · PtCl₄ + 2 H₂O, hellgelbliche Kriställchen, F. 233°. — 4-Azafluorenon, C₁₂H₇ON, F. 139—140°, durch Oxydation der vorst. Verb. mit Bichromat in Eisessig unter Erwärmen; aus A. blaßgelbe, mit Wasserdampf flüchtige Blättchen. Pikrat, C₁₈H₁₀O₈N₄, in A. sehr schwer lösl. Kriställchen, F. 197°. Semicarbazon, C₁₃H₁₀ON₄, aus A. Nadeln, F. 258° (Zers.). 7-Methylcarbostyryl, C₁₀H₇ON, F. 193°, Kp.₇₅₅ 380°, aus der höchstd. Fraktion der phenol. Begleiter der Basen; aus Bzn. + Bzl. Blättchen; lieferte mit CrO₃ in Eisessig das 3,4-o-Chinon C₁₀H₇O₃N, F. 250°, aus verd. Dioxan hellgelbe Nadelchen, das mit o-Phenylendiamin-HCl das Azin C₁₆H₁₁ON₂, F. 302°, aus Xylol hellgelbe Nadelchen, ergab. (Chem. Ber. 81. 483—88. Dez. 1948. Duisburg-Meiderich, Ges. für Teerverwertung m. b. H.)

E. J. Dunstan, *Moderne Entwicklung der Erdölraffination*. Vortrag. — Entw. der Erdölproduktion u. der Bohrarbeiten in den USA von 1920–1945. Grundbegriffe der Erdölchemie, Raffinationsprozesse, des Crackens, Reformierens u. der Säure- u. -EDELLEANU-Raffination; aus Erdöl gewonnene Chemikalien. (Trans. Manchester Assoc. Engr. 1947 bis 1948. 213–44.) ROTTER. S194

Halvard Liander, *Aktuelles über Transformatoröl*. In Schweden wurden neue Normen für Transformatoröle herausgegeben, die gegen die früheren teilweise erheblich abweichen. Bei 20° ist jetzt nur noch eine Viscosität von 20 Centistokes u. eine Kältebeständigkeit von –40° notwendig, Flammpunkt jetzt mindestens 130°, früher 140°. Höchster zulässiger S-Geh. 0,2%. In Verb. hiermit werden die Bemühungen, diese Bedingungen auch mit einheim. Ersatzölen aus Schieferölen zu erzielen, diskutiert. Neben diesen Eigg. ist bes. die Oxydationsbeständigkeit wichtig. Diese wird in Schweden nach der Meth. von ANDERSON-ASEA bestimmt, die brauchbare Werte ergibt, aber jeweils 100 Std. Prüfzeit erfordert. Für nicht inhibierte Öle kann die Prüfzeit durch Erhöhung des Oxydationskatalysators ohne Veränderung des Oxydationsverlaufes abgekürzt werden. Elektr. Meßzahlen statt der SZ. bieten keine Vorteile. Bei Ölen mit Inhibitoren lassen die Oxydationsverss. keinen Schluß über die Qualität des Grundöles zu. Die Transformatoröle sind ohne Schwierigkeiten auch als *Schalteröle* verwendbar. Bei Verwendung als Imprägnierungsöle für Kondensatoren müssen sie jedoch vorher peinlichst von Luft (Ausblasen mit CO₂) befreit werden. Gegen die hier auftretenden andersartigen elektr. Einfl. (Ionenbombardement) sind die Paraffin-KW-stoffe weniger beständig als die Naphthene. Die Öle sollen daher für diesen Zweck nicht zu scharf raffiniert sein, damit sie noch einige ungesätt. Verb. enthalten zur Absorption des leicht auftretenden H₂. Auch ein Zusatz von Aromaten wirkt hier günstig. Für *Kabelöle* werden hochviscose Öle mit Harzzusätzen verwendet, auch hier sind naphthenbas. Öle besser als paraffinbasische. Öle aus Sulfatharz haben sich infolge Harzabscheidung nicht bewährt, besser sind *Polymerisationsöle* („Oronite Polybutenes“) mit guten elektr. Eigg., doch geben sie leicht Gas ab u. verursachen dann Ionisierung. Schließlich wird noch kurz auf nichtbrennbare Öle hingewiesen, die meist Cl-haltig sind (*Pyranol*, *Inertol*, *Clophen*). Sie haben bes. in Mischung gute elektr. Eigg., jedoch führen sie (bes. in Ggw. von W.) leicht zu Korrosionen. (Tekn. Tidskr. 36. 625–30. 2/10. 1948. Västerås, Schweden.) JÜRGEN SCHMIDT. 8218

