

Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 7

Ergänzungsband 2

Geschichte. Unterricht.

A. Sommerfeld, *Wilhelm Lenz zum 60. Geburtstag am 8. Februar 1948*. Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten des Physikers LENZ. (Z. Naturforsch. 3a. 186. März 1948.)
GOTTFRIED. 1

Werner Heisenberg, *Arnold Sommerfeld zum 5. Dezember 1948*. Kurze Würdigung Sommerfelds anlässlich seines 80. Geburtstages. (Z. Naturforsch. 3a. 429. Aug./Nov. 1948.)
GOTTFRIED. 1

E. Buchwald, *Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstag*. (Physik. Bl. 4. 457—59. Nov./Dez. 1948.)
B. REUTER. 1

Tom F. W. Barth, *Zum Gedenken an Gregori Aminoff*. Nachruf auf den am 11. Februar 1947 verstorbenen schwed. Mineralogen u. Kristallographen. (Amer. Mineralogist 33. 166 bis 71. März/April 1948. Chicago, Ill., Univ.)
GOTTFRIED. 1

R. Fürth, *Marcel Brillouin*. Nachruf auf den am 16. 6. 1948 im Alter von 94 Jahren verstorbenen französ. Physiker. (Nature [London] 162. 362—63. 4/9. 1948.) NIEMITZ. 1

M. v. Laue, *Ludwig Lange. 1863—1936. (Ein zu Unrecht Vergessener.)* Würdigung der wissenschaftlichen Arbeit des am 12. Juli 1936 verstorbenen Physikers. (Naturwissenschaften 35. 193—96. 1948. Ausgabe. Jan. 1949. Göttingen, Max-Planck-Inst. f. Physik.)
GOTTFRIED. 1

—, *Raphael Eduard Liesegang †*. Nachruf auf den am 13. November 1947 verstorbenen bekannten Kolloidchemiker. (Kolloid-Z. 110. 57—58. Aug. 1948.) GOTTFRIED. 1

E. N. Da C. Andrade, *Max Planck (1858—1947)*. Nachruf auf den am 4. Oktober 1947 verstorbenen Physiker. (Endeavour 7. 26. Jan. 1948.)
GOTTFRIED. 1

C. G. Bedreag, *Pieter Zeeman (1865—1943)*. Nachruf auf den holländ. Physiker mit Würdigung seines Lebenswerkes, bes. der Entdeckung des ZERMAN-Effekts. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 34. 205—07. Juli/Sept. 1948.)
R. K. MÜLLER. 1

H. Preihsecker, *Jöns Jakob Berzelius (1779—1848)*. Kurze Übersicht. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 95. Nov. 1948. Wien.)
ZAUNICK. 1

Alberto Guzmán Barrón, *Festakt zu Ehren des schwedischen Chemikers J. J. Berzelius*. Gedenkrede. (Bol. Soc. quim. Perú 14. 126—42. Sept. 1948.)
SCHMEISS. 1

A. Ss. Onischtschenko, *Nikolai Jakowlewitsch Demjanow, ein Klassiker der Sowjetchemie*. Vf. würdigt die Verdienste DEMJANOWS (1861—1938) auf dem Gebiete der organ. Chemie, die bahnbrechend für die chem. Forschung in der UdSSR wurden. (Вестник Химии [Fortschr. Chem. R. N. 17. 608—23. Sept./Okt. 1948.)
OEHRN. 1

R. Hooykaas, *Daltons Atom- und Molekulartheorie*. Krit. Betrachtung der Theorie hinsichtlich Zus., Aussehen u. Größe der Moll., qualitativer Verschiedenheit der Atome, ihrer Unzerstörbarkeit, Unveränderlichkeit u. dgl. Metaphys. Folgerungen. (Chem. Weekbl. 44. 229—37. 24/4. 1948.)
FREE. 2

R. Hooykaas, *Die Ursprünglichkeit der Daltonischen Theorie*. Vf. vergleicht DALTONS Gedanken mit älteren Vorstellungen u. zeigt, daß seine Atomhypothese im wesentlichen keine Wiederbelebung von DEMOKRITS Atomismus ist, sondern eine Fortführung einer unabhängigen Tradition chem. Korpuskulartheorien unter Bezugnahme auf NEWTONS Gastheorie. DALTONS Theorie ist ganz als sein geistiges Eigentum zu betrachten, da andere, z. B. B. HIGGINS (1737—1820) u. W. HIGGINS (1769—1825), die ebenfalls eine Theorie der chem. Bindung auf derselben Grundlage aufzubauen versuchten, im einzelnen von anderen Vorstellungen ausgingen und in verschiedenen Punkten auch zu anderen Folgerungen kamen. (Chem. Weekbl. 44. 407—11. 17/7. 1948.)
FAESSLER. 2

R. Hooykaas, *Die Entwicklung der Daltonischen Theorie*. (Chem. Weekbl. 44. 321—29. 12/6. 1948.)
FAESSLER. 2

Donald D. Dorre und William L. Dunn, *Nachahmung industrieller Verfahren im Schullaboratorium*. Zweckmäßige Vorschriften für die Darst. von Zucker aus Rüben, A. aus Melasse u. eines Reinigungsmittels („Dreft“, n-Dodecylschwefelsaures Na) im Labormaßstab nach techn. Vorbildern. (J. chem. Educat. 25. 672—75. Dez. 1948. McCook, Nebr., Junior Coll.; Greeley, Colo., State Coll. of Educat.)
BLUMRICH. 6

W. J. Gale, *Die elektrochemische Spannungsreihe*. Vorr. zum schnellen Demonstrieren der beim Eintauchen je eines Elektrodenpaares (Cu gegen Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb u. Cu, die auf einem gemeinsamen Brettchen angebracht sind) in ein Becherglas mit verd. Säure auftretenden Spannungen an einem Voltmeter. (School Sci. Rev. 30. 108. Okt. 1948. Bec School.)
BLUMRICH. 6

J. W. Davis, *Vorrichtung zum Veranschaulichen der Diffusion von Gasen*. Die Diffusion von leichten u. schweren Gasen in Luft durch einen porösen Zylinder wird bei einfachem Aufbau an den Druckveränderungen im Zylinder mit einem Manometer gezeigt. (School Sci. Rev. 30. 111. Okt. 1948. Borden Grammar School.)
BLUMRICH. 6

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

R. C. Majumdar und A. S. Apte, *Das Mesonenfeld und die Bewegungsgleichungen punktförmiger Teilchen*. Die Bewegungsgleichung eines geladenen, punktförmigen Teilchens, das in Wechselwrkg. mit einem Mesonenfeld (Vektor- u. Skalarfeld) steht, wird aus einer Verallgemeinerung des von INFELD u. WALLACE (C. 1940. II. 1544) für die Best. der Gleichung eines punktförmigen Elektrons in einem elektromagnet. Feld entwickelten Schemas abgeleitet. (Physic. Rev. [2] 74. 538—47. 1/9. 1948. Delhi, Indien, Univ., Dep. of Physics.)
CONRAD. 80

Gregor Wentzel, *Neue Gesichtspunkte zum Problem der Selbstenergie des Photons*. Aus der neuen, invarianten Formulierung der Quantenelektrodynamik durch TOMONAGA u. SCHWINGER läßt sich ein endlicher, aber nicht verschwindender Wert für die Selbstenergie des Photons in einer Näherung von der Ordnung e^2 ableiten. Die empir. Tatsache, daß das Photon keine Ruhmasse besitzt, fügt sich nicht zwanglos in das Gebäude der Quantenelektrodynamik ein. (Physic. Rev. [2] 74. 1070—75. 1/11. 1948. Chicago, Ill. Univ., Inst. for Nuclear Studies.)
CONRAD. 80

C. G. Shull, E. O. Wollan, G. A. Morton und W. L. Davidson, *Reichweite der Kernkräfte bei der Neutron-Proton-Triplett-Wechselwirkung*. Neutronenbeugungsverss. an H-haltigen Kristallen ergaben für die kohärente Streuamplitude von H den Wert: $f_H = 0,472 \pm 0,040 \cdot 10^{-12}$ cm. Unter Benutzung des HANSTEINschen Wertes für die Gesamtstreuung erhält man für die Triplett-Streuamplitude $-0,498 \pm 0,025 \cdot 10^{-12}$ cm. Die Singulett-Amplitude wird $+2,44 \cdot 10^{-12}$ cm. Nach HAMERMESH u. SCHWINGER erhält man aus diesen Daten für die Reichweite der Triplett-Wechselwirkungskräfte $r_0 = 1,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-13}$ cm. (Physic. Rev. [2] 73. 262. 1/2. 1948. Oak Ridge, Tenn., Clinton National Lab.)
RÜDIGER. 90

P. Urban, *Über die Lebensdauer der Mesonen*. Vf. berechnet die Lebensdauer der Mesonen nach den verschied. derzeitigen Theorien. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 156. 131—41. 1948.)
V. HARLEM. 90

P. Urban, *Zur pseudoskalaren Theorie der Mesonen*. Anschließend an die Theorie von KEMMER (C. 1938. II. 485) werden die pseudoskalare Theorie der Mesonen allein behandelt u. verschied. Prozesse wie Streuung, Absorption von Mesonen durch Kerne unter gleichzeitiger Emission von Photonen u. die Lebensdauer von Mesonen abgeleitet. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 156. 143—54. 1948.)
V. HARLEM. 90

Walter Gordy, Harold Ring und Anton B. Burg, *Kernspins und Quadrupolmomente von ¹⁰B und ¹¹B*. Aus Mikrowellen-Absorptionsmessungen an Rotationsübergängen von Borcarbonyl wurde der Kernspin von ¹⁰B zu 3 u. der von ¹¹B zu 3/2 bestimmt. Der Vgl. der beobachteten mit den für verschied. Kernspins berechneten Hyperfeinstrukturen des Übergangs $J = 1 \rightarrow 2$ schließt andere Werte aus. Die Kernquadrupolmomente für ¹⁰B u. ¹¹B betragen $-3,30 \pm 0,10$ bzw. $-1,55 \pm 0,08$. (Physic. Rev. [2] 74. 1191. 1/11. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Phys.; Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)
CONRAD. 95

C. G. Bedreag, *Die Homologie, das Prinzip der Anordnung der Elemente nach Mendelejew*. Stellungnahme zu der von VALLET (C. 1949. II. 485) veröffentlichten Tafel der Systematik der Elemente. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 34. 184. Juli/Sept. 1948.)
FÖRSTER. 100

Glenn T. Seaborg, *Neue Systematik der α -Radioaktivität*. Bei der Unters. der Gleichmäßigkeiten beim α -Zerfall mit dem neuen Cyclotron wird die Betrachtung der α -Zerfallseigg. durch Identifizierung der Isotope der Elemente auf die neutronenarme Seite der β -Stabilität ausgedehnt. (Science [New York] 108. 676. 17/12. 1948. Berkeley, Univ. of California.)
GERHARD SCHMIDT. 103

S. C. Curran, J. Angus und A. L. Cockcroft, Das β -Spektrum von Tritium. Das β -Spektr. des ^3H wurde mit einem neuen Meßverf. für weiche Strahlung neu vermessen. Die für Teilchen u. Röntgenstrahlen von 0,5–150 keV brauchbare App. besteht aus einem Proportionalzähler mit Ar-CH_4 -Füllung von 1 at Druck u. einem Proportionalverstärker mit BRAUN'schem Rohr u. photograph. Registrierung der Impulse. Die Kammer wird mit CuK -Strahlung geeicht. Die obere Grenze des ^3H -Spektr. liegt bei $16,9 \pm 0,3$ keV. Die errechnete FERMI-Verteilung liefert ein Maximum bei 2 keV, während der Vers. einen Höchstwert bei 2,5 keV liefert. Das Spektr. ist nicht komplex, eine γ -Strahlung, die der β -Strahlung folgt, kann nicht nachgewiesen werden, obwohl die Kammer dazu in der Lage wäre. Wendet man die Neutrinotheorie an, so würden die Verss. eine Neutrino-M. von weniger als 300 m_0 fordern. Die Massegleichung wird folgendermaßen angegeben: $^3\text{H} - ^3\text{He} = 0,000018$. (Nature [London] 162. 302–03. 21/8. 1948. Glasgow, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) RÜDIGER. 103

Margaret N. Lewis und Miriam Paul, Das ^{14}C β -Spektrum. Mit dem Magnetspektrographen wird das β -Spektr. von ^{14}C untersucht u. eine Energie von 152 ± 5 keV gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 1269. 15/5. 1948. Univ. of Pennsylvania.) O. ECKERT. 103

William E. Stephens und A. M. Bottoms, Absorptionskurve der β -Strahlen von ^{10}Be . Die Al-Absorptionskurve der β -Strahlung aus ^{10}Be wird gemessen u. eine Endpunktenergie von ca. 190 mg/cm² gefunden, in Übereinstimmung mit Bestimmungen von McMILLAN (C. 1947. E. 324). (Physic. Rev. [2] 73. 1269. 15/5. 1948. Univ. of Pennsylvania.) O. ECKERT. 103

P. Huber und A. Stebler, Die Zerfallsenergie von ^{14}N (n, p) ^{14}C . Die beim (n, p)-Zerfall von ^{14}N (Auslösung, der Rk. mit langsamen Neutronen) auftretende Energie wurde mit einer Ionisationskammer gemessen. Das Maximum der Energie ergab sich zu $0,63 \pm 0,01$ MeV. (Physic. Rev. [2] 73. 85. 1/1. 1948. Basel, Schweiz, Univ., Phys. Dep.) FUCHS. 103

J. Jungerman und S. C. Wright, Spaltungsanregungsfunktionen. Anregungsfunktionen einiger U- u. Th-Spaltungsrrk. wurden mit Hilfe von α -Teilchen u. Deutronen mit Höchstenergien von 37,6 bzw. 18,8 MeV nach dem Folienstapelverf. gemessen. Zurückgeschleuderte Spaltprodd. wurden auf Al-Fängern gesammelt, ihre β -Aktivität bildete ein relatives Maß der Anzahl von Spaltungen während der Beschießung. Eine absol. Eichung wird beschrieben. Wenn man annimmt, daß keine anderen Vorgänge das Bild stören, folgen aus einem Vgl. mit der Theorie effektive Kernradien von $11,0 \cdot 10^{-13}$ cm für die Wrkg. von α -Teilchen auf U, u. $9,9 \cdot 10^{-13}$ cm für die von Deutronen auf U. (Physic. Rev. [2] 74. 150–52. 15/7. 1948. Berkeley, Calif., Univ. Dep. of Phys. and Radiol. Lab.) PAULI. 103

Robert Colburn, Der gegenwärtige Stand der Atomforschung. Übersicht über die Atomforschung u. -industrie in USA. Die Anlagen in Oak Ridge, Hanford u. Los Alamos werden beschrieben. (Chem. Engng. 55. Nr. 5. 130–33. Mai 1948.) FRIEDEMANN. 105

G. Wesley Dunlap und R. M. Lichtenstein, Die Trennung der Isotopen. Vff. beschreiben die zur Zeit zur Verfügung stehenden 8 Methoden zur Trennung der Isotopen u. Anreicherung der gewünschten Isotopenmenge aus einem Isotopengemisch. (Electr. Engng. 67. 469 bis 474. Ma. 1948. Schenectady, N.Y. General Electric Co.) GERHARD SCHMIDT. 105

Ward Whaling und J. E. Evans, Trennung von Li-Isotopen. Kurzer Vortragsbericht. Vff. konstruieren ein Massenspektrometer zur Sammlung der Isotopen der leichten Elemente in ausreichender Menge für Kernreaktionen. Bei Verwendung eines erhitzten Pt-Drahtes mit Amblygonit als Li-Ionenquelle kann eine ausreichende Auflsg. der Li-Isotopen bei geringen Ionenströmen erreicht werden. (Physic. Rev. [2] 73. 648. 15/3. 1948. Rice Inst.) GERHARD SCHMIDT. 105

S. L. Madorsky, P. Bradt und S. Straus, Konzentration von ^{204}Hg im Gegenstrom-Molekulardestillator. Zur Konz. von ^{204}Hg wird die verbesserte Form des vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS für Isotopentrennung entwickelten Molekulardestillators benutzt, bei dem eine Anzahl einstufiger Destillatoren so miteinander verbunden ist, daß Rekombination automat. durch den Einfl. der Gravitation eintritt. Maximal wird bei dieser Anordnung eine Konz. von 4,66% ^{204}Hg erhalten. (Nucleonics 3. Nr. 4. 23–24. Okt. 1948. Nat. Bureau of Standards.) GERHARD SCHMIDT. 105

Einar Lindholm, Massenspektrometer für Isotopenanalyse. Detaillierte Beschreibung eines semizirkularen Massenspektrometers mit erweitertem Verwendungsbereich. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B 34. Nr. 25. 1. April 1948. Stockholm, Univ. Physical Inst.) O. ECKERT. 112

G. Wesley Dunlap, Nachweis und Messung der Kernstrahlung. Zusammenfassender Bericht, unter besonderer Berücksichtigung der neueren Verfeinerungen der Meßtechnik. (Electr. Engng. 67. 325–32. April 1948. Schenectady, General Electric Co.) GERHARD SCHMIDT. 112

C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini und R. M. Payne, *Behandlung dicker Emulsionen für Kernforschung*. Vff. beschreiben eine Meth., um eine annähernd gleichmäßige Entw. von Emulsionen der Dicke 300μ zu erhalten, so daß die Korndichte in den Teilchenspuren im Gebiet gleicher Ionisierung nicht mehr als 10% von der Oberfläche bis zum Grund der Emulsion schwankt. Die Platten werden zunächst in kaltem W. (ca. 30 Min.) u. dann in kaltem Entwickler (ca. 30 Min.) durchgeweicht. Die Temp. wird dann auf ca. $25-30^\circ$ erhöht u. der Entwickler verstärkt. Nach weiteren 30 Min. wird die Entw. in einem weiteren kalten Bad gestoppt (ca. 90 Min.) u. dann die Platten in ein kaltes Fixierbad gebracht, dessen Temp. langsam gesteigert wird. Dieses Verf. wird von Vff. als „Temperaturentw.“ bezeichnet. Durch Verminderung der Aktivität des Entwicklers u. Verlängerung der Zeit der anfänglichen kalten Einweichung wurde es möglich, Platten von 700μ -Dicke ohne große Schwierigkeiten gleichmäßig zu entwickeln. Die Güte dieses Verf. wird an Hand von Bahnschuraufnahmen gezeigt. ((Nature [London] 162. 102—03. 17/7. 1948. Bristol, H. H. Wills Physik. Labor.) V. HARLEM. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

A. Schlüter, *Zur Theorie der Kurzwellenstrahlung der Sonne*. (Naturwissenschaften 35. 154—55. 1948. Göttingen, Max-Planck-Inst. f. Phys.) GOTTFRIED. 113

Alfred B. Arlick, *Eine neue Komponente der Sonnenstrahlung*. Auf Grund eines Vgl. der täglichen Schwankungen verschied. atmosphär. elektr. Eig. nimmt Vf. eine neue, nichtionisierende, stark durchdringende Korpuskularstrahlung außerterrestr. Ursprungs an. (Current Sci. 17. 20—21. Jan. 1948. Bombay, Royal Inst. of Sci., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 113

L. Biermann, *Über den Mechanismus der Ionisation in der Sonnenkorona*. In Fortführung der früher (vgl. C. 1943. I. 1449) angestellten Überlegungen über die Ionisationsvorgänge in der Sonnenkorona wird gezeigt, daß zwischen Elektronenionisation u. Strahlungsrekombination ein Gleichgew. besteht. Unter Zugrundelegung eines COULOMB-Feldes erhält Vf. eine Beziehung, für das Verhältnis $N_I : N_{I+1}$ (N_I Vol.-D. der betrachteten Ionenart, N_{I+1} Vol.-D. des nächsthöheren Ions), die im wesentlichen von dem Ionisationspotential χ u. der Elektronentemp. T_e abhängt. Für $T_e = 600000^\circ$ berechnet sich χ zu 345 V . Ferner wird gezeigt, daß T_e proportional E^2 (E zugeführte Energie) u. umgekehrt proportional N_H^4 (N_H Protonen-D.) ist. (Naturwissenschaften 34. 87—88. 1948. Hamburg-Bergedorf.) FUCHS. 113

Jean-Claude Pecker, *Über die Polarisation des Lichtes am Rand der Sonnenscheibe*. Ausgehend von den Berechnungen von CHANDRASEKHAR (vgl. Astrophysic. J. 103. [1946.] 351) berechnet Vf. für $\lambda = \sigma/\sigma + \varepsilon + 1$ den Einfl. der freien Elektronen der Photosphäre auf die Polarisierung u. erhält für den Bruchteil des polarisierten Lichts die Werte $\delta = 2,3 \cdot 10^{-4}$ (für $\mu = 0$) u. $\delta = 2,1 \cdot 10^{-5}$ (für $\mu = 0,7$), die in befriedigender Übereinstimmung mit den von LYOT (C. 1949. I. 327, 412) angegebenen Werten stehen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1251—54. 19/4. 1948.) LINDENBERG. 113

A. Unsöld, *Quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre*. Vf. versucht, die Genauigkeit der quantitativen Analyse der Sonnenatmosphäre wesentlich zu verbessern. Eingehend diskutiert werden Turbulenz, Dämpfungs konstanten, Wellenlängenabhängigkeit der effektiven Schichtdicke u. bes. die rechner. u. experimentelle Ermittlung der Oscillatorenstärken. Aus Gesamtabsoptionsmessungen wird die Anzahl der Atome im Quantenzustand s der r^{ten} Ionisationsstufe über 1 cm^2 der Sonnenoberfläche bestimmt. Durch Vgl. verschied. Anregungs- u. Ionisationsstufen je desselben Elementes wird das mittlere Ionisationsniveau erhalten. Die vom Vf. bestimmte chem. Zus. der Sonne stimmt mit der für den B0-Stern Scorpii erhaltenen hinsichtlich der in beiden erfaßbaren Elemente H, C, N, O, Mg, Al, Si ausgezeichnet überein. Wie der Vgl. von Sonne u. Meteoriten bzw. Erde zeigt, haben sich bei der Entstehung der Erde seinerzeit nur 0,58% von der M. der Urmaterie kondensiert. (Z. Astrophysik 24. 306—29. 1948.) GERHARD SCHMIDT. 113

B. N. Srinivasiah, *Physik der Bodenschichten der Atmosphäre*. Zusammenfassender Bericht. Behandelt werden die Einstrahlung auf die Erdoberfläche, die Ausstrahlung der Erde, die atmosphär. Verhältnisse dicht über dem Erdboden sowie Probleme der Hydrologie mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Indien. (Current Sci. 17. 16 bis 17. Jan. 1948.) GOTTFRIED. 113

A. Elliott und G. G. MacNeice, *Durchlässigkeit der Atmosphäre im Gebiet von $1-5 \mu$* . Es wird die Durchlässigkeitskurve zwischen 1 u. 5μ mitgeteilt, die bei 42° F u. 77%

relativer Feuchtigkeit aufgenommen wurde. Zwischen 3 u. 4 u. bei $2,2\mu$ existiert ein Gebiet hoher Durchlässigkeit. (Nature [London] 161. 516. 3/4. 1948. Teddington, Middlesex, Admiralty Res. Labor.) STEIL. 113

John R. Holmes, *Isotopenverschiebungen in einigen bisher unerforschten Linien des Stickstoffs*. Mit einem HILGER-Spektrographen u. dem Interferometer nach FABRY-PÉROT war es möglich, die Isotopenverschiebungen der NI-Linien zu messen. Durch Anregung eines Gemisches von 0,01 mm N₂ u. 4–6 mm He bei der Temp. des fl. N₂ mit einer elektrodenlosen Entladung bei ca. 30 MHz wurden die Linien mit großer Intensität erhalten. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 73. 539. 1/3. 1948. Univ. of Southern Calif.) GOTTFRIED. 118

P. F. A. Klinkenberg, *Neue Klassifizierungen für Re I und Struktur des Spektrums*. In Ergänzung seiner früheren Unters. (Physica 13. [1947.] 581) berichtet Vf. über die Neuklassifizierung von 453 Re I-Linien. Entdeckt wurden 11 neue gerade, 37 ungerade Niveaus, sowie ein hohes gerades Niveau mit $J = 13/2$. Die neuen geraden Niveaus werden ausführlich diskutiert u. Terme identifiziert, die zu den Konfigurationen $5d^5$, $6s^2$, $5d^6$, $6s$ u. $5d^7$ gehören. Das $6s$ -Elektron ist fester als das $5d$ -Elektron gebunden. Die Gesamtzahl der klassifizierten Re I-Linien beträgt 1624, von denen annähernd 65% oberhalb 2400 Å liegen. (Physica 14. 269–84. Juni 1948. Amsterdam, Univ., Zeeman-Labor.) GOTTFRIED. 118

Virginia Marie McConaghie und Harald H. Nielsen, *Einige vorläufige Ergebnisse über die Spektren von AsH₃, AsD₃ und PH₃*. Das $4,5\mu$ -Absorptionsgebiet im Spektr. des AsH₃ besteht aus den beiden Fundamentalbänden ω_1 u. ω_2 . Eine Analyse von ω_1 ergab $B'' = 3,723\text{ cm}^{-1}$, $B' = 3,682\text{ cm}^{-1}$, u. das Bandenzentrum $\nu_1 = 2116,1\text{ cm}^{-1}$. Für AsD₃ ergab sich $B'' = 1,896$, $B' = 1,883$ u. $\nu_1 = 1523,1\text{ cm}^{-1}$. Der Abstand r_0 (As–H bzw. As–D) wurde daraus zu $1,5126\text{ Å}$ u. der Winkel β zwischen r_0 u. der Symmetrieachse zu $54^\circ 39'$ bestimmt, C'' zu $3,663$ bzw. $1,831\text{ cm}^{-1}$ für AsH₃ bzw. AsD₃ u. ζ_2 zu $-0,0602$ bzw. $-0,0383$. Das 10μ -Absorptionsgebiet von AsH₃ enthält die beiden Bänder ω_3 u. ω_1 . Das Bandenzentrum 905 cm^{-1} wurde als ν_3 u. $1002,6\text{ cm}^{-1}$ als ν_4 identifiziert. — Für PH₃ wurden im $4,3\mu$ -Gebiet $B'' = 4,358$, $B' = 4,301$ u. $\nu_1 = 2322,9\text{ cm}^{-1}$ gefunden. ν_3 u. ν_4 im 10μ -Gebiet wurden abgeschätzt zu 990 cm^{-1} bzw. 1121 cm^{-1} . (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 455–64. Sept. 1948. Columbus, Ohio, State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) GOTTFRIED. 120

Jean Chapelle, *Einige Bemerkungen zum Spektrum eines Einkristalles von NH₄H₂PO₄*. Es wird das Raman-Spektr. eines Einkristalles von NH₄H₂PO₄ mit polarisiertem Licht in Richtung der verschied. Kristallachsen aufgenommen. Die Depolarisationsfaktoren der einzelnen Linien werden in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1814–15. 31/5. 1948.) GOUBEAU. 120

Jean Chapelle, *Raman-Effekt. Ergebnisse der Experimentaluntersuchung an einem Einkristall von Ammonium-dihydrogenphosphat bei gewöhnlicher Temperatur*. Es werden die Ergebnisse der Messung des RAMAN-Spektr. an einem Einkristall von NH₄H₂PO₄ mitgeteilt. Die Frequenzen werden eingeteilt in die niedrigen Schwingungen des Kristallgitters, in die inneren Schwingungen der PO₄⁻ bzw. PO₄H₂-Gruppe und in die Schwingungen der NH₄-Gruppe. Eine Zuordnung der Schwingungen wird mittels der bekannten Kristallstruktur und der Auswahlregeln vorgenommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 341–42. 2/8. 1948.) GOUBEAU. 120

Jean Chapelle, *Deutung der Niederfrequenzspektren des Mono-Ammonium- und Mono-Kalium-Phosphates*. Aus dem bekannten niederfrequenten RAMAN-Spektr. des Mono-Ammonium- u. Mono-Kalium-Phosphates u. den Formeln für die Translationsschwingungen der beiden Kristalle werden die Bindungskonstanten berechnet. Die Gegenüberstellung des berechneten Translationsspektr. mit dem gemessenen Niederfrequenzspektr. ergibt, daß in beiden Kristallen zwei Kippschwingungen auftreten. Diese werden bestimmten Schwingungen der H₂PO₄⁻-Gruppe zugeordnet und die ihnen zugrunde liegenden Bindekräfte ebenfalls berechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 755–56. 28/2. 1949.) GOUBEAU. 120

R. Koops, *Optische Baustoffe aus binären Mischkristallen*. Aus Mischkristallen aus TI- u. Ag-Halogeniden können opt. Medien für Ultraroptiken hergestellt werden. Derartige opt. Systeme sind gegen atmosphär. Einflüsse fast unempfindlich. Eine Seigerung u. dadurch bedingte Inhomogenität der Mischkristalle wird dadurch vermieden, daß man Systeme mit einem Minimum in der Liquiduskurve des Schmelzpunktdiagrammes anwendet. Als derartige Systeme kommen in Frage: *KRS 5* (44% TlBr + 56% TlI), Härte = 30 kg/mm², D. 7,2, Ausdehnungskoeff. = $45 \cdot 10^{-6}$, Löslichkeit = 0,02 g/100 gW., *KRS 6* (60% TlCl + 40% TlBr), Härte = 35 kg/mm², Ausdehnungskoeff. = $50 \cdot 10^{-6}$,

Löslichkeit = 0,1 g/100 g W.; KRS 13 (35% AgCl + 65% AgBr), Härte = 17 kg/mm², Ausdehnungskoeff. = $39 \cdot 10^{-6}$, Löslichkeit = $6 \cdot 10^{-5}$ g/100 g Wasser. (Optik 3. 298—304. 1948. Oberkochen, Zeiss-Opton.) K. FABER. 122

G. Hettner und Gertrud Leisegang, *Die Dispersion der Mischkristalle TlBr-TlJ (KRS 5) und TlCl-TlBr (KRS 6) im Ultrarot.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Dispersion der für Ultraroptiken verwendeten Mischkristalle KRS 5 (44% TlBr + 56% TlJ) u. KRS 6 (60% TlCl + 40% TlBr) wurde für Wellenlängen unter 17μ mit einer Monochromatoranordnung u. über 17μ mit einer Interferometeranordnung gemessen. Die Dispersion nimmt für KRS 5 zwischen 0,589 μ u. 32 μ von 2,6290 auf 2,2914 ab, für KRS 6 zwischen 0,589 μ u. 24 μ von 2,3367 auf 2,0752. Eine Tabelle mit zahlreichen Zwischenwerten ist angegeben. (Optik 3. 305—14. 1948. München u. Jena.) K. FABER. 122

A. Herzog und K. Wieland, *Gesetzmäßigkeiten bei der temperaturbedingten Änderung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums.* Quantitative Messungen über die kontinuierlichen Absorptionskurven des HgJ₂-Dampfes bei Temp. von 150° bis 1100° im Bereich von 2500 bis 3800 Å mit Maximum bei 2660 Å. Bis zu 1200° ist nur ein einfacher therm. Zerfall gemäß $(\text{HgJ}_2) \rightleftharpoons (\text{Hg}) + (\text{J}_2)$ mit gleichzeitiger teilweiser Dissoziation des J₂ in Atome zu berücksichtigen. Die Absorptionskurven mit der Temp. T als Parameter verflachen sich für HgJ₂ mit wachsendem T u. schneiden sich alle in nahezu einem Punkte bei etwa 2930 Å. Bei HgJ₂, CdJ₂, Cl₂ u. Br₂ ist die lineare λ -Verschiebung der Extinktion ϵ mit T befriedigend festgestellt, erscheint aber theoret. noch nicht geklärt. Sie gestattet, die ϵ -Werte auch außerhalb des eigentlichen Meßbereiches zu ermitteln. Die bei höheren Temp. gefundenen ϵ werden auf Grund der linearen λ -Verschiebung extrapoliert u. ergeben bei Zimmertemp. für die Dampfphase dieselben ϵ wie in wss. HgJ₂-Lösung. (Helv. physica Acta 21. 436—44. 20/12. 1948. Zürich, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) MICHELSEN. 122

A. Herzog und K. Wieland, *Zur temperaturbedingten Änderung eines Absorptionsspektrums.* Von WEALE (C. 1949. II. 1096) soll die Gesetzmäßigkeit (vgl. vorst. Ref.) dahin erweitert werden, daß die bis -273° extrapolierten λ , t-Geraden einen gemeinsamen Ursprung besitzen, wobei er sich auf die Angaben der Vff. für Cl₂ stützt. Die Absorptionskurven für Cl₂ u. die daraus abgeleiteten λ , t-Kurven werden in einem erweiterten Bereich aufgezeichnet. Es ergibt sich, daß sich das Auftreten von λ , t-Geraden im wesentlichen auf das Gebiet in der Nähe des X-Punktes beschränkt. Ein gemeinsamer Schnittpunkt dieser Geraden bei -273° liegt weder bei dem einen X-Punkt, noch bei der dem Absorptionsmaximum entsprechenden Wellenlänge vor. (Helv. physica Acta 22. 552—54. 15/10. 1949.) WESLY. 122

H. Schumann, *Über den Einfluß relativ starker selektiver Absorption auf konoskopische Bilder.* Bei stark pleochroit. Kristallen sind in Schnitten senkrecht zur opt. Normalen die konoskop. Erscheinungen oft so durch Absorption gestört, daß der Öffnungssinn des charakterist. verwachsenen Kreuzes nicht zu erkennen bzw. umgekehrt ist. Mit Hilfe einer Erklärung des Vf. konnte die Erscheinung in einem Modellvers. nachgeahmt werden. Angabe der Bedingung, unter der beim Mikroskopieren trotz der genannten Störung der Öffnungssinn des Kreuzes (d. h. Lage der opt. Achse bzw. ersten Mittellinie) meistens noch zu erkennen ist. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A 1945—1948. 100—06. Ausgabe. 1948. Göttingen.) LINDBERG. 122

A. Kiss und K. Biró, *Über die Lichtabsorption von Polychromaten.* Die Absorptionskurven von K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇ u. CrO₃ werden im Bereich von 200—500 $m\mu$ bzw. 750 $m\mu$ gemessen. In alkal. Lsg. hat K₂CrO₄ zwei Maxima bei 370 u. 270 $m\mu$ sowie ansteigende Absorption bei 210 $m\mu$. Diese Absorptionskurve dient für alle Messungen als Vergleichskurve. — K₂Cr₂O₇ in W. hat bei 350 u. 260 $m\mu$ Absorptionsmaxima. Die Struktur der Kurve ist der von CrO₃ ähnlich. Sämtliche Kurven sind konzentrationsabhängig. Es wird ferner die Abhängigkeit der Extinktion von K₂CrO₄ in HClO₄-Lsgg. verschied. Konz. (10^{-3} bis 7 Mol/Liter) untersucht. Mit steigender Konz. wird die Kurve flacher, die kurzwellige Bande verschwindet u. eine neue Bande bei 430 $m\mu$ tritt auf. Das Maximum bei 370 $m\mu$ verschiebt sich nach kürzeren Wellen. Ähnliche Erscheinungen werden auch in HCl- u. H₂SO₄-Lsgg. beobachtet. Die Absorption von K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇ u. CrO₃ in konz. H₂SO₄ ist ähnlich. Lsgg. in verschied. HNO₃-Konz. wurden oberhalb 350 $m\mu$ gemessen u. ähnliche Effekte gefunden. — Die Konst. von Chromatlsgg. wird diskutiert: In alkal. Lsgg. existiert das CrO₄²⁻-Ion. Neutrale Lsgg. enthalten je nach Konz. die Ionen HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ u. HCrO₇⁻. In wss. CrO₃-Lsgg. dominiert das Cr₂O₇²⁻-Ion. Polymere von CrO₃ werden bei höheren Konz. gebildet. Die Ergebnisse werden mit Diffusionsmessungen verglichen. Aus der Konstanz des Diffusionskoeff. für Chromatlsgg. verschied. Säurekonz. u. der Existenz eines isobest. Punktes der entsprechenden Extinktionskurven wird auf ein Gleichgewicht zwischen benachbarten Aggregations-

zuständen des Chromat-Ions geschlossen. Es gelingt jedoch nicht, unter der Annahme eines Gleichgewichts aus der Extinktion von CrO_4^{2-} - u. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen die Extinktionskurve in verd. Säuren zu errechnen. — Eine Zuordnung der Meßergebnisse zu bestimmten Absorptionsmechanismen wird versucht. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 90–95. 1948. Szeged, Ungarn, Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.)

SCHÖTTLER. 122

René de Malleman und François Suhner, *Drehungsvermögen von dampfförmigen Siliciumtetrachlorid und Cyclohexan*. Für dampfförmiges SiCl_4 (I) $d_{\text{mes}} = 0,00638$, $p = 723$ mm, $t = 67^\circ$ ergaben die Messungen: für $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ $78'$, die Dispersionen 1,14 (546) u. 1,91 (436), die spezif. Drehung $[\Lambda] = [\Omega] = 3,21 \cdot 10^{-6}$ rad. u. das mol. Rotationsvermögen $[\Omega]_{\text{M}} = (54,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$. Für fl. I, $d_{20/20} = 1,484$; $n_{578} = 1,4161$; $[\Lambda] = 4,01 \cdot 10^{-6}$, $[\Omega]_{\text{M}} = 1,13$ (5), (546); $[\Lambda]_{\text{M}} = 68,15 \cdot 10^{-5}$. Für dampfförmiges C_6H_{12} (II) $d_{\text{mes}} = 0,00277$, $p = 700$ mm, $t = 86^\circ$; $41'$; Dispersionen 1,12 (546) u. 1,84 (436); $[\Lambda] = 3,857 \cdot 10^{-6}$ u. $[\Omega]_{\text{M}} = 31,8 \cdot 10^{-5}$ rad. $[\Lambda]_{\text{M}} = 68,15 \cdot 10^{-5}$; $[\Omega]_{\text{M}} = 54,15 \cdot 10^{-5}$. — Für fl. II ist $[\Lambda] = 4,852 \cdot 10^{-6}$; $[\Lambda]_{\text{M}} = 40,75 \cdot 10^{-5}$; $[\Omega]_{\text{M}} 32,0 \cdot 10^{-5}$ rad. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 804–05. 27/10. 1948.)