J. Hennenhöfer und W. Fritz, *Messung großer Zähigkeiten bei tiefen Temperaturen mit dem Vogel-Ossag-Steigrohr*. Nach Hinweis auf die Brauchbarkeit der üblichen techn. Viscosimeter für die Messung extrem hoher Zähigkeiten (bis 10⁷ cP) wird ein an Stelle der n. VOGEL-OSSAG-Capillare mit ihren Erweiterungen zu verwendendes glattes Steigrohr für dieses Viscosimeter beschrieben. Das Meßverf. ist hierbei das gleiche wie beim n. VOGEL-OSSAG-Verf. mit 60 cm Wassersäule Überdruck. Da sich beim Strömen der Fl. durch das Steigrohr die Länge der Flüssigkeitssäule dauernd ändert, gilt das Gesetz nach POISEUILLE nicht mehr streng. Doch kann gezeigt werden, daß in erster Näherung der übliche stationäre Ansatz noch gültig ist; die Zähigkeit ist hiernach der Laufzeit proportional, so daß man jedem Steigrohr für jeden Meßmarkenbereich eine wirkliche Gerätekonzstante zurechnen darf. Längs des Steigrohrs nimmt die Strömungsgeschwindigkeit ab; das Steigrohr kann aus diesem Grunde als Mehrkonstantengerät verwendet werden, bei dem innerhalb eines einzigen Vers. bis zu 6 Ablesungen vorgenommen werden. Das Endergebnis ist der Mittelwert dieser Teilbeobachtungen. Begnügt man sich mit einer einzigen Ablesung, dann überdeckt das Steigrohr einen ca. 10mal so großen Meßbereich wie den einer n. Capillare. Mit Hilfe des Steigrohrs kann man außerdem schon mit einem einzigen Vers. entscheiden, ob die untersuchten Öle n. fließen (Steigrohrkonstante × Laufzeit = Const.) oder ob Strukturviscosität vorliegt. Die verschied. Verwendungsmöglichkeiten des Steigrohrs werden bei der Best. der Zähigkeit von Ölen bei tiefen Temp. (bis 0°) gezeigt. Schließlich wird ein dafür geeigneter Regelthermostat (durch verdampfende fl. Luft gekühltes Alkoholbad) beschrieben. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 201 bis 205. Aug. 1948. Weida/Thüringen.) HENTSCHEL. 8258

Herbert P. Fiedler, *Beitrag zur Bewertung der Oxydationsempfindlichkeit von Schmierölen*. Bei der Prüfung neuartiger Öle (FISCHER-TROPSCH-Synthese-Öle, Ester höherer Alkohole u. Carbonsäuren der IG) auf ihr Alterungsverh. erwiesen sich die bisherigen Verf. als nicht ausreichend. Vf. schlägt eine Reihe zum Teil bekannter, zum Teil neuerer Unterss. vor, deren Kombination die Begutachtung eines Schmieröls, bes. der neuen Typen, hinsichtlich Oxydationsempfindlichkeit gestattet. Die Best. von Neutralisationszahl, JZ., Peroxydwert u. der kinemat. Viscosität im Ausgangsmaterial, die Durchführung des UV-Testes mit gleichzeitiger, laufender Best. des Peroxydwertes, der Neutralisationszahl u. der kinemat. Viscosität u. der Best. der JZ. in dem Material nach der Durchführung des UV-Testes geben in wenigen Std. die gewünschten Ergebnisse. Die Best. des Peroxydwertes geschieht nach WHEELER (Oil and Soap 9. [1932.] 89), modifiziert

nach STANSBY (C. 1943. I. 691). Die vom Vf. als UV-Test bezeichnete Meth. wird folgendermaßen ausgeführt: 10 g Öl werden in einem 250 ccm-Quarzglas-Langhalskolben in das mit HÖPPLER-Thermostat auf 30° temperierte Bad gesetzt. Dieses enthält am Boden zwei gut abgedichtete UV-Sofitten-Lampen. Im Kolben wird ein Glasrührer (200 U/Min.) bewegt: In Abständen von 15 Min. werden 8 Proben (0,3–0,4 g) entnommen, mit je 10 ccm Lösungsm. (Chlf. : Eisessig = 2 : 1) u. 0,5 ccm 50%ig. wss. KJ-Lsg. versetzt u. im Schlifffkolben 10 Sek. geschüttelt, 1 Min. ins Dunkle gesetzt u. wieder 10 Sek. geschüttelt. Hierauf wird mit 10 ccm 0,1nHCl versetzt u. mit 0,01nNa₂S₂O₃-Lsg. u. Stärke (0,01%ig.) titriert. Die kinemat. Viscosität wird nach BOWMAN (C. 1940. I. 95), die Neutralisationszahl nach der üblichen Meth. (Fette u. Seifen 51. [1944.] 261) bestimmt. Beschreibung der Methoden, Diagramme mit Ergebnissen. — Der UV-Test ist ferner zur Prüfung der Beeinflussung der Oxydationsempfindlichkeit eines Schmieröls durch Metallkatalysatoren bzw. Inhibitoren, wie auch bei Fetten zur Prüfung des Einfl. positiver u. negativer Katalysatoren geeignet. (Erdöl u. Kohle 1. 39–42. 1948. Krün bei Mittenwald.) ROTTER. 8258

Paolo Lodigiani, *Kontrolle und Analyse der Bitumina*. Chem. u. physikal. Prüfung auf Allgemeinbeschaffenheit: Erweichungspunkt, Brennpunkt, Löslichkeit; Penetration, Duktilität; SZ., VZ., Aschengeh., mechan. Verunreinigungen, S, freien C, Phenol, Naphthalin, Anthracen, LIEBERMANN-STORCH-Probe; W.- u. Wetterbeständigkeit. — 10 Literaturzitate. (Ind. Vernice 2. 109–24. Mai 1948.) SCHEIFELE. 8262