GOTTFRIED. 122

A. Wightman, *Beitrag zu Polarisierungseffekten bei der Compton-Streuung*. Vf. skizziert eine Herleitung der Wahrscheinlichkeit der COMPTON-Streuung für einen willkürlichen Anfang- u. Endzustand der Lichtpolarisation. Das Ergebnis wird auf den Fall zweier aufeinanderfolgenden COMPTON-Streuungen angewandt u. Möglichkeiten der experimentellen Bestätigung werden diskutiert. Durch geeignete Wahl der Koordination wird ferner eine Vereinfachung der Berechnungen der COMPTON-Streuung bei der Analyse der Polarisation der Vernichtungsquanten erzielt. (Physic. Rev. [2] 74. 1813–17. 15/12. 1948. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.)

LIERMANN. 122

F. A. Kröger, *Lumineszierende Stoffe*. Übersicht über Begriff, Eigg., Entstehung u. Erzeugung der Lumineszenz. (Chem. Weekbl. 44. 617–20. 30/10. 1948. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.)

WESLY. 125

E. I. Adirowitsch, *Das gültige Abklinggesetz der Phosphoreszenz von Kristallen*. Es wird gezeigt, daß das elementare Abklinggesetz bei Verwendung dimensionsloser Einheiten nur von einem Parameter, dem Grundparameter der Phosphoreszenz γ abhängt. Die übrigen Parameter der Phosphore beeinflussen nur die Größe der charakterist. Einheiten der Zeit, Intensität u. der Lichtsumme. Das Abklinggesetz bei Sättigung der Phosphoreszenz wird untersucht u. festgestellt, daß diese vom Anregungsgrad abhängt. Die Ergebnisse der Rechnungen werden mit bekannten experimentellen Daten verglichen, bes. für $\text{CaS} \cdot \text{Bi}$ u. $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ -Phosphore. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 58–73. Jan. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HELMS. 125

W. L. Lewschin, *Über die Natur der verschiedenen Arten des Leuchtens von Phosphoren mit niedrigen Lokalisationsniveaus*. Bei $\text{CaS} \cdot \text{SrS} \cdot \text{Ce}$, Sm , La -Phosphoren wurden tiefe Niveaus für das Aufblitzen u. flachere bei der Phosphoreszenz festgestellt. Die Elementarprozesse, welche zu diesen Formen des Leuchtens führen, werden gedeutet u. eine Beziehung ihrer Intensitäten in den verschied. Stadien des Leuchtens aufgestellt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 82–95. Jan. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HELMS. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

G. K. Mehta, *Phänomene der Hochfrequenzentladung*. Zusammenfassender Überblick über die elektrodenlose Entladung u. die Hochfrequenzentladung mit äußeren oder inneren Elektroden. — 66 Literaturzitate. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5. Sect. A 63–78. März 1948. Bombay, Royal Inst. of Science, Phys. Dep., Spectrosc. Labor.)

GOTTFRIED. 131

R. F. Saxe und J. M. Meek, *Entwicklung von Funkenentladungen*. Mit der Anordnung einer positiven Spitze gegen eine negative Platte in Luft bei Atmosphärendruck wird der zeitliche Verlauf der Leuchterscheinungen über einen Photozellenvervielfacher mit angeschlossenem Kathodenstrahloszillographen registriert. Ist die Dauer des angelegten Spannungstoßes kleiner als die Zündverzögerung, so kann sich nur der Vorentladungskanal ausbilden, u. der Lichtimpuls erreicht sein Maximum nach ca. $5 \cdot 10^{-8}$ Sekunden. Das Licht wird von einem etwa halbkugelförmigen Raum um die positive Spitze emittiert. Bei länger andauernden Spannungstoßen wurde das Vorwachsen der ersten Lawine auf ähnliche Art beobachtet, bes. auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit, indem dem Entladungskanal gegen die Photozelle abgedeckt u. die Photozelle hinter einen Schlitz mit veränderlicher Lage in diese Abdeckung gestellt wurde. (Nature [London] 162. 263–64. 14/8. 1948. Liverpool, Univ., Electr. Engng. Dep.)

PIELOW. 131

M. J. Kofoid, *Beobachtungen an Bogenentladungen bei niedrigen Drucken*. Es werden spektrograph. Unterss. zur Best. von Elektrodenmaterial (*Al, Fe, Cu u. W*) im Bogen beschrieben. Bei wachsendem Gasdruck steigt im Bogen bei gegebenem Strom u. gegebener Länge bei einem krit. Druck der Betrag von Kathodenmetall plötzlich an. Der krit. Druck wächst, wenn die Bogenlänge verkleinert wird. Der Schmelzleck liegt bei magnet. Kathodenmaterial in der Mitte u. bei unmagnet. am Rande der Kathode. (J. appl. Physics 19. 399—404. April 1948. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Lab.)

A. KUNZE. 131

Nelson Laycock und Gordon T. Winch, *Zu den lokalen Schwankungen der Empfindlichkeit in photoelektrischen Zellen*. Die Metallschichten von Photozellen können an verschied. Stellen ihrer Oberfläche verschied. starke Photoempfindlichkeit aufweisen. Vff. betonen jedoch auf Grund eigener Erfahrung, daß entgegen Angaben in der Literatur bei Beachtung aller Fehlerquellen auch mit Photozellen reproduzierbare Präzisionsmessungen ausgeführt werden können. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226. 1445. 3/5. 1948.)

FUCHS. 135

N. Alexejewski, *Supraleitung von Wismutverbindungen*. Auf Grund der festgestellten Supraleitfähigkeit des Bi_3Ni wurden Bi_4Rh , Bi_2Rh , Bi_3Ca , Bi_2Pt , Bi_2Cr untersucht u. die ersten 3 Verb. als supraleitend mit den Umwandlungspunkten 2,75; 2,2; 1,7° K gefunden. Die übrigen waren nicht supraleitend, ebenso wie die folgenden Verb., die bis zu den in Klammern stehenden Temp. geprüft wurden: SbCu , SbCo , SbNi , SbFe , Bi_3Pt (1,80° K); CaSe , PbSe (1,70° K); Bi_2Cr , As_2Cu (1,57° K); Sb_4Fe (1,45° K.). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 101—02. Jan. 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HELMS. 136

Walther Gerlach und Annemarie Temesváry, *Über die Transformierbarkeit von Magnetisierungskurven und die Temperaturabhängigkeit der Wechselfeldidealisierung*. An Hand einer Reihe von experimentellen Beispielen wird gezeigt, daß im Gebiet der irreversiblen Magnetisierungsprozesse eine Reihe von Eigenschaftsänderungen zur Deckung gebracht werden können, wenn als Feldkoordinate H/H_0 oder H/σ_1 u. als Magnetisierungsordinate $\cos \theta$ (\cos des mittleren Winkels der Magnetisierungsvektoren zur Feldrichtung) eingeführt wird. Die Zunahme von $\cos \theta$ durch Wechselfeldidealisierung, bezogen auf gleiche Ausgangszustände $\cos \theta_0$, ist streng unabhängig von der Temperatur. (Z. Physik 124. 570—79. 1948. München.)

FAHLENBRACH. 137

H. J. Lindenhovius und J. C. van der Breggen, *Die Messung der Permeabilität und der magnetischen Verluste von nichtleitendem ferromagnetischen Material bei hohen Frequenzen*. Zur schnellen u. sorgfältigen Messung der Permeabilität u. Verluste nichtleitender ferromagnet. Werkstoffe bei Hochfrequenz werden zwei Einrichtungen beschrieben, u. zwar für den Frequenzbereich von 30 bis 300 MHz ein koaxialer Resonator mit Endkapazitäten. Es wird dabei die Resonanzfrequenz des Resonators mit der Prüfprobe u. einem guten Leiter bestimmt u. daraus auf Permeabilität u. Verluste geschlossen. Oberhalb 300 MHz wird mit einem LECHER-System gearbeitet. Die Methoden werden zu Vergleichsmessungen an Fe-Pulverpreßlingen u. an Ferriten (Ferroxube) verwendet. (Philips Res. Rep. 3. 37—45. Febr. 1948. Eindhoven, Philips' Gloeilampenfabrieken.)

FAHLENBRACH. 137

Allen B. Scott und Thomas M. Cromwell, *Die magnetische Suszeptibilität von atomarem Jod*. Vff. bestimmen die Suszeptibilität von J-Atomen, indem sie mittels einer besonderen sehr empfindlichen Torsionswaage bei einer Feldstärke von ≈ 8000 Oe. die Suszeptibilität von Joddampf von ca. 3 at bei 1030 u. 1127° bestimmten; Messungen bei 470° dienten zur Ermittlung der Korrekturen. Der gefundene χ_{Mol} -Wert ist $8,7 \cdot 10^{-4}$ bei 1030° u. $1,2 \cdot 10^{-4}$ bei 1127°. Die Gleichung von Van Vleck liefert bei der Annahme eines $^2P_{3/2}$ -Terms u. j-j-Koppelung (g -Wert 1,38) einen χ_{Mol} -Wert von 6,84 bzw. $6,37 \cdot 10^{-4}$. Der experimentelle Wert liegt außerhalb des wahrscheinlichen Fehlers der Messungen, aber innerhalb des möglichen Fehlers. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3981—84. Dez. 1948. Corvallis, Oregon State College, Dep. of Chemistry.)

W. KLEMM. 137

Irène Kadomtzeff, *Untersuchung der magnetischen Suszeptibilitäten und der Parachore einiger Stannane und Distannane*. Es werden die magnet. Suszeptibilitäten u. Parachorwerte, u. zwar die molekularen sowie die Moduln des Metalls, von folgenden Substanzen bestimmt: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$; $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2$; $[(\text{C}_2\text{H}_7)_3\text{Sn}]_2$ u. $(\text{C}_2\text{H}_7)_3\text{Sn}$; $(\text{CH}_2)_6\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$. Die Meßergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Trägt man für die Stannane die gefundenen atomaren Suszeptibilitäten u. Parachorwerte graph. gegen die Anzahl der C-Atome auf, dann ergibt sich, daß sich die Moduln im umgekehrten Sinne mit der Anzahl der C-Atome ändern, jedoch nicht in einer kontinuierlichen Weise. Vergleicht man die Distannane mit den Stannanen, wo das Sn an die gleichen organ. Radikale gebunden ist, dann ist festzustellen, daß die Moduln des Metalls keinen merkbaren

Unterschied zeigen, wenn sich zwischen den beiden Sn-Atomen des Distannans ein KW-Radikal befindet. Sind jedoch die beiden Sn-Atome benachbart, dann ist ein Absinken des Diamagnetismus feststellbar, bes. in $[(C_3H_7)_3Sn]_2$. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 407—09. 2/2. 1948.)
GOTTFRIED. 137

M. R. J. Wyllie, *Einige elektrochemische Eigenschaften von Schiefer-tonen*. In Fortführung der von MARSHALL u. Mitarbeiter (vgl. C. 1943. I. 2074 u. früher) beschriebenen Verss. über die Best. der Aktivität von Elektrolytsgg. unter Verwendung verschied. Membranen führte Vf. ähnliche Messungen aus, bei denen als Elektrolyt NaCl u. als Membran *Schiefer-ton*, teils als Conemaugh (I), teils als Woodford (II), dienten. Die so gemessenen u. unter Verwendung bekannter Aktivitäten u. der NERNSTschen Gleichung berechneten Potentiale stimmen für Konz. unterhalb 1 Mol/Liter recht gut miteinander überein. Oberhalb 1 Mol/Liter kann auch bei II noch die NERNSTsche Formel angewandt werden, während sie bei I versagt. Die Verss. zeigen, daß I u. II unterhalb 1 Mol/Liter die Eigg. einer Na-Elektrode besitzen u. daher zur Messung von Na⁺-Aktivitäten verwendet werden können. (Science [New York] 108. 684—85. 17/12. 1948. Pittsburgh, Penn., Res. & Develop. Comp.)
FUCHS. 139

A. von Zeerleder und W. Hübner, *Die anodische Oxydation des Aluminiums in verschiedenen zusammengesetzten Oxalsäurelösungen*. Bei der anod. Oxydation von Al nach dem Ematal(I)-Verf. erhält die Oxalsäure (II)-Lsg. Zusätze an Borsäure, Citronensäure u. Ti-K-Oxalat. Verschied. zusammengesetzte Elektrolyte werden nach pH, Temp. u. Stromdichte sowie durch Ersatz einzelner Komponenten des I-Elektrolyten variiert. Der I-Elektrolyt nimmt eine Mittelstellung zwischen solchen mit geringerer u. mittlerer Lösungskraft ein. Reine II-Elektrolyte lösen mit steigender Temp. steigende Mengen der Oxydschicht wieder auf. Bei pH unter 1 werden n. Schichten erzeugt. pH-Werterhöhung gibt Schichten mit Ventilcharakter, die dünn, porenarm u. irisierend sind. Pufferung der II-Lsg. fördert Ventilschichtbildung. u. bei niedrigen pH-Werten wird mit sinkender Konz. die Irisierung stärker, bei 70—85° bilden sich (in einem engen pH-Bereich) opake, nicht anfärbare (porenfreie) Schichten von weniger als 10 Mikron Dicke. Bei hoher II-Konz. u. tiefen pH-Werten verhält sich der I- wie ein II-Elektrolyt. Mit steigendem pH-Wert tritt zwar auch Irisieren ein, aber die Schicht bleibt dicker u. anfärbbar. Bei n. Formierung (30 Min., 55° ± 15°) werden Dicken von 15µ u. Opazität über ein großes pH-Gebiet erzielt. Durch Ti-Einlagerung in die Schicht wird die Opazität besser. Wird Ti im II-Elektrolyten weggelassen, erhält man im ganzen pH- u. Temperaturbereich durchsichtige u. farblose Schichten u. die Leitfähigkeit wird größer. Das Opakwerden der Schichten wird von der Spannung u. der Zus. des Elektrolyten beeinflusst. Die günstigsten Formierungsbedingungen für die verschied. Elektrolyttypen zur Erzeugung opaker Schichten werden angegeben. (Chimia [Zürich] 3. 77—84. 15/4. 1949.)
FREE. 141

C. A. Reed und W. Schriever, *Makroskopische Raumladungen in Elektrolyten während der Elektrolyse*. Kurzmittteilung zu der C. 1950. II. 143 referierten Arbeit. (Proc. Oklahoma Acad. Sci. 29. 83. 3/12. 1948. Univ. of Oklahoma.)
GABRIELE GÜNTHER. 141

J. O'M Bockris, *Neue Ergebnisse über die Wasserstoffüberspannung*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung der Wasserstoffüberspannung. — 162 Literaturzitate. (Chem. Reviews 43. 525—77. Dez. 1948. London, Imp. Coll. of Sci., Dep. of Chem.)
J. FISCHER. 143

F. X. Eder, *Das Grenzgebiet zwischen elektrischen Millimeterwellen und dem langwelligen Ultrarot*. Kurzer Überblick über die verschied. Methoden zur Erzeugung kurzer elektr. Wellen im mm-Gebiet. Charakterist. ist der starke Abfall der Strahlungsintensität der atomaren Strahler mit steigendem λ wie der makroskop. Oscillatoren (bes. Magnetron u. Klystron) mit fallendem λ. Zwischen λ = 0,5 u. 1 mm liegt ein Gebiet minimaler Strahlungsintensität. Ähnliche Verhältnisse liegen auch für die Nachweismethoden (therm. Empfänger wie Bolometer u. a. auf der einen u. Kristalldetektoren auf der anderen Seite) vor. (Funk u. Ton 1948. 491—98. Okt.)
FUCHS. 144

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

T. Mátrai, *Statistik mehratomiger Gase mit asymmetrischen Molekülen*. Ausdehnung der statist. Berechnungen, die SZÉLL für mehratomige Gase mit symmetr. Moll. gemacht hat, auf mehratomige Gase mit asymmetr. Molekülen. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 145—53. 1948. Szeged [Ungarn], Univ. Inst. de Phys. théor.)
CRAMER. 146

Jacques Duclaux, *Kompressibilität von Gasen als Funktion der Temperatur*. Trägt man die Kurven, die $P(V-b)/RT$ als Funktion von $\log(V-b)$ darstellen, für verschied. Temp. auf, so zeigt sich, daß sie auseinander durch Änderung des Maßstabes der Abszisse hervor-

gehen. Diese Beziehung, die an O₂ u. N₂ bei Temp. zwischen +20° u. -116° bzw. 141° sowie an Ar geprüft wurde, bedeutet, daß jedes Gas ein von der Temp. unabhängiges Gesetz der Kondensation hat, jedoch jedes Gas ein andres. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände kann daher höchstens noch für solche Gruppen von Gasen gelten, die sämtlich eine einheitliche Struktur haben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1124 bis 1126. 29/11. 1948.) KIRSCHSTEIN. 148

I. Prigogine, *Bemerkung zur Dynamik von Gasmischungen mit Diffusion*. Vf. gibt Beziehungen über den Impulsaustausch zwischen den Teilchen einer diffundierenden Gasmischung. Eine Gleichung, die die dynam. Verhältnisse des Syst. beherrscht, wird durch Einführung des Druckensors auf eine einfache Form gebracht. In den Gleichungen für den Drucktensor tritt die Temp. nicht explizit auf. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 34. 789-94. 1948.) v. BOGDANDY. 149

Evry Schatzman, *Entropie einer Gasmischung, die sich im Ionisationsgleichgewicht befindet*. Vf. berechnet die Entropie eines Gasgemisches, das mit seinen Ionisationsprodd. im Gleichgewicht steht. Da die Adiabaten wie die Isentropen verlaufen, kann man aus dem log P-S-Diagramm die Adiabaten der Gasmischung erhalten, was bes. für astrophysikal. Zwecke wichtig ist. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 34. 748-53. 1948. Brüssel, Univ. libre.) v. BOGDANDY. 154

A. D. Pogorelyi, *Thermische Dissoziation der Sulfide des Zinks und des Cadmiums*. Es wurde eine neue Bestimmungsmeth. für die Dissoziationskonstanten von ZnS u. CdS unter Zugrundelegung von 2 Versuchswerten ausgearbeitet, dabei war die Gesamtmenge des Metalls in neutraler u. Wasserstoffatmosphäre in Gleichgewicht mit festem Sulfid. Diese Werte wurden durch Best. der Spannung des gesätt. Dampfes ermittelt, wofür eine neue Meth. ausgearbeitet wurde. Die Best. der Dissoziationskonstanten für die beiden Sulfide in Abhängigkeit von der Temp. erfolgt nach den Formeln: $\log K_{ZnS} = -40585/T + 21,012$ u. $\log K_{CdS} = -33970/T + 20,486$. ZnS-Dämpfe sind bei 800° zu 20% u. bei 1200° zu 92% dissoziiert; die Dissoziation von CdS-Dämpfen erfolgt bei 1100° zu 96%. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 731-45. Juni 1948. Dsaudshikan, Nordkaukas. Hüttenmetallurg. Inst.) FÖRSTER. 156