Attapulgis Clay Comp., Philadelphia, Pa., Del., übert. von: Carl D. Laughlin, Drexel Hill, und Harry M. Gwyn, jr., Philadelphia, Pa., V. St. A., *Trocknung von brennbaren Gasen*. Brennbare Gase, z. B. Naturgas, Mischungen von Wassergas, Gase, die bei der Petroleumraffinerie, bei der Rohölherst. oder in Naturgasolinanlagen entstehen, werden getrocknet mit Hilfe von Adsorptionsmitteln (I), z. B. Bauxit von 2- bis 60-, bes. 4- bis 8-Maschensiebgröße, oder aktivierter Fullererde oder Bentonit, der mit Säure behandelt sein kann, oder Silicagel oder aktivierter Tonerde, in mindestens 2 Trockentürmen, die wechselweise in den zu entwässernden Gasstrom eingeschaltet werden, u. zwar durch eine automat. elektr. Steuerung der Gaswege nach der Zeit. Die Türme enthalten mit I gefüllte Rohre, durch die das nasse Gas mit einem Druck bis zu 2500 lbs./sq.in. strömt. Bei der Regenerierung des I strömt das Gas in verringerter Menge durch die Rohre, wird dann in einem Brenner verbrannt u. umfließt nun die Rohre außen mit einer Temp. von 300–700° F je nach dem herrschenden Druck. Bei diesen Temp. gibt das I das adsorbierte W. wieder ab. Zur Regeneration werden 1–2% oder weniger der Gesamtgasmenge verbraucht. Nach der Regeneration wird das I mit Luft, die die Rohre umfließt, gekühlt, bevor es wieder zur Adsorption zugelassen wird. — Zeichnung. (A. P. 2 434 419 vom 21/9. 1944, ausg. 13/1. 1948.) B. SCHMIDT. 8165

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Clyde H. O. Berg, Long Beach, Calif., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Austreiben von Ölen aus bituminösen Schieferen*. Der zerkleinerte bituminöse Schiefer (I) wird an einem Ende einer ummantelten rotierenden, geneigten Siebtrommel eingeführt u. mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei der Mantel der Siebtrommel geheizt werden kann. Die ausgetriebenen fl. KWStoffe werden getrennt von den gasförmigen am anderen Ende abgeführt, während der teilweise entölt I mittels eines Elevators in eine 2. rotierende Rösttrommel gebracht wird, in den nach dem Gegenstromprinzip Luft u. Verbrennungsgas eingeführt werden. Der aus der 2. Trommel kommende I wird mit frischem I vermischt u. erneut dem Prozeß zugeführt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 441 386 vom 30/10. 1943, ausg. 11/5. 1948.) R. RICHTER. 8181

John Weston Coast, Cuba, *Aufarbeitung von Asphaltgesteinen, bituminösen Schieferen oder ähnlichen Gesteinen*. Diese werden zunächst unter Durchleiten von Verbrennungsgasen u. Öldämpfen oder -gasen abgeschwält, worauf die ausgeschwälteten Gesteine im unteren Teil des Schwelofens verbrannt werden, gegebenenfalls unter Zuführung von Rückstandsölen als weiterem Brennstoff. Die Schweldämpfe werden in Leichtöl, Mittelöl u. Schweröl fraktioniert. Das Schweröl u. gegebenenfalls das Mittelöl werden katalyt. unter Verwendung der ausgebrannten Gesteine als Kontakt gespalten u. in einer besonderen Fraktionierzone in Leichtöl, Mittelöl, das zur Spaltung zurückgeht, u. Schweröl, das der Brennzone zugeleitet wird, aufgearbeitet. (F. P. 932 327 vom 14/8. 1946, ausg. 18/3. 1948. Cuban. Prior. 30/11. 1945.) J. SCHMIDT. 8181

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Gilbert G. Wrightsman, Houston, Tex., V. St. A., *Verfestigung von Sandformationen*. Zur Verfestigung bes. von unterird. Sandformationen, aus denen der Sand leicht in Petroleumbohrlöcher sickert, wird der Sand um das Bohrloch herum mit einer Fl. getränkt, deren Bestandteile langsam unter Bldg. eines festen u. eines gasförmigen Körpers miteinander reagieren. Der entstehende feste Körper bindet die Sandkörner aneinander, u. das Gas hält seine Kanäle für das

Petroleum offen. Fester Körper u. Gas sollen zusammen bei dem in der Formation herrschenden Druck- u. Temperaturzustand dem Vol. nach größer sein als die Fl., damit diese während der Rk. durch die entstehenden Körper weiter in den umgebenden Sand hineingepreßt wird. Es genügt, wenn die Fl. einen Fuß tief in die Wandung des Bohrlochs eindringt, was bei 6 Zoll Durchmesser des Bohrlochs bei Verwendung von 0,25 Barrel/Fuß an Fl. erreicht ist. Beispiele für Fl. u. die Rk. sind: 1. Anilin (55 Vol.-%) + CS₂ (44,5 Vol.-% mit 0,5 Vol.-% S in h/g). → Thiocarbanilid + H₂S. — 2. (CN)₂ + 2 H₂O + Ca(OH)₂ → (CO₂)₂Ca + 2 NH₃. — 3. R · CS · NH · R' + H₂O → RCOOH + H₂S + NH₂R'. R u. R' sind aromatisch oder substituierte aromatische Reste, z. B. Bzl., Naphthalin, Antracen oder eine durch Cl, Br, J oder eine Nitrogruppe substituierte aromatische Verbindung. Bei diesem Beispiel ist Ggw. von Ca(OH)₂ vorteilhaft. (A. P. 2 434 605 vom 8/3. 1943, ausg. 13/1. 1948.) B. SCHMIDT. 8191