Je. Borowik, *Eine Formel für die Wärmeleitung von Flüssigkeiten*. Vf. schlägt folgende empir. Formel für die Wärmeleitung von Fl. vor: $\lambda = k_1 (C_V + \frac{9}{4} \cdot R) W/r^2$ (C_V Molwärme; R Gaskonstante, W Schallgeschwindigkeit, r Mol.-Radius, k_1 Konstante). Diese Beziehung soll bes. die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit beim Übergang einer Fl. zum Gas wiedergeben. Gute Übereinstimmung von berechneten u. experimentellen Werten fand man für die folgenden Stoffe (die Zahlen bedeuten die Temp. in Grad C) N₂ - 183; O₂ - 183; H₂O 0,40; C₂H₅OH 0,50; CH₃OH 30; C₆H₆ 10,50; CH₃COCH₃ 0,50; CH₃OCH₃ 0,30; C₆H₅CH₃ 0,50; CCl₄ 23. Für N₂ ist noch der Zusammenhang der nach der angegebenen Formel berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit mit der D. bei Temp. von -70° bis zu 50° u. Drucken bis zu 1000 at angeführt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 48-51. Jan. 1948. Physiko-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) HELMS. 158

Daniele Sette, *Über einige optische Wirkungen der Ultraschallwellen*. Wenn ein parallel zur Ebene des Quarzes sich fortpflanzendes Bündel von Lichtstrahlen auf ein Syst. von Ultraschallwellen fällt, tritt eine mit dem Abstand vom Quarz zunehmende Asymmetrie auf, wobei das Spektr. 1. Ordnung, dessen Richtung der kürzere Weg im Ultraschallfeld entspricht, die größere Linienzahl aufweist. Vf. nimmt an, daß es sich um einen Volumeneffekt handelt. (Ricerca sci. 18. 1332-36. Okt. 1948. Rom, Ist. naz. di Elettroacustica O. M. Corbino.) R. K. MÜLLER. 159

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

O. Scarpa, *Thixotropie und Pseudothixotropie*. Systematik. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 367-71. April 1948.) FALKENHAGEN. 163

Raphaël Matalon, *Reversible und irreversible Eigenschaften von Oberflächenfilmen. Umkehrkurven*. Bei genügender Stabilität der gespreiteten Oberflächenfilme kann man diese nach der Dehnung auch komprimieren u. so Umkehrkurven aufnehmen. Diese Umkehrkurven überlagern sich den Dehnungskurven, wenn die Konz. des gelösten Stoffes der maximalen Erniedrigung der Oberflächenspannung entspricht u. der an der Oberfläche adsorbierte Stoff keine chem. Veränderung erfährt. Irreversibles Verh. der Oberflächenfilme beobachtet man bei Stoffen, die sich in einer physikal. bes. stabilen Form an der Oberfläche anreichern, wie z. B. Saponin; Na-Oleat u. Proteine erfahren Veränderungen an der Oberfläche (Hydrolyse bzw. Denaturierung). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 590-91. 20/9. 1948.) HENTSCHEL. 166

R. Auerbach, *Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit*. Vf. stellt eine empir. Beziehung zwischen Oberflächenspannung, D. u. Schallgeschwindigkeit auf. Die daraus für Fl. berechnete Oberflächenspannung wird mit den nach den üblichen Methoden gefundenen Werten verglichen. Die Schallgeschwindigkeit kann durch Kompressibilität bzw. (bei festen Stoffen) Elastizitätsmodul ersetzt werden u. dann die Oberflächenspannung von Gasen u. festen Stoffen mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden. (Experientia [Basel] 4. 473—74. 15/12. 1948.) SCHOON. 166

G. P. Mitkewitsch, *Untersuchung einiger Fragen der Synärese der Schäume*. Mit Hilfe eines opt. Spezialgerätes zur gleichzeitigen Aufnahme der oberen u. unteren Schaumgrenze, der Blasengröße u. des Vol. von Fl. u. Schaum wird die zeitliche Veränderung der Schaumhöhe u. der Größe der Schaumbläschen (0,25- bzw. 0,5%ig. Lsg. von Malzkeimen als Schaumbildner) während 5—9 Min. automat. photographiert. Der Einfl. der Synärese auf die Beständigkeit des Schaums ist am größten zu Beginn der Schaumbldg. u. fällt dann steil ab. Das Maximum des Schaumvol. wird vor der merklichen Abscheidung von Fl. aus dem Schaum erreicht. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 739—43. Juli 1948. Chem. Inst. der Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Kolloidchemie.) AMBERGER. 166

Ss. W. Karpatschew, W. P. Kotschergin und Je. F. Jordan, *Untersuchung der Elektrocapillarscheinungen an Zinn und Wismutamalgame*. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Amalgame vom chem. Potential des zum Hg hinzugefügten Metalles bei verschied. Werten der Potentiale zeigt ein Minimum beim Sn- u. ein Maximum beim Bi-Amalgam. Bei 420° wurde die Spannung des Hg-Dampfes über den Sn- u. Bi-Amalgamen bei verschied. Prozentgehh. dieser Metalle im Amalgam gemessen. Die Kurven weichen von der dem RAOULTSchen Gesetz entsprechenden Geraden nur wenig ab, u. zwar die des Bi nach oben u. die des Sn nach unten. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 521—26. April 1948. Swerdlowsk, Labor. für Elektrochem. der Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 167

R. C. L. Bosworth, *Eine Deutung der Viscosität von Flüssigkeiten*. Theoret. wurde ein Ausdruck für die Viscosität einer Fl. abgeleitet: $\eta = 1,047 RT/V \cdot \lambda_t/c_t$ (V Molvol., λ_t mittlere freie Weglänge der Phononen u. c_t Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit). Ist λ_t der mittlere Abstand eines beliebigen Punktes in der Fl. von einem Loch im Gitter, so ist $\eta = 1,75 \cdot 10^{-7} M^{5/6}/T^{1/2} \rho^{1/3} \beta_t$ (M Molekulargewicht, ρ D. u. β_t adiab. Kompressibilität). Für n. Fl. ergibt sich gute Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Daten; für assoziierte Fl. erhält man mit Hilfe der zweiten Formel zu tiefe Viscositätswerte, für Hg zu hohe Werte. (Trans. Faraday Soc. 44. 308—17. Mai 1948. Killara, New South Wales, 41 Spencer Road.) GOTTFRIED. 172

L. N. Liebermann, *Die Massenviscosität (bulk viscosity) von Flüssigkeiten*. Die Existenz von Massenviscosität in Fl. wird für eine mögliche Erklärung für die Nichtübereinstimmung zwischen der aus der Scherviscosität berechneten u. der beobachteten Schallabsorption herangezogen. Vf. zeigt, daß die Strömungsgeschwindigkeit in einer Fl. proportional der Kraft in dem Schallstrahl u. der Größe b ($b = (1/3 \nu + \nu')/\nu$, (ν u. ν' Koeffizienten der Scherviscosität u. der Massenviscosität) ist. Ist die Viscosität allein für die Schallabsorption verantwortlich, so ist b auch das Verhältnis der beobachteten zu der auf Grund der Scherviscosität berechneten Absorption. Die Größe b kann man erhalten aus dem Verhältnis des Strömungsdrucks zu dem Strahlungsdruck in Zusammenhang mit einer Beobachtung der Strömungsgeschwindigkeit, welche man durch Suspension feiner Teilchen in der Fl. u. photographieren ihrer Bewegung erhält. Das Verhältnis der Drucke erhält man durch Einführen einer dünnen Al-Scheibe in die Achse des Schallstrahls. Vorläufige Messungen ergeben, daß b für CCl_4 von der Größenordnung 13 in Übereinstimmung mit aus der Schallabsorption berechneten b -Werten ist. (Physic. Rev. [2] 73. 537—38. 1/3. 1948. Univ. of California.) GOTTFRIED. 172

Bertil Enoksson, *Der Einfluß der Lösungsmittelbewegung auf die Sedimentation*. Bei der Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit ist der Umstand zu berücksichtigen, daß sich während der Bewegung des (hydrodynam.) Vol. der Teilchen zum Boden des Gefäßes das Medium in entgegengesetzter Richtung bewegt. Für vereinfachte Fälle gilt: $S_1 = \sigma_1 (1 - c_1 \varphi_1)$, wobei φ_1 das spezif. Sedimentationsvol., S_1 die Sedimentationskonstante in bezug auf die Gefäßwand, σ_1 die Sedimentationskonstante in bezug auf das freie Lösungsm. u. c_1 die Konz. des sedimentierenden Stoffes bezeichnet. Für einige Serumproteine ergeben sich φ_1 -Werte zwischen 9,6 bis 14. Bei Dissoziation der Moll. in Ionen sind noch die elektr. Ladungseinfl. zu berücksichtigen. (Nature [London] 161. 934 bis 935. 12/6. 1948. Upsala, Univ.) HENTSCHEL. 174

O. M. Todess und A. K. Bondarewa, *Zur Theorie der Adsorptionsgleichgewichte an un-einheitlichen Oberflächen*. Im Anschluß an die Arbeit von ROGINSKI u. TODESS (Acta

physicochim. URSS 21. [1946.] 519) werden die Abweichungen von der LANGMUIRSchen Gleichung ausführlich untersucht u. die verschied. Ansätze für die Lsg. der LANGMUIRSchen Gleichung diskutiert. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 693—707. Juli 1948.)

AMBERGER. 176

Rachel Glaeser, *Über den Bildungsmechanismus der Komplexe Montmorillonit-Aceton*. Es wurde die Adsorption von Acetondampf durch Montmorillonit in Abhängigkeit vom relativen Acetondampfdruck u. von dem Feuchtigkeitsgeh. des Minerals gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß die vorausgehende Hydratation des Montmorillonits für die Bldg. eines Komplexes mit Aceton notwendig ist. Die Bldg. verläuft folgendermaßen: Hydratation des Minerals; Auflöserung von Aceton im Hydrat, wobei die Aufquellung vom Grad der vorausgegangenen Hydratation abhängt, möglicherweise Entwässerung bei konstanter Quellung. — Der Hydratationszustand ist nicht homogen; wenn z. B. $\frac{1}{10}$ der Intervalle eine Wasserschicht aufweist, so entsteht ein Komplex mit 1 Schicht Aceton, indem das W. aus einer acetongefüllten Schicht in eine andere übergeht u. diese für Aceton öffnet. Der Komplex mit zwei Acetonschichten scheint das größte Existenzgebiet zu haben. Es kann allerdings sein, daß diese Tatsache daher rührt, daß zweiseichtige Hydrate in einem sehr ausgedehnten Feuchtigkeitsbereich vorliegen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 935—37. 15/3. 1948.)

K. SCHUBERT. 176

A₆. Strukturforschung.

S. E. Q. Ashley und R. C. Newton, *Kartei für Röntgenstrahlen-Pulver-Beugungsdiagramme*. Beschreibung einer Kartei nach dem Kardex-System zur bequemen u. raschen Auffindung von Diagrammdaten. (Analytic. Chem. 20. 657—58. Juli 1948. Pittsfield, Mass., General Electric Comp.)

FREYTAG. 181

M. J. Buerger, *Einige Beziehungen zwischen F' und F'' der Röntgenbeugung*. Strukturtheoret. Berechnungen. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 277—85. 15/6. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Crystallographic Labor.)

GOTTFRIED. 181

H. Boersch, *Der Einfluß der inkohärenten Streuung auf die Kristallgitterinterferenzen von Elektronen- und Röntgenstrahlen*. Es wird versucht, die Interferenzintensität des Amplitudengitters abzuschätzen. Hierbei wurde gefunden, daß die Interferenzintensitäten des Kristallphasengitters groß sind im Vgl. zu denen des Kristallamplitudengitters. Wegen der Phasenverschiebung von 90° zwischen den Interferenzen der beiden Gitter ist daher eine Intensitätsänderung des Interferenzdiagramms des Phasengitters durch Berücksichtigung des Amplitudengitters nicht zu beobachten. Auch eine Verschiebung des Amplitudengitters um eine halbe Gitterperiode ändert an diesem Ergebnis nichts, da sie nur eine Phasenverschiebung von 180° im Interferenzdiagramm zur Folge hat. (Optik 3. 24—27. 1948. Tettmang, Würt., Inst. de Rech. Sci.)

GOTTFRIED. 181

K. Beyersdorfer, *Molekülabbildung im Übermikroskop*. An Hand von 4 Elektronenbildern werden die derzeitigen Möglichkeiten u. die Grenzen der Übermikroskopie besprochen. (Physik. Bl. 4. 520. 1948. Mosbach, Süddeutsches Labor.)

O. ECKERT. 181

E. Götz und A. Recknagel, *Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops*. Die verschied. experimentellen Verff. zur Best. des Auflösungsvermögens eines Elektronenmikroskops werden diskutiert. Messung des Intensitätsüberganges an der Kante, Ausmessung der Entfernung zweier Punkte, Ausmessung der Entfernung einzelner Beugungsstreifen bei FRESNELScher Beugung an der Kante u. Abb. realer Gitter (z. B. Diatomeenschale). Für das elektrostat. Mikroskop wird mit FRESNELScher Beugung ein Auflösungsvermögen von $5,2 \mu$ nachgewiesen. (Arch. techn. Messen 1948. T 63, T 64. April.)

v. BORRIES. 181

F. Borgnis, *Allgemeine Eigenschaften der paraxialen elektronenoptischen Abbildung*. Es wird bes. der Fall betrachtet, daß die Abb. ganz oder teilweise innerhalb des Feldes zustande kommt. U. a. ergibt sich dabei ein allg. geometr. Beweis des Satzes von LANGRANGE-HELMHOLTZ für die Elektronenoptik. (Helv. physica Acta 21. 461—79. 20/12. 1948.)

WESLY. 181

A. F. Kirkpatrick und Evelyn Gagnon Davis, *Elektronenmikroskopische Goniometrie*. Die von DONNAY u. O'BRIEN (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17. [1945.] 593) angegebene Meth. zur Berechnung der Achsenwinkel von Kristallen aus den im Mikroskop gemessenen ist auch auf die im Elektronenmikroskop gemessenen Kristallwinkel mit Erfolg anwendbar. (Analytic. Chem. 20. 965—68. Okt. 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Res. Labor.)

GOTTFRIED. 181

Walter Theilacker, *Wirkungsradien gebundener Atome*. Vf. weist darauf hin, daß die von STUART (C. 1935. I. 3381) ermittelten Wirkungsradien gebundener Atome bei Berührung mit gleichen Atomen bei der Anwendung sich häufig als zu groß herausstellen. Er gibt ein neues Verf. zur Abschätzung dieser Wirkungsradien. Das Verf. beruht darauf, daß für die Koordinationszahl nicht nur bei typ. Ionenkristallen, sondern auch bei homöopolaren u. Koordinationsverb. das Verhältnis der Wirkungsradien des Zentralatoms u. der Außenatome bestimmend ist. Vf. berechnet auf diese Weise aus den Atomabständen (Literaturwerte) vieler Verb. folgende Wirkungsradien: C 1,23 (1,45); N 1,17 (1,35); O 1,13 (1,22); F 1,12 (1,25); Cl 1,45 (1,58); Br 1,62 (1,7); J 1,84 (1,82); S 1,55 (1,54); H \geq 0,8 (\sim 0,9). In Klammern sind jeweils die Werte von STUART angegeben. (Z. Naturforsch. 3b. 233–37. Juli/Aug. 1948. Tübingen.) W. FABER. 182

M. J. S. Dewar, *Die Struktur des Ozons*. Die früher vom Vf. (C. 1946. I. 168) vorgeschlagene Struktur des O₃ — spitzwinkliges Dreieck — konnte in allen Punkten bestätigt werden. Unters. der Struktur mit Hilfe der Molekülbahentheorie sowie eine krit. Unters. der in der Literatur bekannten Daten über Dipolmoment, Reaktionsfähigkeit, Infrarotspekt., Absorptionsspekt., spezif. Wärme u. Elektronenbeugung erwiesen sich als mit der vorgeschlagenen Struktur verträglich. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1299 bis 1305. Sept. Maidenhead, Berkshire, Maidenhead Court, The Islet.) GOTTFRIED. 182

P. Torkington, *Veränderung der Kraftkonstante mit dem Ionisationspotential und der Polarisierbarkeit für einige Halogenverbindungen*. Für die Serien HX, CX₄, SiX₄, BX₃, PX₃ u. CH₃X wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Kraftkonstante k_{A-X} u. dem Ionisierungspotential V_1 des Halogenatoms X gefunden. Die Neigung $\delta k/\delta V_1$ der Geraden hängt von der Stellung des Atoms A im Period. Syst. ab. Ferner wird auf eine (vielleicht ebenfalls lineare) Beziehung zwischen den Kraftkonstanten zweiatomiger Moll. HX u. X₂ u. den entsprechenden, aus Dispersionsdaten erhaltenen Elektronenpolarisierbarkeiten hingewiesen. (Nature [London] 161. 724–25. 8/5. 1948. London, W. 14, 39a Palliser Road.) SCHOENECK. 182

H. Van Brederode und H. Gerding, *Berechnung von Kraftkonstanten der Molekeln P₄O₆, P₄O₁₀ und P₄O₆S₄ mit Hilfe der Ergebnisse des Raman-Effektes*. Es werden die numer. Gleichungen für die totalsymmetr. Schwingungen der Moll. P₄O₆, P₄O₆S₄ u. P₄O₆O₄ der Symmetrie T_d abgeleitet. Dafür wurden die aus Elektronenbeugungsaufnahmen bekannten Abstände u. Winkel benutzt. Da bei P₄O₆ nur eine sehr breite, vollständig polarisierte Linie gemessen wurde, so wurde zufällige Entartung zweier Frequenzen angenommen. Unter der weiteren Annahme gleicher Deformationskräfte konnte dann $f_{P-O} = 4,75 \cdot 10^5$ dyn/cm u. $d_1 = d_2 = 0,35 \cdot 10^5$ dyn/cm in guter Übereinstimmung mit den Elektronenbeugungsverss. berechnet werden. Um bei den beiden anderen Moll. eine Berechnung zu ermöglichen, werden im P₄O₆-Käfig dieselben Kräfte angenommen wie im P₄O₆ selbst u. das Verhältnis 13,6 für die Valenzkraft zur Deformationskraft. Damit wurde gefunden für $f_{P-S} = 5,5$ u. $f_{P-O} = 11,0 \cdot 10^5$ dyn/cm. Der erste Wert stimmt gut mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsverss. überein, der zweite zeigt starke Abweichung. Schließlich werden noch die Bewegungen der Atome bei den verschied. totalsymmetr. Schwingungen berechnet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 677–84. Nov. 1948. Amsterdam, Univ., Labor. anorg. u. allgem. Chem.) GOUBEAU. 182

Josef Goubeau, *Über Isosterie*. An Hand einfacher Beispiele wird gezeigt, daß der bisher benutzte Begriff „Isosterie“ nicht genau definierbar ist. Es wird in Anlehnung an frühere Vers. eine genaue Festlegung des Begriffes vorgeschlagen, in den die „Ähnlichkeit“ der Moll. nicht mehr eingeht. Zahlreiche Beispiele von isosteren Molekülpaares beweisen, daß diese normalerweise nicht ähnlich sein können wegen der durch die verschied. Kernladungen bedingten Unterschiede in den Polaritäten der Bindungen. In diesem Zusammenhang wird die Polarität der sogenannten semipolaren Bindung diskutiert. Eine Ähnlichkeit isosterer Molekülpaares tritt erst dann auf, wenn der Polaritätsunterschied durch Umhüllung, durch Ketten- oder Ringbildung oder bes. stark durch Mehrfachbindungen ausgeglichen wird. (Naturwissenschaften 35. 246–50. 1948, ausg. Febr. 1949. Göttingen, Univ., Anorg. Chem. Inst.) GOUBEAU. 184

F. Machatschki, *Grundzüge des Aufbaues der Kristalle*. Vortrag. (Tschermarks mineralog. petrogr. Mitt. [3. F.] 1. 76–77. Juni 1948.) GEHLEN-KELLER. 190

L. A. Doinikowa, *Die Berührungsflächen der Kristalle des Aluminium-Kalium-Alauns mit anderen Körpern*. Vf. stellt bei der Unters. der Berührungsflächen zwischen künstlich auskristallisiertem Al-K-Alaun u. der Wand des Kristallisationsgefäßes fest, daß diese Berührungsfläche stufenförmig ausgebildet ist u., im Gegensatz zu den Flächen freiwachsender Kristalle, außer den gewöhnlichen Flächen mit einfachen Symbolen auch andere Flächen mit komplizierten Symbolen aufweisen. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2.] 77. 201–02. 1948.)