Texaco Development Corp., New York, N. Y., übert. von: **Allen D. Garrison**, Houston, Tex., V. St. A., *Behandeln von Bohrflüssigkeiten*. Die Viskosität von Bohrfl. für Erdöl- u. Erdgasbohrungen wird herabgesetzt durch Zusatz eines wasserunlöslichen Monometaphosphats der Alkalien oder des Ammoniums u. eines koll. Alkali- oder Ammoniumsalzes einer aliphatischen Carbonsäure mit Oxygruppen, z. B. Citronen-, Milch-, Malein-, Malon-, Oxal-, Bernstein-, Wein- oder Glykolsäure. Der Zusatz des Salzes der Oxyssäure dient zur Aktivierung des Metaphosphats. Im Verhältnis zum Gewicht der Bohrfl. soll die Summe der Zusätze 0,001—0,1% betragen. Die Zusätze untereinander sollen im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 2 stehen. (A. P. 2 437 297 vom 25/10. 1944, ausg. am 9/3. 1948.) KONARSKY. 8191

Standard Oil Co., übert. von: **James E. Seebold**, Chicago, Ill., V. St. A., *Die Entsalzung roher Petroleumöle* (I) erfolgt durch inniges Vermischen von I mit der aus vorherigen Chargen dieser Öle abgetrennten u. auf pH 6—10 eingestellten Salzsole. Hierzu werden die salzhaltigen Petroleumemulsionen auf 150—300° F erhitzt u. mit auf 200° F erhitztem W., in einer Menge von 2—20%, vorzugsweise 10%, u. mit 10—30% der aus dem Prozeß stammenden Salzsole vermischt. Die Mischung gelangt in einen Behälter, der mit einem Kontaktmaterial, wie Glaswolle, Kies, Sand, Silicagel, granuliertem Bimsstein oder granulierter Schlacke u. Schlackenwolle, gefüllt ist u. in dem eine teilweise Abtrennung des W. u. der Salzsole erfolgt. Von da aus wird das Öl in ein Absetzgefäß gebracht, in dem durch Zusatz von z. B. Na₂CO₃ das pH auf 6—10, vorzugsweise 6—8, eingestellt wird unter gleichzeitiger Abscheidung von Ca, Mg u. Al als Hydroxyd oder Carbonat. Das Öl scheidet sich hierbei aus u. wird abgefüllt. Ein großer Teil der Salzsole, aus der sich der Carbonat- bzw. Hydroxyd-Nd. abgesetzt hat, wird in den Prozeß zum Vermischen mit neuen Chargen I zurückgeführt. Vorher kann die Salzsole nochmals in einem Absetzgefäß vom Schlamm befreit werden. Zum Brechen der salzhaltigen Petroleumemulsion können außerdem organische Säuren, wie Ricinusölsäure, sulfuriertes Ricinusöl, die bei der Raffination von Schmierölen abfallenden Grünöle, oxydierte Fettsäuren oder Naphthensäuren, verwendet werden. Sie werden in einer Menge von ca. 0,0025% der Emulsion vor dem Erwärmen zugesetzt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 440 617 vom 23/7. 1946, ausg. 27/4. 1948.) R. RICHTER. 8191

Tide Water Associated Oil Co., Bayonne, übert. von: **Adam H. Gebauer**, Short Hills, N. J., V. St. A., *Öl-Wachs-Filterung*. Ein Zylinder, in dem koaxial ein zylindrischer Filter umläuft, hat innen eine schraubengangartig verlaufende glatte, das Filter nahezu (z. B. mit 0,1—0,01 inch Spiel u. darunter) berührende Wand. Der zu filtrierende, bei der Rohölest. entstandene Schlamm aus Öl u. Wachs tritt fortlaufend am einen Ende in den Zylinder ein u. wird durch das Filter entlang der besagten Wand zum andern Ende gefördert. Dabei tritt das Öl durchs Filter, so daß es durch dessen Hohlwelle abführbar ist, u. der Rest wird immer weiter zusammengepreßt bis zu stetiger Weiterausbildung eines Stopfens von Wachs, der langsam, nach Maßgabe einer Drosselung, aus dem Zylinder gleitet. Die Vorr. ist von einem Heizmantel umgeben. Das Filter besteht z. B. aus Segeltuch, aus einem Monometallsieb oder bes. aus einer derartigen Wicklung von Dreikantprofildraht, daß innen jeweils eine Kante u. außen eine Fläche des Drahts zu liegen kommt mit einem Spalt von 0,003 inch zwischen den einzelnen Windungen. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 439 463 vom 13/12. 1943, ausg. 13/4. 1948.) B. SCHMIDT. 8193