John W. Gruner, *Fortschritte in Silicatstrukturen*. Zusammenfassender Vortrag. (Amer. Mineralogist 33. 679—91. Nov./Dez. 1948. Minneapolis, Minnesota, Univ.)

GOTTFRIED. 195

Jean Brenet und André Heraud, *Bemerkung über die Kristallstruktur der in Leclanché-Elementen verwendeten Mangandioxyde*. (Vgl. C. 1948. E. 867.) Röntgenograph. wurden mehrere Proben MnO_2 verschied. Ursprungs untersucht, deren Verh. als Depolarisator in LECLANCHÉ-Elementen bekannt war; außerdem wurden aktivierte MnO_2 -Proben untersucht, die durch geeignete Behandlung von natürlichem u. synthet. Pyrolusit erhalten wurden. Schließlich wurden Vergleichsaufnahmen hergestellt von aktiviertem und nicht aktiviertem MnO_2 derselben Ausgangssubstanz. Ganz allgemein wurde bei den aktivierten Proben eine deutliche Verbreiterung der MnO_2 -Interferenzen beobachtet. Interferenzen der Ebenen (120) u. (200) treten auf den Diagrammen des aktivierten MnO_2 nicht auf. Bei einem Vgl. der Diagramme von Ausgangs- u. Endprod. konnte eine Abnahme der Konstanten a um 1—1,5% gemessen werden; dagegen nimmt c unter den gleichen Bedingungen etwas zu. Die den Ebenen (120) u. (200) entsprechenden Reflexe bekommen einen Strukturfaktor Null, wenn im MnO_2 der Abstand O—Mn um 17% abnimmt. Die depolarisierende Aktivität des MnO_2 ist wahrscheinlich auf die Abnahme des Abstandes O—Mn sowie auf die allgemeine Verbreiterung der Interferenzen infolge der Kornfeinheit der aktivierten Dioxyde zurückzuführen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 413—15. 2/2. 1948.)

GOTTFRIED. 195

K. Huber und B. Bieri, *Orientierte Abscheidung von Oxyd bei der anodischen Oxydation*. In sehr dünnen, anod. auf Zn erzeugten Oxydschichten ist das Oxydgitter weitgehend geordnet. Solche Schichten zeigen noch keine Poren. Mit steigender Schichtdicke nimmt der relative Anteil an geordnetem Oxyd ab u. die kennzeichnende Porenstruktur stellt sich ein. Man darf den Schluß ziehen, daß das Gitter des Muttermetalles dem Oxyd der Schicht die beobachtete Ordnung aufprägt. Mit zunehmender Schichtdicke dürfte daher immer die das Muttermetall berührende Lage der Schicht den geordneten Anteil des Oxyds enthalten. (Helv. physica Acta 21. 375—78. 30/9. 1948. Bern, Univ., Anorg.-chem. Inst.)

WESLY. 196

I. L. Rogelberg und Je. Ss. Schpitschinetzki, *Thermoelektrische Bestimmung der Löslichkeitsgrenze von Mangan in Aluminium*. Unter Benutzung der Thermostatanordnung von DURER (vgl. C. 1941. I. 1262) messen Vff. die Thermospannung von Al—Mn-Legierungen gegen Al als Funktion des Mn-Geh. bei 500, 550, 600 u. 640°. Die Kurven zeigen einen steilen linearen Anstieg u. gehen an der Löslichkeitsgrenze in nahezu waagerechte Geraden über. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den metallograph. u. mittels elektr. Widerstandsmessung erhaltenen Werten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1216—18. Okt. 1948.)

AMBERGER 197

G. Borelius und Lars Erik Larsson, *Kinetik der Ausscheidungen in Al—Zn-Legierungen*. Nach einer früher aufgestellten Theorie (Ann. Physik 28. [1937.] 507; 33. [1938.] 517) ist die Keimbildungsgeschwindigkeit neuer Phasen in Zweistofflegierungen mit der 2. Ableitung der freien Energie nach der Konz. in Beziehung zu setzen, wobei ein positiver Wert der 2. Ableitung eine größere Keimbildungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Das Syst. Al—Zn mit seinem Eutektikum bei 63 At.-% Zn liegt insofern günstig, als unmittelbar in der Nachbarschaft des Eutektikums eine ausgezeichnete Zone beschleunigter Ausscheidungsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Die kinet. Unters. werden an gezogenen Legierungsdrähten mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Es wird festgestellt, daß für jede Legierung entsprechend ihrer Zus. eine charakterist. Temp. besteht, oberhalb derer eine beschleunigte Widerstandsänderung auftritt. Die gefundenen Werte der Keimbildungsgeschwindigkeit stehen mit den theoret. Vorstellungen in befriedigendem Einklang. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A 35. Nr. 13. 1. April 1948.)

HAUFFE. 197

A. H. Sully, G. N. Cale und G. Willoughby, „Fließen“ von Metallen bei Ausübung von Druck. Das Fließen von widerstandsfähigen Ni—Cr-Legierungen bei hohen Temp. (815 bzw. 900°) unter konstantem Druck läßt sich weitgehend mit dem beobachteten Fließen bei konstantem Zug vergleichen. Auch hier zeigen sich 3 Fließstadien: 1. anfänglich beschränktes Fließen, 2. nahezu konstante Fließgeschwindigkeit, 3. abwechselnd beschleunigte u. nachlassende Fließgeschwindigkeit. Das 3. Stadium, das beim Zug nach beschleunigtem Fließen zum Reißen führt, wird bei Druckunterss. hier zum erstenmal beobachtet. Sicherlich ist es auf Platzwechselvorgänge an Korngrenzen, die an gehärteten Legierungen bes. begünstigt sind, zurückzuführen. (Nature [London] 162. 411. 11/9. 1948.)

HAUFFE. 200

A.7. Gleichgewichte. Kinetik.

Jacob Kleinberg und Arthur W. Davidson, *Die Natur der Jodlösungen*. Überblick über die bisher vorliegenden wichtigen Arbeiten über die Natur der violetten u. braunen Lsgg. von elementarem Jod in organ. Lösungsmitteln. — 29 Literaturzitate. (Chem. Reviews 42. 601—09. Juni 1948. Lawrence, Kansas Univ., Dep. Chem.) HECHT. 224

H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, *Löslichkeit von Jod in 1.2- und 1.1-Dichloräthan, cis- und trans-Dichloräthylen und Perfluor-n-Heptan*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von Jod in Perfluor-n-Heptan bei 25° u. in 1.2- u. 1.1-Dichloräthan u. cis- u. trans-Dichloräthylen über einen größeren Temperaturbereich. Alle diese Lsgg. zeigen eine Löslichkeit, die mit dem Binnendruck in Einklang sind. Die Dipolmomente der Lösungsmittelmoll. stehen in keinem prim. Zusammenhang mit der Lösungskraft des Solvens. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3978—81. Dez. 1948.) FALKENHAGEN. 224

Gerhart Jander und Barbara Grüttner, *Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff*. 3. Mitt. *Neutralisationsanaloge Umsetzungen in flüssigem, wasserfreiem Cyanwasserstoff*. (2. vgl. C. 1947. E. 161.) HClO_4 u. HNO_3 sind in fl. HCN säureanaloge Verbb.; sie lassen sich in diesem Lösungsm. mit Triäthanolamin bzw. mit KCN potentiomet. titrieren. Weiterhin wird die Wirkungsweise gebräuchlicher Indicatoren in diesem Solvens untersucht. Ihre Anwendbarkeit bei Titrationsen ist bis jetzt noch recht beschränkt. H_2SO_4 erweist sich in fl. HCN als schwache Säure. (Chem. Ber. 81. 102—06. März 1948, ausg. 12/7. 1948. Greifswald, Univ., Chem. Inst.) W. FABER. 224

Gerhart Jander und Barbara Grüttner, *Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff*. 4. Mitt. *Solvolyseerscheinungen bei Salzen, insbesondere bei Silbersalzen in wasserfreiem Cyanwasserstoff*. (3. vgl. vorst. Ref.) In fl. HCN fehlt es an stärkeren Säureanalogen; deshalb tritt bei sehr vielen Salzen Solvolyse ein. Dies wird bes. bei den Ag-Salzen untersucht. Ag-Phosphat, -Nitrat u. -Sulfat bilden in fl. HCN AgCN u. die entsprechenden Säuren. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsrx., die je nach der Stärke der Säure u. der Löslichkeit des Ag-Salzes in fl. HCN zugunsten des schwer lösl. Solvolyseproduktes AgCN verschoben ist. Die Säuren lassen sich konduktometr. u. potentiometr. titrieren. H_3PO_4 zeigt dabei in fl. HCN ausgesprochen die Neigung, nur ein Proton abzuspalten. Die Stärke nimmt zu in der Reihe: H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 . AgCNO u. Ag-J neigen in fl. HCN wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur wenig zur Solvolyse. AgClO_4 kann als Indicator für Feuchtigkeitsspuren in HCN verwendet werden. (Chem. Ber. 81. 107—14. März 1948, ausg. 12. 7. 1948.) W. FABER. 224

Gerhart Jander und Barbara Grüttner, *Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff*. 5. Mitt. *Die Erscheinung der Amphoterie in flüssigem Cyanwasserstoff*. (4. vgl. vorst. Ref.) Fe(III) -, Ag-, u. Hg(II) -Cyanid zeigen in fl. HCN amphoterer Charakter, d. h. diese Cyanide bilden mit einem Überschuß des Fällungsmittels (KCN bzw. Triäthylamin) komplexe Salze, die zum Teil in fl. HCN leicht lösl. sind. Die Isolierung von *Triäthylammoniumsilbercyanid* wird beschrieben u. der Umsatz von AgCNO u. AgJ mit KCN diskutiert. Das Hg(II) -Cyanid kann sich mit KCN unter Bldg. von *K-Hg-Tricyanid*, $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_3]$ u. *K-Hg-Tetracyanid* $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, umsetzen. (Chem. Ber. 81. 114—19. März 1948, ausg. 12/7. 1948.) W. FABER. 224

Tsing-Lien Chang und Yü-Yuan Hsieh, *Löslichkeit von Kaliumsalzen in schwerem Wasser bei 25°*. 1. Mitt. *Chlorat, Perchlorat, Bromat, Chromat und Dichromat*. Die Löslichkeit von KClO_3 , KClO_4 , KBrO_3 , K_2CrO_4 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in H_2O - D_2O -Gemischen verschied. Konz. bei 25° wurde durch Best. in geschlossenen Glasröhrchen im Thermostaten gemessen; die gesätt. Lsgg. wurden mittels Übersättigung hergestellt. Der D_2O -Geh. der Gemische wurde vor u. nach der Messung pyknometr. kontrolliert. Die Werte für die Löslichkeit wurden in D_2O mittels linearer Extrapolation aus der Löslichkeit in H_2O - D_2O -Gemischen gewonnen auf Grund einer früheren Beobachtung des einen der Vff. (CHANG) nach Verss. an *NaCl*, wonach die Löslichkeit eines Stoffes in H_2O - D_2O -Gemischen, ausgedrückt in Mol-Substanz je 55,51 Mol H_2O - D_2O -Gemisch, eine lineare Funktion der Mol-Fraktion an D_2O ist. Es wurden ferner Löslichkeitsbestimmungen der genannten Salze in Leitfähigkeits-W. gemacht (Sättigung erreicht durch Über- u. durch Untersättigung) u. mit den Daten der Literatur im allg. gut übereinstimmend gefunden. Die Löslichkeit sämtlicher untersuchten K-Salze in D_2O ist kleiner als die in H_2O . — Tabellen, Kurven. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Sect. A. 5. 252—59. Okt. 1948. Peiping, China, Nat. Tsing Hua Univ., Abt. f. Chemie.) V. DECHEND. 224

Jacques Faucher, *Bestimmung des Kondensationsgrades basischer Bleitionen durch Messen der Löslichkeitsprodukte*. Es wurden Messungen durchgeführt über den Kondensationsgrad bas. Bleitionen in heterogenem Milieu, d. h. bei dem Gleichgewicht zwischen wenig lösl. bas. Salz u. dem entsprechenden Ion. Als neue Variable wird die Konz. des

Anions eingeführt. Suspensiert man $(NO_3)_2Pb$, $Pb(OH)_2$ (I) in Lsgg. mit verschied. Gehh. an NO_3^- u. arbeitet man bei konstanter Ionenstärke, dann ist die Löslichkeit dieses Salzes eine Funktion von $[NO_3^-]$, u. zwar entsprechend einem Gesetz, das von dem Kondensationsgrad des bas. Ions, das sich im Gleichgewicht mit dem letzteren befindet, abhängt. Ist n der Kondensationsgrad dieses bas. Ions, dann ist das Löslichkeitsprod. von $I[(PbOH)^{n+}]_n [NO_3^-]^n = S$. Ist s der Gesamtgeh. an Blei in der Lsg., dann gilt für die Stabilität des bas. Ions $[(PbOH)_n] \cong s/n$. Ist x die Konz. der in die Lsg. eingeführten NO_3^- -Ionen, dann ist $[NO_3^-]^n = (s+x)^n$ u. man erhält $d \log s/d \log (s+x) = -n$ u. hieraus graph. $n \sim 4$. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 847–49. 27/10. 1948.) GOTTFRIED. 224

J. Zawadzki und W. Szamborska, *Kinetik der $ZnCO_3$ -Zersetzung*. Vff. untersuchten die Zers. von $ZnCO_3$ bei 400°, 420 u. 440 mittels einer Thermowaage. Bei 400 u. 420° traten innerhalb der ersten 15 Zersetzungsmin. 1 oder 2 Geschwindigkeitsmaxima auf, deren Ursache nicht einwandfrei geklärt ist. Für die nach Passieren des Maximums gemessenen Geschwindigkeitswerte v wurden Geschwindigkeitskonstanten k berechnet nach der Gleichung: $v = k(1-n)^{2/3}$ (n zersetzte Menge). Während die Formel den Zersetzungs Vorgang bei 400° gut wiedergibt, zeigen die k -Werte bei 420° eine schwach, bei 440° eine stark fallende Tendenz mit fortschreitender Reaktion. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, daß die Menge des bei der Rk. entstehenden CO_2 , das an der Oberfläche des ZnO adsorbiert wird, bei höheren Temp. größer ist. Bei 440° bewirkt das adsorbierte CO_2 bereits eine merkliche Verzögerung der Zersetzung. Die aus den Messungen bei 400 u. 420° berechnete Aktivierungswärme beträgt ca. 48000 cal. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1940/46. 27–31. Jan./Dez., herausgeg. 1948. Warschau, Polytechn., Dep. of Inorgan. Technol.) WASSEROTH. 225

J. Zawadzki und S. Bretznajder, *Ein Beitrag zur Kinetik von Reaktionen, an denen feste Phasen beteiligt sind*. Vff. stellten bei Unters. der Zers. von $CaCO_3$ fest, daß bei hohen Temp. die Geschwindigkeit der Rk. unabhängig, bei niederen Temp. stark abhängig von der Form des das $CaCO_3$ enthaltenden Gefäßes ist. Sie führen den Effekt auf die langsame Diffusion des CO_2 zur Oberfläche u. den daraus resultierenden Druck des CO_2 in den tiefen Schichten, der eine Verzögerung der Keimbldg. der neuen Phase bedingt, zurück. Zur Vermeidung dieses Effektes dienten Unters. von einzelnen sehr kleinen Kristallen etwa gleicher Größe u. Herkunft. Die Geschwindigkeitskonstante konnte in allen

Fällen durch die Gleichung von SEUNCER u. TOPLEY berechnet werden: $k = (1 - \sqrt{1 - \alpha})/t$, (α Grad der Umwandlung, t Zeit). Als Beispiel für eine Rk. im festen Zustand untersuchten Vff. zusammen mit Gocłowski die Umwandlung von $CaSO_3$ in $CaS + 3CaSO_4$. Die Umkehrrk. konnte trotz mehrmonatlicher Erhitzung auf Temp. unterhalb 500° nicht nachgewiesen werden. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1940/46. 60–64. Jan./Dez., herausgeg. 1948. Warschau.) WASSEROTH. 225

J. Zawadzki, W. Gajewski und H. Gletkier, *Lie Kinetik der Boudouard-Reaktion*. Vff. untersuchten den Ablauf der Rk. $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ in beiden Richtungen u. im gesamten Temperaturbereich, in dem die Geschwindigkeit meßbar ist. Durch eine auf konstanter Temp. gehaltene Kohlenstoffschicht wurde reines CO_2 oder CO oder Gemische beider Gase mit verschied. Geschwindigkeiten geschickt u. die Reaktionsprod. analysiert. Aus theoret. Überlegungen stellten Vff. für die Geschwindigkeit der Rk. die Gleichung auf: $v = k_1 p_{CO_2}/(1 + b p_{CO}) - k_2 p_{CO}^2/(1 + b p_{CO})$. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1940/46. 113–18. Jan./Dez., herausgeg. 1948. Warschau.) WASSEROTH. 225

J. Zawadzki und E. Pasternak, *Über die Kinetik der Ammoniakzersetzung an Eisen*. Vff. untersuchten den NH_3 -Zerfall an elektr. geheizten Eisendrähten nach der dynam. Meth. unter Zusatz von verschied. Mengen H_2 -Gas. Im Gegensatz zur stat. Meth., bei der im allgemeinen die für eine Rk. nullter Ordnung charakterist. Eigg. beobachtet wurden (Geschwindigkeit unabhängig vom Fortschreitungsgrad der Rk., Proportionalität von Halbwertszeit u. Anfangsdruck) fanden Vff., daß die Geschwindigkeit vom NH_3 -Partialdruck abhängig ist u. daß H_2 eine bemerkenswerte Hemmung hervorruft. Als ei bei der stat. Meth. nicht berücksichtigter Fehler wurde die Alterung der Kontakte angegeben. Vff. fanden mit zunehmender Gebrauchszeit zunächst eine Zunahme, später eine Abnahme der katalyt. Wirksamkeit. Weiterhin nehmen Vff. an, daß mit der Konstanz des Widerstandes eines Kontakt drahtes noch nicht seine Temperaturkonstanz garantiert sei, da der Widerstand eine Funktion der umgebenden Gasatmosphäre ist. Infolge von Adsorption u. Oberflächenverb. ist der Widerstand bei Versuchsbeginn größer als späterhin. Vff. schließen daraus, daß die Rk. in Wirklichkeit erster Ordnung ist u. durch Wasserstoff gehemmt wird. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1940/46. 119–22. Jan./Dez., herausgeg. 1948. Warschau.)

B. Anorganische Chemie.

V. Sten Andersen, *Über die Zersetzung von H_2O_2* . Die Zers. von H_2O_2 wurde in mit H_2SO_4 angesäuerter Lsg. bei Ggw. von $Fe_2(NO_3)_3$ bei 25° untersucht. Es wird gezeigt, daß der Prozeß nicht von erster Ordnung ist im Gegensatz zu BERTALAN (1920). Ein empir. Ausdruck, der die Ergebnisse wiedergibt, wird angegeben. Diese stimmen mit folgendem Reaktionsmechanismus überein: $Fe^{+3} + HO_2^- \xrightleftharpoons[1]{-1} FeOH^{+2} + O, O + HO_2^- \xrightarrow{-2} OH^- + O_2$. (Acta chem. scand. 2. 1—13. 1948. Kopenhagen, Techn. Univ., Chem. Dep., u. Königl. Dän. Pharmazieschule, Anorg.-chem. Abt.) LINDBERG. 241

Jean Barlot und Simone Marsaule, *Untersuchung binärer Systeme: Hydrazinnitrat-Alkalinitrate*. Untersucht wurden die binären Systeme $N_2H_4HNO_3$ (I) — $LiNO_3$ (II), $I-NH_4NO_3$ (III), $I-NaNO_3$ (IV), $I-KNO_3$ (V), $I-RbNO_3$ (VI) u. $I-CsNO_3$ (VII). Trägt man die gemessenen Erstarrungspunkte graph. gegen den Prozentgeh. an I auf, dann erhält man Kurven, die alle ausgesprochene Minima unterhalb des F. von I besitzen. Die gefundenen Minima sind für II bei 25° u. 85(%) I, für III bei 43° u. 68 I, für IV bei 47° u. 95 I, für V bei 54° u. 95 I, für VI bei 36° u. 78 I u. für VII bei 43° u. 64 I. Doppelsalze oder Verbb. wurden nicht beobachtet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1981 bis 1983. 14/6. 1948.) GOTTFRIED. 243

Jean Chedin und Robert Vandoni, *Wechselwirkung zwischen der Salpetersäure und dem Ion NO_3^- . Komplex $KNO_3(HNO_3)_2$* . In der Lsg. von Alkalinitraten in 100%ig. HNO_3 tritt der Komplex $KNO_3(HNO_3)_2$ auf, entsprechend $NO_3^-(HNO_3)$, K^+ . Aus den Dampfdrucken wird α_N bestimmt (p/p_0 mit p u. p_0 Dampfdrucke von HNO_3 über dem Gemisch HNO_3 u. KNO_3 u. von reiner HNO_3). Die Übereinstimmung mit dem aus dem Massenwirkungsgesetz berechneten Wert ist gut. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1232—34. 8/12. 1948.) GOTTFRIED. 243

Horstmar Hecht, *Entwässerung von Hydraten*. Chlorhydrate werden durch Rk. mit $SOCl_2$ oder $COCl_2$ in die wasserfreien Verbb. übergeführt. Auf die Möglichkeit, diese Meth. auf wasserhaltige Doppelchloride, Chromiäke u. Kobaltäike sowie Sulfate zu übertragen, wird hingewiesen. (Forsch. u. Fortschr. 24. 8. Nov. 1948.) HECHT. 247

D. A. Posspechow, *Über den Bildungsmechanismus von Metallcarbonylen*. Für die Bldg. von Carbonyl aus CO u. Metall wird angenommen, daß hierbei eine Polymerisation von CO stattfindet, die bei hohem Druck stärker wird. Es ist ferner eine Verstärkung der Polymerisation auf der Metalloberfläche durch die spezif. Eig. der Adsorptionsschicht anzunehmen. (Курнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 610—11. April 1948.) LEBTAG. 260

Per Olof Bethge, Inga Jonevall-Westöo und Lars Gunnar Sillén, *Die elektrometrische Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Quecksilber- und Halogenionen*. 6. Mitt. Komplexe zwischen Hg^{2+} und festem Br^- und einige Gleichgewichte von festem $Hg(I)$ bromid. In Analogie zu den Hg^{2+} -Cl-Komplexen war zu erwarten, daß in wss. Lsgg. Hg^{2+} u. Br^- die Komplexe $HgBr^+$, $HgBr_2$, $HgBr_3^-$ u. $HgBr_4^{2-}$ bilden würden. Durch elektrometr. Messungen wurden eine Anzahl von Gleichgewichtskonstanten bestimmt, bzgl. Hg^{2+} , $HgBr^+$, $HgBr_2$, $HgBr_3^-$, $HgBr_4^{2-}$, $Hg_2Br_2^+$, Hg_2Br_2 u. Hg . Sie sind nur gültig für die angewendeten Arbeitsbedingungen: 25° , $H^+ = 10$ mC u. Ionenstärke = 500 mC. (Acta chem. scand. 2. 828—38. 1948. Stockholm, Univ., Inst. für anorgan. u. physik. Chemie.) J. FISCHER. 290

Jüles Lamure, *Über den „weißen schmelzbaren Präzipitat“ des Quecksilber(II)-chlorids mit Ammoniak*. Um festzustellen, ob dem „schmelzbaren Präzipitat“ die einfache Formel $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ zukommt, werden folgende $\chi_{mol} \cdot 10$ -Werte bestimmt: $HgCl_2 - 82,0$, $HgBr_2$ im Dunkeln $-94,8$, im Licht $-100,2$; $HgJ_2 - 128,6$; $HgCl_2 \cdot 2NH_3 - 99,9$; $HgBr_2 \cdot 2NH_3 - 122,7$; $HgJ_2 \cdot 2NH_3 - 166,1$. Der Gang der Werte stimmt mit den nach der PASCAL-Systematik zu erwartenden nicht überein; man kann demnach aus den Messungen nicht eindeutig ableiten, daß die „Präzipitate“ die vorgeschlagene einfache Struktur besitzen. Dagegen ergibt sich der Wert von $HgCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2$ ($-209,6$) additiv aus dem von $HgCl_2$ u. $C_6H_5 \cdot NH_2$ ($-62,5$). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1609—11. 19/5. 1948.) W. KLEMM. 290

Marie-Louise Delwaille und Félix François, *Untersuchung der Gleichgewichtsreaktionen zwischen Germaniumtetrachlorid und -tetrabromid. Raman-spektroskopischer Nachweis der drei Chlorobromide des vierwertigen Germaniums*. Im Gegensatz zu C u. Si u. in Übereinstimmung mit Sn u. Ti werden in Gemischen von $GeCl_4$ u. $GeBr_4$ neue Linien beobachtet, die gemischten Halogeniden zugeschrieben werden. Durch Variation des Mischungsverhältnisses können die beobachteten Linien den einzelnen Halogeniden $GeCl_3Br$;

$GeCl_2Br_2$ u. $GeClBr_3$ zugeordnet werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1229 bis 1231. 8/12. 1948.) GOUBEAU. 326

S. C. Robinson, *Synthese von Bleisulfantimoniden*. Pb-Sulfantimonide wurden synthetisiert durch trocknes Schmelzen im Vakuum sowie aus verschied. wss. Lsgg. in einem geschlossenen Syst. bei Temp. bis zu 425° u. bei Drucken bis zu 2000 bar. Durch Pulver- u. WEISZENBERG-Aufnahmen wurde gegebenenfalls Identität mit natürlichen Mineralien untersucht. Durch trocknes Schmelzen wurden nur zwei Pb-Sulfantimonide erhalten, die sich als ident. erwiesen mit *Boulangerit* u. Mineral „X“, einem neuen Mineral von der Red Bird Grube, Nevada. Aus wss. Lsgg. wurden folgende Mineralien erhalten: *Fulopit*, *Plagionit*, *Semseyit*, *Zinkenit* u. Mineral „X“, außerdem entstanden noch zwei weitere Pb-Sulfantimonide, die als natürliche Na-Mineralien nicht bekannt sind. Wurden die aus wss. Lsgg. erhaltenen Prodd. im Vakuum bei ca. 380° zwei Wochen lang erhitzt, so trat unter Beibehaltung der äußeren Kristallform teilweise oder vollständige Zers. in *Boulangerit*, Mineral „X“ oder Bleiglanz ein. (Amer. Mineralogist 33. 206. März/April 1948. Ontario, Canada, Queen's Univ.) GOTTFRIED. 328

G. Costeanu, *Synthese der Transuranelemente*. Beschreibung der Herstellungsverfahren. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 34. 203—05. Juli/Sept. 1948.) FÖRSTER. 341

John R. Lewis, J. H. Hamilton, John C. Nixon und Curtis L. Graversen, *Die Oxydation von Chalcocit in Luft in Vergleich mit seiner Oxydation in reinem Sauerstoff*. Die beste Temp. zur Oxydation des Chalcocits (Cu_2S) liegt bei 450° . Die Oxydation in O_2 führt zu noch besser lösl. Verb. des Cu als die Oxydation in Luft. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2388. 1—9. Juni 1948. Salt Lake City, Utah, Univ.) MARKHOFF. 358

J. W. Earley, *Klockmannit und künstliches CuSe*. $CuSe$, das durch trocknes Zusammen-schmelzen oder durch Hydrosynthese künstlich dargestellt war, erwies sich physikal. u. strukturell als ident. mit Klockmannit von der Sierra de Umango (Argentinien). Das pyrosynthet. Material hatte eine D. von 5,99. Die kleinen, grünlichschwarzen, hexagonalen Platten des hydrosynthet. $CuSe$ zeigten vollkommene Spaltbarkeit nach (0001). Die hexagonale Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 3,93 \text{ \AA}$, $c = 17,22 \text{ \AA}$ u. enthält 6 Moll. $CuSe$, Raumgruppe ist $C6/mmc$. Eine Überstruktur hat $a' = 12 \text{ \AA}$. Klockmannit ist deutlich isostrukturell mit Covellin. (Amer. Mineralogist 33. 194—95. März/April 1948. Toronto, Canada, Univ.) GOTTFRIED. 358

N. Bjerrum, *Die Beständigkeit der Goldchloride*. Das in wss. Lsg. vorliegende $AuCl_4^-$ kann entweder Cl^- -Ionen oder freies Chlor abspalten. Vf. fand, daß sich bei Abspaltung von Cl^- -Ionen keine Aquokomplexe $AuCl_3 \cdot H_2O$ bilden, sondern ein Austausch von Cl^- gegen OH^- stattfindet, der zu Mono-, Di-, Tri- u. Tetrahydroxokomplexen führt. Die Bldg. der Hydroxokomplexe wird durch Entfernung der Cl^- -Ionen mittels $AgNO_3$ oder Alkalien beschleunigt, wobei der Austausch des dritten u. vierten Cl^- -Ions mehr als 24 Std. dauert. Die Messung der Hydrolysenkonstanten der einzelnen Hydroxokomplex-verb. stimmte weitgehend mit ihrer Berechnung überein. Freies Chlor entsteht, wenn man die Lsg. mit Reduktionsmitteln wie Na_2SO_3 versetzt, gleichzeitig tritt eine Red. von $Au(III)$ über $Au(I)$ bis zum metall. Au ein. Vf. hat in allen Fällen die Normal-potentiale berechnet u. gemessen. Die Messungen wurden in salpetersaurem Milieu mit Platinelektroden vorgenommen. Mit Hilfe der Hydrolysenkonstanten u. Redoxpotentiale lassen sich die Konz. der verschied. vorliegenden Komplexe in einer reinen oder an metall. Gold gesätt. Goldchloridlsg., ihre Zus. u. den Druck des Chlors berechnen. Außerdem kann quantitativ die Stabilität des Gold-III- u. Gold-I-chlorids gegenüber Basen u. Reduktionsmitteln bestimmt werden. (Bull. Soc. chim. Belgique 57. 432—45. 31/12. 1948. Kopenhagen, Kgl. Veterinaer og Landbohjskol, kem. Labor.) ELCHLEPP. 360

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. M. Bonstedt-Kupletskaja, *Skutterudikristalle aus der Lagerstätte Akdshilga in der Alai-Kette*. Die Kristalle sind bräunlich, matt, mit rauher Oberfläche. Sie zeigen nur im Bruch Metallglanz u. die für Skutterudit typ. Farbe. Sie sind isomet. u. haben einen Durchmesser bis 7 mm. Die Unters. der Kristalle mit dem Goniometer ergab, daß sie eine Kombination folgender 4 Formen darstellen: a {100}; 0 {111}; d {110}; n {211}. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 105—06. 1948.) PINKOW. 372

Lewis S. Ramsdell, *Elementarzelle von Malachit*. Aus WEISZENBERG-Aufnahmen an Malachit ergaben sich die Dimensionen der Elementarzelle zu $a = 9 \cdot 42 \text{ \AA}$, $b = 11 \cdot 87 \text{ \AA}$, $c = 3 \cdot 21 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 45'$. Die Zelldimensionen stimmen mit den von BRESSEM (1932)

bestimmten überein, dagegen ergab sich beim Winkel β eine beträchtliche Abweichung. (Amer. Mineralogist 33. 206. März/April 1948. Ann Arbor, Mich., Univ., Mineralogical Labor.) GOTTFRIED. 372

Howard T. Evans jr., *Elementarzelle und Raumgruppe von Pirssonit*. Röntgenaufnahmen an Pirssonit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vom Searles See, Cal., ergaben für die rhomb. Elementarzelle die Dimensionen $a = 11,32 \text{ \AA}$, $b = 20,06 \text{ \AA}$, $c = 6,00 \text{ \AA}$, $a : b : c = 0,5643 : 1 : 0,2991$. In der Zelle sind 8 Moll. der obigen Zus. enthalten. Raumgruppe ist C_{19}^{19} , Fdd 2. Berechnete D. ist 2,367. (Amer. Mineralogist 33. 261—62. März/April 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Sect. of Graphics.) GOTTFRIED. 372

M. N. Schkabara, *Apophyllit aus dem Achalziche-Bezirk*. Vf. beschreibt die in der Umgebung von Achalziche zahlreich vorkommenden *Apophyllite* (I), deren chem. Zus. nahezu der Formel $\text{Ca}_1\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot \text{K}(\text{F}, \text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Es kommen Zwillingsverwachungen vor. Da die F-haltigen I einen anderen Habitus u. anderes Kristallgitter haben als die F-freien, wurden die OH-haltigen I zur Feststellung ihrer Symmetrie geätzt, wobei sich ergab, daß diese niedriger als tetragonal ist. Offenbar gehören die I zum rhomb. Syst. (rhomb. Pyramiden). Ohne weitere Strukturunters. läßt sich ein Polymorphismus der I nicht beweisen, jedoch ist es wahrscheinlich, daß die OH-haltigen I zum rhomb., u. die F-haltigen zum tetragonalen Syst. gehören. (Знамен Весоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 253—57. 1948. Charkov, Univ., Wiss. Geol. Forschungsinst.) LETWEIN. 380

Clifford Frondel und Marie-Louise Lindberg, *Zweites Vorkommen von Brazilianit*. Vff. beschreiben eine neue Fundstelle von Brazilianit, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ in dem Palermo-Pegmatit bei North Groton, New Hampshire. Er tritt dort relativ häufig, wenn auch örtlich begrenzt zusammen mit Whitlockit, Apatit u. Quarz in dem dort anstehenden Granitpegmatit auf. In reiner Kristallform weicht der Palermo-Brazilianit von dem brasilianischen Mineral stark ab. Die goniometr. Vermessung ergab monoklin-prismat. Symmetrie mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 1,1056 : 1 : 0,6992$, $\beta = 97^\circ 22'$. Die Pulverdiagramme der beiden Mineralien stimmen genau überein. Ebenso sind die Eigg. der Mineralien von den beiden Fundorten prakt. identisch. Die Spaltbarkeit nach (010) ist gut. Die Härte des Minerals von Palermo ist $5\frac{1}{2}$, die D. $2,985 \pm 0,005$. Die Farbe ist etwas heller u. weniger grün als die des brasilianischen Minerals. Er ist opt. positiv u. hat die folgenden Brechungsindizes $\alpha = 1,602 \pm 0,001$, $\beta = 1,609 \pm 0,001$, $\gamma = 1,623 \pm 0,001$, $2V = 71^\circ$ (alles für Na-Licht), Dispersion schwach $r < v$. Die chem. Analyse ergab die folgenden Werte Na_2O 8,29(%), K_2O 0,20, Al_2O_3 42,85, Fe_2O_3 0,03, TiO_2 0,05, P_2O_5 38,79, H_2O^+ 9,91, H_2O^- 0,04, Σ 100,16. Das Mineral wird nicht angegriffen von Oxalsäure, HCl, HNO_3 oder kalter H_2SO_4 , wird langsam zersetzt durch HF u. heiße H_2SO_4 . Die Na_2CO_3 -Schmelze des Minerals ist rötlich-violett. (Amer. Mineralogist 33. 135—41. März/April 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ. and Washington, U.S. Geological Survey.) GOTTFRIED. 380

Clifford Frondel und Marie-Louise Lindberg, *Ein zweites Vorkommen von Brazilianit*. Kurze Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Amer. Mineralogist 33. 196—70. März/April 1948.) GOTTFRIED. 380

Joseph J. Fahey und Joseph M. Axelrod, *Loughlinit, ein neues wasserhaltiges Magnesiumsilicat*. Loughlinit, ein neues Mineral aus der Green River-Formation im südwestlichen Wyoming, tritt in Adern in einem Ölschiefer auf, der außerdem noch Shorffit enthält. Das Mineral hat ein asbestähnliches Aussehen, hat ein $\text{SiO}_2 : \text{MgO}$ -Verhältnis von 2 : 1 u. gibt ein Pulverdiagramm, das vollkommen verschieden ist von denen der bekannten Mg-Silicate. (Amer. Mineralogist 33. 195. März/April 1948. Washington, U. S. Geological Survey.) GOTTFRIED. 380

Victor T. Allen, Joseph J. Fahey und Joseph M. Axelrod, *Mansfieldit, ein neues Arsenat, das Aluminium analoge von Skorodit und die Mansfieldit-Skorodit-Reihe*. Mansfieldit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wurde als neues Mineral in den hauptsächlich Kaolinit u. Ton enthaltenden Sedimenten bei Hobart Butte, Lane County, Oregon gefunden. Das Mineral ist weiß bis schwachgrau, hat Glasglanz, Härte ca. 3,5, sphärolit. Struktur u. tritt in Form von porösen Massen auf. Opt. ist Mansfieldit positiv u. hat die Brechungsindizes $\alpha = 1,622$, $\beta = 1,624$, $\gamma = 1,642$, $2V$ (gemessen) sehr nahe 30° , Dispersion $r < v$. Die chem. Analyse eines Kaolinit u. Quarz enthaltenden Mansfieldit ergab die folgenden Werte: SiO_2 14,58 (%), Al_2O_3 25,78, Fe_2O_3 0,66, TiO_2 2,20, As_2O_5 39,12, Sb_2O_5 0,08, H_2O^- 0,35, H_2O^+ 15,73, P_2O_5 0,41, CuO 0,16, CaO 0,02, MgO 0,02, Na_2O 0,28, K_2O 0,03, organ. Substanz 0,38, Σ 99,80; D. 2,903. Der auf der gleichen Fundstelle vorkommende Al-Skorodit unterscheidet sich von dem Mansfieldit nur durch seine hellgrüne Farbe. Pulverdiagramme von Mansfieldit, Al-Skorodit u. Skorodit sind untereinander sehr

ähnlich, so daß angenommen werden kann, daß die drei Mineralien isostrukturell sind. (Amer. Mineralogist 33, 122—34. März/April 1948. Washington, U. S. Geological Survey.)