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Orris L. Davis**, Oakland, und **Alan C. Nixon**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Abtrennung von wässrigen Alkalilösungen aus Kohlenwasserstoffen*. Die Stabilität bei der Behandlung von KW-stoffen mit wässrigen Alkalilsgg. anfallender Dispersionen, die durch in Nebenrkk. gebildete Verunreinigung entstehen, wird durch Zusatz einer verhältnismäßig kleinen Menge von nicht mehr als ca. 1 Vol.-% der Mischung, vorzugsweise 0,0001—0,1%, an organische oberflächenaktive Mittel, die mindestens 8 C-Atome je Mol. u. ein Mol.-Gew. unter 1000 besitzen, verringert. Dieses Mittel ist in der wässrigen Behandlungslsg. lösl. oder spontan koll. dispergierbar, im wesentlichen in der Mischung unlösl. u. besteht aus einem nicht substituierten aliphatischen

A. mit 8—14 C-Atomen, z. B. Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecylalkohol. Ein Beispiel der Behandlung von KW-Stoffen mit Alkalien ist die Ättrnungung von ungesätt. Verbb., bei der z. B. komplexe Verbb. von NH_3 u. Salzen 1-wertiger Schwermetalle der 1. u. 2. Gruppe des Period. Syst. benutzt werden, oder die Extraktion von schwachen Säuren aus *Petrolölen*, für die K_3PO_4 , Na-Phenolat, Na-Borat, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 u. dgl. oder stärkere Lsgg. von Alkalihydroxyd, vorzugsweise 25—50%ig. Lsgg. oder Lsgg., die einen Lösungsvermittler enthalten, verwendet werden. Solche Lösungsvermittler sind organ. Stoffe, die im fl. Zustand schwache organ. Säuren binden, im wesentlichen unlösl. in mit W. nicht mischbaren Fl. sind u. die in wss. starken Basen lösl. u. chem. inert gegen die Einw. der Basen selbst bei einer wesentlich über dem Kp. des W. liegenden Temp. sind. Die Trennung kann in zwei Flüssigkeitsphasen oder in einer Dampf- u. einer Flüssigkeitsphase erfolgen. Die Emulsions- u./oder schaumbrechende Wrkg. eines oberflächenakt. Mittels wird in einer Tabelle an einer verbrauchten oder verunreinigten Cu-NH₃-Acetat-Lsgg., die im frischen Zustand 0,25 (Mol./Liter) Cu^{++} , 2,93 Cu^+ , 10,4 NH_3 u. 4,0 CH_3COOH enthielt, gezeigt. (A. P. 2 434 839 vom 27/10. 1943, ausg. 20/1. 1948.) W. HAUSWALD. 8193

XXI. Leder. Gerbstoffe.

W. E. Braybrooks, *Leder und Leim*. Fortschrittsbericht an Hand von 88 nahezu ausschließlich 1948 veröffentlichten Arbeiten. Die neuen Erkenntnisse über Kollagen, Keratin, die pflanzliche Gerbung, pflanzliche Gerbstoffe, Ligninsulfonsäuren u. synthet. Gerbstoffe, Mineralgerbung, Mykologie, chem. Analyse, physikal. Prüfungen, Behandlung der Gerberabfälle u. des Abwassers. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 420—34. 1948.) GIERTH. 8330

—, *Natriumsulphydrat bei der Enthaarung von Häuten und Fellen*. Die in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten über Äscheranschärfungsmittel, die kurz besprochen sind, führten dazu, ein speziell für Äscherzwecke bestimmtes Na-Sulphydrat auf den Markt zu bringen. Für Kalb- u. Sohlleder sind dafür geeignete Verff. angeführt, für letzteres sowohl haarerhaltende als auch auf Haargewinnung verzichtende Arbeitsweisen. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 103—05. 15/5. 1948.) GIERTH. 8334

Ch. Alabouvette und P. Vilarel, *Verwendung von Weichhilfsmitteln beim Weichen von Trockenhäuten*. Vergleichende Weichvers., bei denen Trockenhaut unter Zusätzen von Alkalien oder einer Reihe Weichhilfsmittel wie Mollescal geweicht wurde, führten zu folgenden Ergebnissen: Die Weichgeschwindigkeit ist bei längerer Weichdauer prakt. gleich. Weichhilfsmittel ergeben bessere Qualität u. höheres Rendement. Sie greifen das Haar nicht an. Einige davon wirken antiseptisch. Bei einigen bleibt Erniedrigung der Temp. ohne Einfl. auf die Weichdauer. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 241—46. Dez. 1948.) GIERTH. 8334

P. Chambard und F. Grall, *Der Einfluß eines Neutralsalzzusatzes zu Chromalaunlösungen*. Vff. setzen zu grünen u. violetten Cr-Alaunlsgg. verschied. Basizität steigende Mengen NaCl oder K_2SO_4 u. ermitteln den Einfl. der Zusätze auf pH u. die Art (kation., ungeladen, anion.) u. Acidität der Komplexe. Während NaCl-Zusatz den pH -Wert erniedrigt, führt K_2SO_4 zur pH -Erhöhung. Die Änderung des pH ist unabhängig von der Art der Komplexionen. Im Gegensatz zu vorliegenden Befunden war bei früher durchgeführten entsprechenden Verss. bei Al-Sulfatlsgg. eine Bldg. ungeladener Komplexe nicht u. anion. Komplexe nur bei relativ hohen Neutralsalzkonz. festzustellen. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 10. 166—72. Okt. 1948.) GIERTH. 8336

P. Chambard und F. Abadie, *Untersuchungen zur pflanzlichen Gerbung*. Um zu klären, in welchem Ausmaß sich die Temperatursteigerung günstig auf die Gerbung auswirkt, wurden Gerbverss. mit Kastanienholzextrakt, mit sulfitiertem Quebracho u. mit Mimosenextrakt durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe betrug die Gerbtemp. 21° u. in der zweiten 35° u. in einer dritten im 6tägigen Farbengang 21° u. bei der 9tägigen Ausgerbung 35°. Wie aus dem täglich gemessenen Schwellungsgrad [= (Lederdicke/BlöBendicke) · 100] u. der hohen Durchgerbungszahl der nach der Gerbung analysierten Leder hervorgeht, zeitigte die Versuchsreihe mit 21° Farbengangtemp. u. 35° Ausgerbungtemp. die besten Ergebnisse. Bei der höheren Gerbtemp. vermindert sich das Unlösliche beträchtlich. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir. 10. 139—46. Sept. 1948.) Lyon. Inst. de Recherches pour les Industries du Cuir.) GIERTH. 8336

H. Noerr und W. Hees, *Harzgerbung*. Bei der Harzgerbung werden reaktionsfähige monomere bi- bzw. polyfunktionelle Verbb. in wss. Lsg. oder Emulsion auf die BlöBe zur Einw. u. innerhalb der Haut, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, zur Verharzung gebracht, wobei hochpolymere, lineare oder dreidimensionale vernetzte hydrophobe Harze entstehen. Das gebildete unlösl. Harz bedingt durch seine irreversible Einlagerung unter Verdrängung des in der Hautfaser gebundenen W. eine Isolierung der einzelnen Kollagenfasern, d. h. eine echte Gerbung. Für die Harzgerbung kommen 2 Gruppen, die

Methylolvorbb. stickstoffhaltiger Basen (z. B. Methylol- bzw. Dimethylolharnstoff) u. aliph. Diisocyanate (Butan- bzw. Hexandiisocyanat) in Frage. Für beide Gruppen sind prakt. Beispiele zur Gerbdurchführung gegeben. Mittels Harzgerbung können rein weiße Leder hergestellt werden, deren Lichtechtheit alle bisherigen weit übertrifft. Die Schrumpfungstemp. liegt hoch, teilweise nahe am Kochpunkt. Auch das Säurebindungsvermögen ist hoch. Mit Diisocyanaten werden Leder von Säuremischcharakter erhalten, die sich gut färben lassen. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt H. 2. 3—17. 1948.) GIERTH. 8336

—, *Zu einem neuen Verfahren der Gerbung ohne Gerbstoff.* Hinweis auf ein älteres französ. Patent, in welchem schon ein Verf. der modernen Polymerisationsgerbung beschrieben ist. Danach wird die Haut mit sauer reagierenden Stoffen wie Phenolen unter Beachtung von pH u. Temp. mit Formaldehyd behandelt. (Rev. techn. Ind. Cuir. 40. 250. Dez. 1948.) GIERTH. 8336

—, *Bestimmung der Nichtgerbstoffe mittels direkter Entgerbung bei Verwendung von Spezial-Hautpulver EFTD.* Arbeitsvorschrift für die Nichtgerbstoffbest. nach der Schüttermeth. durch direkte Entgerbung mit chromiertem Hautpulver EFTD. Für eine größere Zahl Gerbmittel u. Extrakte sind die nach der offiziellen u. der direkten Meth. erhaltenen Nichtgerbstoffwerte gegenübergestellt. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 9. 15—16. Febr. 1948.) GIERTH. 8364

Bernard Durantou, Frankreich, *Gerbverfahren*, dad. gek., daß man das Gerbmittel, in einem gegenüber Proteinen nicht hydratisierenden Elektrolyten von pH 9—14 gelöst, auf eine zuvor durch Koagulation u. Trocknung entwässerte Haut einwirken läßt. Als Gerbmittel eignen sich Aldehyde, bes. Formaldehyd, u. als Elektrolyte gesätt. Lsgg. von NaCl u./oder Na_2CO_3 . Zuletzt behandelt man die Ware, bes. Pelzwerk, waschbares Leder für Handschuhe u. dgl., mit einer 10%ig. NaCl-Lsg., die ca. 2% NH_4Cl u. 3% NaHSO_4 enthält. (F. P. 940 481 vom 12/2. 1947, ausg. 14/12. 1948.) DONLE. 8337