Howard W. Jaffe, Alexander M. Sherwood und Maurice J. Peterson, Neue Daten über Schroeckingerit. Schroeckingerit, nach den Angaben der Literatur, ein hydratisiertes Carbonat u. Sulfat von Ca, Na u. U, ist nur von zwei Fundstellen bekannt, von Joachimstal u. aus der Gegend von Wamsutter, Wyoming. Eine visuelle spektroskop. Analyse ergab das Vorhandensein von F, das in den bisher bekannten Analysen nicht erwähnt worden war. Eine chem. Analyse eines Minerals von Wyoming ergab folgende Werte: CaO 18,14(%), Na₂O 3,63, UO₃ 31,44, CO₂ 14,20, SO₃ 9,17, F 2,15, H₂O 20,15, R₂O₃ 0,95, SiO₂ 0,08. Hieraus ergibt sich, daß F ein wesentlicher Bestandteil der Formel ist. Außerdem wurde festgestellt, daß der Na₂O-Geh. in den älteren Analysen zu hoch angegeben worden ist. Auf Grund der Analyse wird für das Mineral die folgende Zus. angegeben. Ca₂Na[UO₂(CO₃)₃(SO₄)F] · 10H₂O. Das Mineral ist grünlichgelb u. tritt in glimmerartigen, pseudohexagonalen Platten mit vollkommener basaler Spaltbarkeit auf. Unter UV-Licht zeigt es lebhaft gelbgrüne Fluoreszenz. Mit dem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr wird schwache Aktivität beobachtet. Die Brechungsindizes sind $\alpha = 1,489 \pm 0,002$, $\beta = 1,541 \pm 0,002$, $\gamma = 1,541 \pm 0,002$. Die Daten einer Pulveraufnahme werden angegeben. (Amer. Mineralogist 33, 152—57. März/April 1948.)

GOTTFRIED. 380

LEUTWEIN. 380

N. Je. Krygina, Spodumen von der Lagerstätte Altyn-Tau in Kysyl-Kum. In der aus Quarz, Mikroklin, Muskowit, Albit, grünem Turmalin, Lepidolith, braunem Granat, Apatit, Fluorit, Topas u. Kassiterit bestehenden Pegmatitgängen von Altyn-Tau findet sich das vom Vf. in einzelnen beschriebene Spodumen hauptsächlich auf den Salbändern zum Teil umgewandelt in Albit., selten in der Gangmitte in Form vereinzelter Kristalle. Die Analyse ergab 63,50(% SiO₂; 26,20 Al₂O₃; 7,54 Li₂O; 0,80 Fe₂O₃; je 0,54 K₂O u. F₂ u. kleinere Mengen MnO, CaO, MgO, TiO₂, Rb₂O, Cl₂. (Замечки Вессоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77, 320—22. 1948.)

LEUTWEIN. 380

L. I. Schabynin, Viridin aus dem südlichen Jakutien. Viridin aus der Sedimentschicht kristall. Schiefer des Timptonbezirkes von Jakutien kommt als Einsprengling in Quarziten vor. Er wurde vom Vf. chem., opt., röntgenometr. u. kristallograph. untersucht. (Замечки Вессоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77, 203—14. 1948. Borislav, Karpat. Wiss. Geol. Forschungsinst.)

LEUTWEIN. 380

Filippo Falini, Über die Verteilung der Temperaturen bei der Entstehung von Lagerstätten magmatischen Ursprungs. Bei der Untere. der Temperaturverteilung um eine im Erstarren befindliche glühende M. darf die dispergierende Wrkg. der Bodenoberfläche nicht vernachlässigt werden. Die Temp. von in Gesteinsrissen umlaufenden mineralisierenden Strömen wird durch die von den Strömen selbst abgeführte Wärme wesentlich beeinflußt, was bes. auch bei Intrusionen zu beachten ist. (Periodico Mineralog. 17, 73 bis 124. 1948.)

R. K. MÜLLER. 382

W. H. Mathews, Goldadern in Südost-Britisch-Columbien. (Brit. Columbia Dep. Mines, Bull. No. 20. Part. 2 1—19, 1948.)

GEHLEN-KELLER. 383

Stephen Taber, Goldkristalle von den südlichen Appalachians. Kurze Wiedergabe der C. 1949. I. 1225 referierten Arbeit. (Amer. Mineralogist 33, 208—09. März/April 1948. Columbia, South Carolina, Univ.)

GOTTFRIED. 383

G. S. Gritzajenko, Einige Bemerkungen zur Arbeit von I. Ss. Wolynski, „Mineralogie der sulfidischen Einschlüsse der Nickellagerstätten von Nowoaidyrlija“. Stellungnahme u. Ergänzungen zu der Arbeit von WOLYNSKI (C. 1948. I. 434). (Замечки Вессоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77, 110—15. 1948.)

LEBTAG. 384

W. Q. Kennedy, Krustenschichten und der Ursprung der Erzlagerstätten. Übersicht über die Beziehungen zwischen den Schichten der Erdkruste (granit., tholeit., olivinbasalt., peridotit.) u. der Bldg. der Erzlagerstätten im Zusammenhang mit der Bldg. von Tiefen- u. Ergußgesteinen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28, 222—29. 1948. Leeds.)

HILLER. 384

M. Lucius, Die Erzschiefer des Oesling. Die Erze gehören zu magmat. Gesteinen der Ardennen. Beschreibung der Kupfergrube Stolzenburg, der Antimongrube Goesdorf u. der Bleigrube Longvilly. (Rev. techn. luxembourg. 40, 195—236. Okt./Dez. 1948.)

ENSSLIN. 384

F. W. Tschuchrow und W. P. Pankow, Erdiger Allophan aus der Archon-Lagerstätte des nördlichen Kaukasus. Vff. beschreiben ein Vork. des verhältnismäßig seltenen erdigen Allophan (I) in der am Archonfluß gelegenen Pb-Zn-Lagerstätte. Entdeckt wurde I in einer hauptsächlich von Wad u. Limonit ausgefüllten Spalte, wo sich in den bei der

Ausscheidung dieser Mineralien gebildeten Höhlungen krustige u. traubenförmige I-Ausscheidungen finden. Eng vergesellschaftet mit glasigem I kommt auch erdiger I vor. Letzterer bildet dünnblättrige, kompakte Krusten von weißer bis bläulichweißer Farbe u. zeigt allmähliche Übergänge zum glasigen I, aus dem er entstanden ist. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 325—26. 1948.) LEUTWEIN. 384

W. W. Arisstaw, *Hypergener Pyrophyllit*. In den unteren Schichten der Oxydationszone einer kiesigen Lagerstätte Kasachstans trifft man immer *Pyrophyllit*. Die Entstehung dieses Minerals erklärt Vf. durch eine in den unteren Schichten der Oxydationszone eintretende teilweise Hydrolyse des im erzhaltigen W. vorhandenen $Al_2(SO_4)_3$. Hierbei entstand positiv geladenes $Al(OH)_3$, das durch Katalysatoren, bes. negativ geladenes SiO -Gel, niedergeschlagen wurde, wobei neben anderen Mineralien der Kaolinitgruppe in der Hauptsache *Pyrophyllit* entstand. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 241—42. 1948. Moskva, Geolog. Ordshonikidse-Schürfungsinst., Lehrstuhl für Forschungs- u. Schürfungsgeologie.) LEUTWEIN. 384

W. T. Pecora, *Eine ineinandergeschobene, xenothermale Mineralassoziation in alkalischen Pegmatiten und verwandten Gängen, Vermiculit-Prospect, Bearpaw Mountains, Montana*. Zusammenfassender Bericht über Pegmatite u. Gänge, die genet. mit einem frühen tert., K-reichen syenit. Magma verwandt sind u. intrusiv in zerbrochenem, syenit., porphyr. u. feinkörnigem Alkali-Monzonit in dem Rocky Boy Stock liegen. Vermutlich haben sie sich in einer Tiefe von 3000—5000 Fuß bei schnell sinkender Temp. gebildet. Darin vorkommende Mineralien werden einzeln aufgeführt. Unter dem Einfl. von Oberflächenwässern hat sich der Biotit zu Vermiculit umgewandelt, bes. in der Nachbarschaft von Pyrrhotin. (Amer. Mineralogist 33. 205—06. März/April 1948. Washington, D. C., U. S. Geological Survey.) RÖSING. 384

Ruth D. Terzaghi, *Kalireiche Gesteine von Esterel, Frankreich*. Untersucht wurden die Rhyolite u. der Obsidian. Das Auftreten von zahlreichen Gängen u. Drusen in dem Gestein deutet darauf hin, daß nach der Extrusion dieser Gesteine heiße vss. Lsgg. u. möglicherweise auch Gase in das Gestein eingedrungen sind, worauf auch die dort vorkommenden Mineralien hindeuten. Die Analyse von offenbar frischem, glasigem Obsidian zeigte eine n. chem. Zusammensetzung. Die Analysen von entglastem Obsidian dagegen, u. von den Rhyoliten zeigten einen abnorm hohen Geh. an K_2O u. SiO_2 , wahrscheinlich infolge von hydrothermalen Anreicherung von Kali u./oder SiO_2 . (Amer. Mineralogist 33. 18—30. Jan./Febr. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Mineral. and Petrogr.) GOTTFRIED. 385

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

R. H. Roberts und S. E. J. Johnsen, *Massenspektren einiger organischer Verbindungen*. Tabellar. werden die Massenspektren von 53 organ. Verbb. mitgeteilt. Sie sollen als Standards gelten für Unterss. im Gebiet der analyt. Massenspektroskopie. Untersucht wurden: *Methan, Äthan, Propan, n-Butan, Isobutan, n-Hexan, n-Heptan, 2,2-Dimethylpentan, n-Octan, 2,2,4-Trimethylpentan, n-Decan, Athen, Propen, Buten-(2), Penten-(1), Penten-(2), Octen-(1), Octen-(2), Butadien-(1,3), Pentadien-(1,3), 2-Methylbutadien-(1,3), Cyclopentadien-(1,4), Cyclohexen, 4-Äthenylcyclohexen-(1), d-Limonen, Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Äthylcyclohexan, Bzl., Toluol, Äthylbenzol, Styrol, Äthylbenzol, o-Xylol, Isopropenylbenzol, Isopropylbenzol, Methyläthylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, 1-Äthyl-4-äthylbenzol, o-Diäthylbenzol, n-Butylbenzol, 1-Methyl-4-isopropylbenzol, CH_3OH , A., Dimethylketon, Ac., Äthylacetat, CS_2 , Thiophen, Pyridin u. CCl_4 . (Analytic. Chem. 20. 690—99. Aug. 1948. Texas City, Texas, Monsanto Chem. Co.)*

GOTTFRIED. D 100

Georges Rodier, *Über die Verteilung der Intensitäten der Interferenzen in den Röntgenspektren der chlorierten Ester höherer Fettsäuren*. Röntgenograph. untersucht wurden *Laurinsäure-, Myristinsäure-, Palmitinsäure- u. Stearinsäure-β-chloräthylester*. Die unter Zugrundelegung der bekannten Struktur errechneten Intensitäten stehen in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 484—86. 23/8. 1948.)

GOTTFRIED. D 116

J. A. Miller, R. W. Sapp und E. C. Miller, *Die Absorptionsspektren gewisser carcinogener Aminoazofarbstoffe und der an Protein gebundenen Derivate, die von diesen Farbstoffen in vivo gebildet werden*. C-Monomethylderiv. des 4-Dimethylaminoazobenzols (I) wirken carcinogen in der Leber von Ratten. Da diese Farbstoffe vom Protein der Leber polar gebunden werden, könnte eine Beziehung zwischen der Konz. dieser polar gebun-

denen Farbstoffe in der Leber u. der carcinogenen Wirksamkeit der Farbstoffe bestehen. Zur Feststellung der Konz. an polar gebundenen Farbstoffe haben Vff. die Absorptionsspektren zwischen 215 u. 1200 $m\mu$ aufgenommen für Azobenzol (II), I, 4'-Methyl-4-dimethylaminoazobenzol (III), 3'-Methyl-4-dimethylaminoazobenzol (IV), 2'-Methyl-4-dimethylaminoazobenzol (V), 2-Methyl-4-dimethylaminoazobenzol (VI), 3-Methyl-4-dimethylaminoazobenzol (VII) u. 3-Methyl-4-monomethylaminoazobenzol (VIII) in 95%ig. A. u. A.-7nHCl. Die Spektren wurden mit denen der polaren Verbb. von I—VIII mit Protein in A.—HCl, bei I, IV u. VIII auch in A. verglichen. Diese polaren Verbb. (Ia—VIIIa) wurden durch Verfüttern von I—VIII an Ratten, Töten der Tiere nach 1 Monat Fütterung u. Extraktion der Proteinlg. aus der Leber mit Ae.—A. gewonnen. — Die Spektren von I, III, IV u. V in A. sind untereinander sehr ähnlich. Bei VI ist das Spektr. zu längeren Wellenlängen verschoben, ein besonderes Maximum bei 277,5 $m\mu$ tritt auf. Das am meisten atyp. Spektr. besitzt VII, es ähnelt in vielem dem von II. Diese Besonderheit findet sich auch in A.—HCl-Lsg. wieder. Im übrigen bewirkt Zusatz von HCl zur A.-Lsg. der Farbstoffe eine große Veränderung im Spektr., das hier wahrscheinlich durch Resonanz zwischen einer in saurer Lsg. gebildeten chinoiden Form (mit positiver Ladung an einem Azo-N-Atom) u. der Form mit der positiven Ladung am Amino-N-Atom zustande kommt. Verminderung dieser Resonanz durch Hinderung der Coplanarität des Syst. wie in V u. VII bewirkt dann in Übereinstimmung mit dem Experiment geringere, kürzerwellige Absorption. — Zwischen der carcinogenen Wrkg. der Farbstoffe u. ihrem Spektr. bestehen keine offensichtlichen Beziehungen, auffällig ist nur die große Ähnlichkeit in den Spektren der stärksten Carcinogene I u. IV. — Die polargebundenen Farbstoffe erinnern in ihren Spektren in alkoh. Lsg. am meisten an die Spektren der entsprechenden freien N-Monomethylverbb., in HCl—A. vermischt sich diese Eigenart, die Spektren ähneln hier den freien N-Dimethylfarbstoffen. Nimmt man die gleiche Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ϵ von der Konz. bei den freien wie bei den gebundenen Farbstoffen an, so kann man aus den Spektren die Konz. der Farbstoffe in der Leber feststellen. Vgl. mit der carcinogenen Wirksamkeit der Verbb. ergibt im allgemeinen Parallelität, nur V wird in weit stärkerem Maße gebunden, als seiner Wrkg. entspricht. Wahrscheinlich besteht hier eine verschied. Proportionalität zwischen ϵ u. der Konz. bei freien u. gebundenen Farbstoffen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3458—63. Okt. 1948. Univ. of Wisconsin.)

KRESZE. D 118

M. de Hemptinne, *Isotope als Forschungsmittel bei Bandenspektren*. Die Unters. der Molekülspektren deuterierter Verbb. erlaubt nicht nur die Zuordnung von Frequenzen zu den Schwingungen, sondern ganz allg. die Lsg. von Strukturproblemen. Folgende Beispiele werden ausführlich behandelt: $CH \equiv CH$, $CD \equiv CD$, $CH \equiv CD$, CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 , CH_2Cl , CH_2DCl , CHD_2Cl , CD_3Cl , CH_3Br , CH_2DBr , CHD_2Br , CD_3Br , CH_2J , CH_2DJ , CHD_2J , CD_3J , CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , CD_2OD , $CH_2 = CH_2$, $CH_2 = CHD$, *cis*- u. *trans*- $CHD = CHD$, $CH_2 = CD_2$, $CHD = CD_2$, $CD_2 = CD_2$, $CH_2 = CHBr$, $CD_2 = CDBr$, $H_2C = CDBr$, $D_2C = CHBr$, $HDC = CHBr$, $HDC = CDBr$, *cis*- u. *trans*- $CHCl = CHCl$, *cis*- u. *trans*- $CCl = CCl$, CH_3CH_2Br , CH_3ICH_2Br , CD_3CD_2Br , CHD_2CD_2Br , $CHDBrCH_2Br$, CH_2BrCH_2Br , $C_2H_2Cl_4$, $C_2D_2Cl_4$, H_2CO , D_2CO , $(CH_3)_2CO$ u. $(CD_3)_2CO$. (Inst. int. Chim. Solvay, Cons. Chim. 1948. 161—219. Louvain, Univ.)

GOUBEAU. D 118

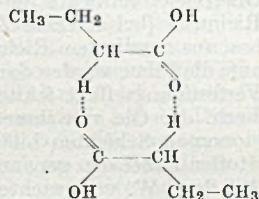
Robert A. Turner, *Studien an Imidazolverbindungen*. 2. Mitt. *Die Struktur einiger einfacher Imidazolderivate*. (1. vgl. C. 1950. II. 1000.) Diskussion der allg. Eigg. der Imidazole; Resonanz u. Tautomerie. Die Struktur des Imidazolaldehyd-(4) (I) wird diskutiert in bezug auf UV- u. Infrarotspektren; die Daten zeigen, daß im Gegensatz zu dem Postulat von HUBBALL u. PYMAN (J. chem. Soc. 1928. 21) keine Enolform des Aldehyds existiert. Im Anschluß daran wurden mit I verwandte Verbb. (Oxim, der entsprechende A. u. die Säure) untersucht. Imidazolaldehyd-(4), F. 174°; λ_{max} 256,5 $m\mu$ ($\epsilon = 11700$), $c = 0,005$ mg/cm³ in 96%ig. A.; λ_{max} 1570—1800 u. 2650—3350 cm^{-1} . Oxim, λ_{max} 249 $m\mu$ ($\epsilon = 11600$), $c = 0,005$ mg/cm³ in 95%ig. A.; λ_{max} 240 $m\mu$ ($\epsilon = 11710$) c wie vorst. in 95%ig. A., 0,04 n in HCl; λ_{max} 1570—1800 u. 2650—3350 cm^{-1} . — Imidazolcarbonsäure-(4), λ_{max} 270,5 u. 277 $m\mu$ ($\epsilon = 980$ bzw. 810), $c = 0,05$ mg/cm³ in 95%ig. Alkohol. — 4-Oxymethylimidazol, λ_{max} 2400—3600 cm^{-1} . Infrarotspektren aufgenommen mit PERKIN-ELMER 12A, Kristall ein Mineralöl; UV mit BECKMAN-Spektrophotometer. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3472—76. Okt. 1949. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.)