Soc. An. de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor (Erfinder: André Boname), Frankreich (Seine), *Fixierung von Gerbstoffen im Leder.* Man verwendet die Kondensate von Melamin (I) mit HCHO bzw. Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Furfural oder Aldol. Auch I-Derivv., wie Melam, Melen, Mellon, u. durch Desaminierung von I erhaltenes Anmelid u. Anmelin sind geeignet. Die Kondensation erfolgt bei pH 7,4—8 u. ca. 80°. In einem Rührwerk werden 1140 (Teile) HCHO-Lsg. (50%ig.) mit 480 krist. I in Ggw. von 30 einer 10%ig. Na_3PO_4 -Lsg. bei 80° kondensiert, bis eine Probe, mit der gleichen Menge W. bei 20° versetzt, sich trübt. Man erhöht den pH-Wert mit Na_3PO_4 auf 9—9,2 u. trocknet im Vakuum oder durch Zerstäuben. 81,5 (Teile) des Prod. werden mit 18,5 Hexamethylentetramin vermischt u. mit 1% (bezogen auf das Ledergewicht) zum Fixieren pflanzlich gerberter Leder verwendet. Die Fixierung erfolgt im Faß, wobei man noch mit 1% Sulforicinat u. 2—3% eines durch Kondensation aus HCHO u. Diphenylolpropan gewonnenen Gerbstoffes nachbessert. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 932 320 vom 23/1. 1945, ausg. 18/3. 1948.) MÖLLERING. 8337

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Kunstleder mit lederartiger Struktur* aus pflanzlichen oder tier. Fasermaterialien u. thermoplast. Bindemitteln, dad. gek., daß man mindestens ein loses Faservlies u. mindestens eine dünne, vorzugsweise Weichmacher enthaltende Bindemittelfolie aus einem filmbildenden Polymerisat, bes. aus einem hochpolymeren Polymerisat von polymerisierbaren monomeren Verbb., aufeinander-schichtet, das Schichtprod. mindestens auf die Erweichungstemp. der Bindemittelfolie erhitzt u. einer Druckbehandlung unterwirft. Gleichzeitig mit der Druckbehandlung, welche mit oder nach dem Erhitzen erfolgen kann, wird eine Narbung aufgebracht. Als Polymerisate werden z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylester, -äther, -acetate, Polyisobutylen, Polystyrol u. ä. verwendet, die Weichmacher enthalten. — Beispiele. (Schwz. P. 251 128 vom 21/3. 1946, ausg. 16/7. 1948.) V. SCHILLER. 8353

XXII. Leim, Klebstoffe.

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Härtbare Bindemittel in halbarer, wäßriger Form.* Eine gemeinsame wss. Lsg. von, mittels einer alkal. reagierenden Substanz in Lsg. gebrachten Säure — Casein, Carbamiden (oder anderen mit CH_2O kondensierbare NH_2 -Gruppen enthaltenden Verbb.) — u. CH_2O erhitzt man bis zur Bldg. von koll. Mischkondensaten, verd. vor Erreichen des wasserunlös. Zustandes mit W. u. kühlt auf n. Temp. ab. Durch Zusatz von Pufferlsgg. hält man den pH-Wert unter 6,0. — Beispiele. (Schwz. P. 248 212 vom 17/7. 1945, ausg. 16/1. 1948.) HEINSEN. 8389

Werner Ott und Karl Dannegger, Wabern bei Bern, Schweiz, *Klebstoffe.* Zum Kleben von Holz u. anderem organ. Material auf Steinunterlagen wird ein Gemisch aus Zement,

Eiweiß u. einem stark alkal. reagierenden Stoff verwendet, z. B. aus 29 (Teilen) Casein, 39 Portlandzement u. 32 KOH. Der Zementanteil kann 10—85% betragen. Die Mischung wird mit W. zu einem dünnfl. Brei angerührt, der nach 15 Min. gebrauchsfertig ist. (Schwz. P. 253 481 vom 29/4. 1947, ausg. 16/11. 1948.) KALIX. 8389

Stidsvigs & Hålsingborgs Limfabriker Aktiebolag, Hålsingborg, Schweden, *Bindemittel* aus Melaminharz u. aus einem aus Sulfitablaug erhaltenen Ligninprodukt. Für n. Leimungszwecke werden 20—40%, zur Herst. von Kitt, Spachtel- u. Preßmassen 50% an Ligninprod. (eingedampfte Sulfitablaug), gerechnet auf das trockene Mischungsgewicht, zugesetzt. Für letztere Verwendungszwecke wird noch ein Härtungsmittel, 5%ig. K-Persulfat-Lsg. oder 10%ig. NH₄Cl-Lsg., zugegeben. (Schwz. P. 252 358 vom 25/3. 1946, ausg. 1/10. 1948.) REICHELT. 8389

Koppers Co., Inc., Delaware, übert. von: Philip Hamilton Rhodes, Portland, Maine, V. St. A., *Härtebeschleunigung von Kallleimen aus Dioxybenzol-Alddehyd-Kondensationsprodukten* (I), bes. aus Resorcin (II) u. CH₂O, (II: CH₂O-Molverhältnis 1:1—2). Die Härtezeit wird durch Anwendung alkal. reagierender Substanzen (III), z. B. NaOH, NH₃, alkal. Salze oder wasserlös. organ. Amine, herabgesetzt. Die Klebelsg. kann 50—200 (40—100)% (ber. auf II) W. oder ein anderes gemeinsames Lösungsm. für I, II u. CH₂O enthalten. Zur Erhöhung ihrer Viscosität können ihr Füllmittel, wie Holzmehl, BaSO₄ oder dgl. oder Proteine [20—40 (g) auf 100 I], z. B. Casein, Sojamehl oder Blutalbumin, zugesetzt werden. Um zwei Schichten miteinander zu verkleben, bestreicht man eine Seite der einen Schicht mit der Klebelsg., die Gegenseite der anderen Schicht mit der Dispersion (um ein zu tiefes Eindringen der wss. III-Lsg. in die Unterlage zu vermeiden) einer wss. III-Lsg. (pH = 9—10,5) in einem geeigneten Gel, z. B. wasserlös. Alginat, u. preßt die Schichten zusammen. Das Klebemittel härtet bei 65—90° F. in < 24 Std. u. erzeugt eine gegen W. von 100° weitgehend widerstandsfähige Verklebung. Das Verf. wird bes. zur Herst. von Sperrholz angewandt. — Beispiele. (A. P. 2 443 197 vom 5/10. 1942, ausg. 15/6. 1948.) ASMUS. 8389

Alfred Schmid, Basel, Schweiz, *Härtung von Kunstharzleimen* mit sauer reagierenden Härtern. Die Härter werden in wasserunlös. u. mit den Kunstharzleimen völlig mischbaren Lösungsmitteln von hohem Kp. gelöst, z. B. in Phthalsäureestern, Phosphorsäureestern, hochsiedenden Alkoholen, oder in hochsiedenden Anteilen von Braun- u. Steinkohlenteer. Der Lsg. werden fein verteilte, feste, adsorbierend wirkende Stoffe, z. B. Lignin, zugesetzt. (Schwz. P. 249 379 vom 30/6. 1944, ausg. 16/4. 1948. D. Prior. 30/6. 1943.) REICHELT. 8389

Minnesota Mining & Mfg. Co., übert. von: Waldo Kellgren, St. Paul, Hubert J. Tierney, Mahtomedi, und Richard Curley Drew, St. Paul, Minn., V. St. A., *Druckempfindliche mehrschichtige Klebstreifen*, für reflektiertes Licht durchscheinend, bestehen aus einer biegsamen Filmunterlage (Cellophan von 0,9 mil [= 0,0009 inch] Dicke), einem Grundanstrich (Dicke 0,1 mil), einer inneren Klebschicht (Dicke 0,9 mil), einer imprägnierten u. zusammengesetzten Versteifungseinlage aus Papier (2 mils [= 0,002 inch] dick), einer äußeren Klebschicht (Dicke 0,9 mil) u. einem klebenden Deckanstrich. Gesamtdicke des Klebstreifens somit im allg. rund 5 mils (= 0,005 inch), höchstens aber 8 mils (damit die Biegsamkeit nicht leidet). Der Grundanstrich besteht aus 90 (Teilen) regeneriertem Kautschuk, 10 Krepplatern (I), 40 Pigment, 140 Holzharz (II) u. 360—450 Heptan (III) als Lösungsm., die zu einer homogenen, sogleich gebrauchsfertigen Fl. verarbeitet werden. Das Kleb- u. Imprägniermittel für die Papiereinlage kann verschied. Zus. haben: 132 I, 165 ZnO, 39,5 „Du Pont Rubber blue YD“, 72,5 II, 1,5 „Flectol B“ (fl. Kondensationsprod. aus Aceton u. Anilin) als Oxydationsinhibitor u. 750 III; oder 200 Polyisobutylen „medium“ (Mol.-Gew. 80000), 200 Polyisobutylen „slow“ (Mol.-Gew. 14000), 80 Cumaronweichharz u. 1600 III; oder 1 Polyisobutylen „medium“, 0,5 ZnO, 0,2 p-Toluidinrot, 0,5 II, 0,2 hydriertes Methylabietat u. 7 III. Die entstehenden Klebstofflgg. sind klar u. durchscheinend. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 444 830 vom 4/4. 1938. ausg. 6/7. 1948.) KONARSKY. 8389

XXIV. Photographie.

M. Balu und A. J. de Felice, *Entwicklung von dicken Emulsionen durch eine Zweibädermethode*. Zur Entw. von dicken Emulsionen, wie sie in der Kernphysik gebraucht werden, werden die folgenden beiden Bäder vorgeschlagen: Lösung A: Elon 1,1 g, Na₂SO₃ 24,0 g, Hydrochinon 4,4 g, KBr 2,0 g, W. zur Auffüllung auf 2000 cm³; Lösung B: gewöhnlicher Entwickler D-19 400 cm³, W. 1600 cm³, Na₂CO₃ 16 g. Die Entw. geschieht in den folgenden Stufen: 1. Eintauchen in W. 10 Min.; 2. Lösung A 30 Min. unter Schütteln; 3. Lösung B ohne Schütteln 30 Min.; 4. 15 Min. in 2%ig. Essigsäure unter Berührung; 5. Fixieren in F-5 bei 74° F unter konstanter Berührung 6—8 Std. u. 6. Wässern in fließendem Wasser. (Physic. Rev. [2] 74. 1198. 1/11. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ. and Upton, Long Island, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) GOTTFRIED. 8618