GOEBEL. D 120

Johannes Fedosow, *Einwirkung von Lösungsmitteln auf die Ramanspektren tetraedrischer Moleküle*. Die Einw. verschied. Lösungsm. (Zinnchlorid, Methylalkohol, A., Aceton, Ae., Chloral, Essigsäure, Methylacetat, Äthylacetat, Acetylchlorid, Bzl., Monochlorbenzol, Dioxan) auf die Frequenzen u. relativen Intensitäten der RAMAN-Linien von CCl_4 , $S.Cl_4$, CH_3Cl wurde untersucht u. weder Verschwinden noch Auftreten neuer

RAMAN-Linien beobachtet, die auf Symmetrie deformationen oder Bldg. neuer Moll. deuten würden. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 14. 1-39. 1948. Physikal. Inst., Univ. Helsingfors.) PAULI. D 120

M. Freri, *Über das Molekül der n-Buttersäure und über die Wasserstoffbindung.* Die anomale Absorption der n-Buttersäure im nahen Ultrarot spricht für das Vorliegen eines Doppelmol., das auch eine Erklärung für andere Befunde bietet, wie an Beispielen aus der Literatur gezeigt wird. Es wird die nebensteh. Konfiguration eines Oktagons angenommen, in dem die endständige CH₃-Gruppe jedes Mol. vom Carbonyl-O der eigenen Kette einen Abstand von 5 Å, von dem der damit gekuppelten Kette einen Abstand von 3,6 Å hat; eine solche Gleichgewichtslage ist lediglich bei trans-Konfiguration möglich. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 161-64. Sept./Okt. 1948.) R. K. MÜLLER. D 122



W. V. Bhagwat und M. V. Subnis, *Anwendung der Mischungsregel auf den Rheochor.* 1. Mitt. Der Rheochor $R = (M \cdot \eta^{1/3})/D$ wird bei 30, 40 u. 50° für folgende Gemische über den ganzen Konzentrationsbereich bestimmt: CH₃OH-C₂H₅OH; CH₃COOH-CH₃OH; CH₃COOH-C₂H₅OH, Aceton-CH₃COOH, Aceton-CH₃OH; Aceton-C₂H₅OH. Die Werte folgen der einfachen Mischungsregel $R = x_1 R_1 + x_2 R_2$ (x_i = Molbrüche, R_i = Rheochor der reinen Stoffe). Ferner wird eine Tabelle für den Rheochor von Atomgruppen u. Atomen wiedergegeben. (J. Indian chem. Soc. 25. 165-70. April 1948. Indore, Holkar Coll., Chem. Dep.) WERNER SCHULZE. D 148

S. W. Subnis, W. V. Bhagwat und R. B. Kanugo, *Anwendung der Mischungsregel auf den Rheochor.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen den Rheochor für Gemische aus W. u. Essigsäure, A., Aceton oder Methylalkohol bei 30, 40 u. 50°. Die Mischungsregel trifft nur für das Syst. W.-Essigsäure zu. Die Ausnahmestellung des W. als Mischungspartner entspricht völlig dem beim Parächor beobachteten Verhalten. (J. Indian chem. Soc. 25. 575-78. Dez. 1948.) WERNER SCHULZE. D 148

Carl W. Bonhorst, Paul M. Althouse und Howard O. Triebold, *Ester natürlich vorkommender Fettsäuren. Physikalische Eigenschaften der Methyl-, Propyl- u. Isopropylester gesättigter Fettsäuren von C₍₆₎ bis C₍₁₈₎.* Es werden die Dampfdrucke, Dichten u. Viscositäten der Ester der 7 natürlichen Fettsäuren zwischen C₆ u. C₁₈ bestimmt. Zur Dampfdruckbest. zwischen 2 u. 100 mm u. bei Temp. bis zu 200° an 1-2 Tropfen reiner Fl. wird eine neue App. beschrieben, die auf folgendem Prinzip beruht: wird ein Flüssigkeitstropfen in einer senkrechten, U-förmigen, am unteren Ende erweiterten Capillare in ein erhitztes Luftbad gebracht u. der Druck langsam verringert, so wird ein Punkt erreicht, bei dem die Fl. schnell fällt; der Druck bei diesem Punkt entspricht dem Dampfdruck der Fl. bei der Temp. des Luftbades (vgl. NATELSON u. ZUCKERMAN, C. 1945. II. 1775). Die App. wird durch Bestimmungen an 4 Standardfl. geeicht, u. die Dampfdruckkurven der Fettsäureester werden durch mindestens 3 Bestimmungen für je 10° Temperaturanstieg ermittelt. Bei etwas über 205° werden die Werte unzuverlässig infolge beginnender Zers., die sich über einen größeren Temperaturbereich, mindestens bis 250° erstreckt. D. u. Viscosität der Ester werden bei 20°, 37,3°, 60° u. 98° bestimmt u. ihre Temperaturabhängigkeit in Kurven dargestellt. Es werden empir. Beziehungen zwischen dem Mol.-Gew. u. der Neigung der D.-Temp.-Kurve sowie zwischen Temp. u. Viscosität gegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40. 2379-84. Dez. 1948. Pennsylvania State College, State College, Pa.) v. DECHEND. D 150

Marcel Guillot, *Hypothese des Einflusses von isosteren Verunreinigungen auf den Geruch organischer Verbindungen.* Es wurde untersucht, ob u. wie das systemat. Zufügen kleiner Mengen einer organ. Verb. zu ihrer isosteren Verb. einen Einfl. auf den Geruch ausübt oder eine Reinigung erschwert. Hierbei wurde zunächst festgestellt, daß Zugabe geringer Mengen Pyrrol, Thiophen oder Pyridin zu Bzl. den Geruch des Bzl. beeinflusst. In allen Fällen wurde eine Geruchs Zunahme festgestellt, die für Pyrrol am stärksten, für Pyridin am schwächsten war. Fraktionierte Dest. von Gemischen von Bzl. u. Pyrrol mit Anfangskonz. von Pyrrol zwischen 10⁻⁴ u. 10⁻¹ ergaben leichte Fraktionierung u. ferner, daß das Verh. einer Spur Zusatz ident. Ergebnisse gibt wie der Zusatz einer größeren Menge. Die gleichen Ergebnisse wurden mit den Systemen Bzl.-Thiophen u. Bzl.-Pyridin erhalten. In dem Syst. Benzaldehyd-Furfurol bewirkt Zugabe von Furfurol keine wesentliche Änderung des Geruchs, die Fraktionierung geschieht leicht. Auch in dem Syst. Naphthalin-Indol ist Zusatz einer Spur von Indol ohne wesentlichen Einfl. auf den Geruch des Naphthalins. Fraktionierte Kristallisation bei 20° aus einer gesätt. Chloroformlsg. ist leicht, wenn auch schwach. (C. R. hebld. Séances Acad. Sci. 227. 468-70. 23/8. 1948.) GOTTFRIED. D 150

Ja. B. Aron und Ja. I. Frenkel, *Zur Frage der Stabilität polymolekularer Filme*. I. Mitt. *Über den Oberflächendruck von Polyolschichten*. Es wurden die Isothermen des Oberflächendrucks polymol. Ölschichten auf W. mit der Torsionswaage von ADAM u. JESSOP (Proc. Roy. Soc. 110. [1926.] 423) gemessen. — Filme aus verschied. Vaselineölen u. aus Ricinusöl verhielten sich bei Kompression u. teils beim Zug wie gewöhnliche Fl.: Änderung der Oberfläche verdickte die Schicht, ohne den Oberflächendruck zu verändern. Filme aus Ricinusöl (bei starkem Zug), aus nichtpolarem Vaselinöl (bei 0,1% Ölsäurezugabe) u. bes. aus oxydiertem Ricinusöl wiesen bei Dicken von $\sim 10^{-6}$ cm thixotrope Verfestigung auf; die Filme werden dann wieder elast. u. vertragen bedeutende Zugspannungen. Dieser Verfestigungseffekt fehlte beim abgearbeiteten Autoöl u. weist darauf hin, daß dieses Verh. der Öle von ihrer KW-stoffgrundsubstanz abhängig ist. — An Stoffen, welche monomol. Schichten bilden, wurden Palmitin-, Öl- u. Myristinsäure, an filmbildenden Stoffen außer den genannten noch *Phenanthren* untersucht. Das verwendete, auf übliche Art dest. W. verursachte augenscheinlich die ungenügende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. (*Журнал Физической Химии* [J. physik. Chem.] 22. 1246—50. Okt. 1948. Moskau, Allunions Inst. für Flugzeugmaterialien.) v. WILPERT. D 166

James W. McBain und R. F. Sessions, *Die Sorption von Dämpfen durch Zuckerkohle über einen Zeitraum von 20 Jahren*. Vff. berichten über einige Adsorptions(A)- u. Desorptions(B)-Vers. an Zuckerkohle, die sich über einen Zeitraum von 19½ Jahren ausdehnten. Die A von Pyridin, Di- u. Triäthylamin steigt während dieser Zeitdauer leicht an. — Das A-Gleichgewicht stellt sich bei Tetrachloräthan, CCl_4 , Chlf., Toluol u. Buttersäure relativ rasch ein u. bleibt während der genannten Zeitdauer konstant. — Die A von W. bricht zufolge der Rk. zwischen W. u. Aktivkohle vollständig zusammen, die Isotherme läßt auf Entstehung von Reaktionsprodd. schließen. — Bei Abwesenheit von Verunreinigungen wird keine B-Hysterese beobachtet. — Quarzglasfedern, die ihre Länge unter dem Einfl. von Dämpfen organ. Lösungsm. kaum ändern, dehnen sich bei nachfolgender Einw. feuchter Luft aus. (*J. Colloid Sci.* 3. 213—18. Juni 1948. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) KNAUEL. D 176

Walter F. Edgell und Arthur Roberts, *Das Trägheitsmoment von CF_3CH_3* . Im Mikrowellengebiet bei λ 1,25 cm werden zwei Rotationslinien des CF_3CH_3 gemessen: 20741 \pm 2 MHz u. 20710 \pm 2 MHz. Daraus werden die Trägheitsmomente senkrecht zur dreizähligen Achse zu $161,80 \cdot 10^{-10}$ g \cdot cm² im Grundzustand u. $162,04 \cdot 10^{-10}$ g \cdot cm² im angeregten Zustand berechnet. Vff. weisen darauf hin, daß man sowohl mit einem C—C-Abstand von 1,45 Å (wie in C_2F_6) als auch mit C—C = 1,54 Å zu diesen Trägheitsmomenten gelangen kann, wenn man die anderen Atomabstände entsprechend variiert (z. B. C—F = 1,33—1,38 Å). (*J. chem. Physics* 16. 1002. Okt. 1948. Iowa City, Iowa, Univ., Dep. of Phys. u. Dep. of Chem.) A. REUTER. D 182

Fritz Seel, *Valenztheoretische Untersuchungen zum Problem der Kohlenstoff-Biradikale*. Vf. bemüht sich um eine Ordnung u. Neufassung des Begriffs „Biradikal“. Mit Hilfe des 1. u. 2. quantenmechan. Näherungsverf. werden die Mesomerienenergien, Kopplungsenergien u. Umlagerungsenergien verschied. Verb. berechnet. Zusammenfassend fordert Vf., daß als Biradikale nur solche ungesätt. Verb. bezeichnet werden sollen, die 2 voneinander mesomer unabhängige, ungeradzahlige Elektronensysteme enthalten. Sie entsprechen dann in ihren Eigg. in größter Näherung verdoppelten Monoradikalen. Als experimentelle Kriterien für Biradikale ergeben sich: opt. Unabhängigkeit der anzunehmenden Radikalzentren, ein effektives paramagnet. Moment von $\sqrt{6}$ BOHRschen Magnetonen für das Monomere, sämtliche Reaktionsweisen der entsprechenden Monoradikale. Monomere, endständig arylsubstituierte Polyphenochinondimethide sind hiernach keine Biradikale, weil ihr Elektronensyst. nicht in 2 unabhängige Teilsysteme separierbar ist. Ihr biradikalartiges Verh. ist eine Frage der Größe der Entkapelungsenergie von Teilen ihrer λ -Elektronensysteme, z. B. Umlagerungsenergie des chinoiden in das benzoide Syst., u. beruht also auf einem Mesomerieeffekt. Stoffe, welche ebenso wie die freien Radikale Peroxybildung u. reversible Polymerisation zeigen, aber keine Biradikale im strengen Sinn darstellen, sollen als „Biradikaloide“ bezeichnet werden. (*Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 52. 182—93. Sept. 1948. München, TH, Anorg.-chem. Inst.) G. WINKLER. D 184

S. V. Vaeck, *Über den Polymorphismus der Glyceride im Zusammenhang mit der Schmelzpunktbestimmung*. Die Erscheinungen des Polymorphismus, bes. ihre Auswirkung auf den F. der einzelnen polymorphen Individuen oder deren Mischungen, werden am Beispiel der Diskrepanzen, die bei der Schmelzpunktbest. von Kakaobutter beobachtet werden, erläutert. An Bestimmungsmethoden zur Feststellung der Strukturänderung langkettiger Moll. im festen Zustand werden die Röntgen-, die therm. u. die dilatometr. Analyse angeführt u. ihre Methodik an definierten Di- u. Triglyceriden kurz abgehandelt.

Anschließend folgen Angaben über den Molekülbau u. die Stabilität verschied. Formen von Glyceriden. — 44 Literaturangaben. (Meded. vlaamse chem. Veren. 10. 225—34. Nov./Dez. 1948. Ministerie van Econom. Zaken en Middenstand, Central Labor.)

FREE. D 190

J. Toussaint, *Radiokristallographische Untersuchungen an aromatischen Ketonen*. Goniometr., opt. u. röntgenograph. wurde 4,4'-Dichlorbenzophenon untersucht. Die goniometrische Vermessung ergab monokline Symmetrie mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 1,23 : 1 : 4,03$; $\beta = 95^\circ 20'$. Die Kristalle sind opt. negativ, die Ebene der opt. Achsen ist parallel (010) u. γ bildet mit der c-Achse im stumpfen Winkel der Achsen einen Winkel von $8^\circ \pm 1^\circ$. Die Brechungsindices wurden für mehrere Wellenlängen bestimmt; für $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ ist $\alpha = 1,498$; $\beta = 1,724$; $\gamma = 1,897$. — Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 7,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $b = 6,17 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 24,92 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist C_{2h}^6 -J 2/a; $Z = 4$. Mit Hilfe von PATTERSON- u. FOURIER-Analysen wurden die y- u. z-Parameter der einzelnen Atome festgelegt. Die gefundenen Werte sind: Cl ($y =$) $-0,220$; ($z =$) $0,038$; $C_1 - 0,095$; $0,100$; $C_2 - 0,099$; $0,099$; $C_3 - 0,202$; $0,1515$; $C_4 - 0,103$; $0,198$; $C_5 - 0,090$; $0,196$; $C_6 - 0,185$; $0,145$; $C_7 - 0,211$; $0,250$; O $0,072$; $0,250$. Im Gitter ist die Ebene des Mol. nahezu parallel der Ebene (100). Der Abstand C—Cl beträgt $1,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$. C—O = $1,31 \pm 0,04 \text{ \AA}$, der Winkel Cl—C—O ist $127^\circ \pm 1^\circ$. Der Benzolring bildet mit der durch die Atome Cl—C₇—O gebildeten Ebene einen Winkel von $29^\circ \pm 2^\circ$. Es wird noch kurz die Natur der chem. Bindungen diskutiert. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 17. 10 bis 18. Jan. 1948. Liège, Univ., Inst. de Phys., Labor. d'Applications des Rayons X.)

GOTTFRIED. D 195

Caroline H. Mac Gillavry, G. Hoogschagen und F. L. J. Sixma, *Die Kristallstruktur von Glutarsäure und Adipinsäure. Abwechslung der Eigenschaften in der Reihe der Dicarbonsäuren*. Glutarsäure (I), $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, bildet nadelförmige monokline Kristalle, nach der c-Achse gestreckt aus Bzl., nach [010] aus Chloroform. Pimelinsäure (II), $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$ bildet nach der b-Achse verlängerte Platten aus Wasser. Aus Schwenk- u. WEISZENBERG-Aufnahmen ergaben sich die Zelldimensionen für I: $a = 10,0 \text{ \AA}$; $b = 4,8 \text{ \AA}$; $c = 17,6 \text{ \AA}$; $\beta = 132^\circ$ u. für II: $a = 9,84 \text{ \AA}$; $b = 4,89 \text{ \AA}$; $c = 22,43 \text{ \AA}$; $\beta = 130^\circ 40'$. Raumgruppe ist J 2/a; $Z = 4$. Die Struktur wurde mittels PATTERSON- u. FOURIER-Analysen aufgeklärt. In beiden Fällen liegt das zentrale C-Atom in der vierzähligen Lage $\frac{1}{2}y, 0; \frac{3}{4}y, 0; \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$, sämtliche anderen Atome in der allgemeinsten, achtzähligen Lage. Folgende Parameter wurden bestimmt. I: $C_1 (x =) 0,250$; ($y =$) $-0,117$; ($Z =$) 0 ; $C_2 - 0,280$; $0,047$; $0,081$; $C_3 - 0,28$; $-0,06$; $0,16$; $O_1 - 0,186$; $-0,308$; $0,133$; $O_2 - 0,355$; $0,061$; $0,244$; II: $C_1 - 0,250$; $0,008$; 0 ; $C_2 - 0,267$; $-0,150$; $0,063$; $C_3 - 0,292$; $0,033$; $0,122$; $C_4 - 0,278$; $-0,106$; $0,178$; $O_1 - 0,198$; $-0,330$; $0,161$; $O_2 - 0,366$; $0,036$; $0,244$. Für die Pimelinsäure ergaben sich die folgenden interatomaren Abstände: $C_1 - C_2 = 1,50 \text{ \AA}$; $C_2 - C_3 = 1,49 \text{ \AA}$; $C_3 - C_4 = 1,44 \text{ \AA}$; $C_4 - O_1 = 1,28 \text{ \AA}$; $C_4 - O_2 = 1,38 \text{ \AA}$; $O_1 - O_2 = 2,35 \text{ \AA}$; $C_1 - C_2 = 2,49 \text{ \AA}$. $C_2 - C_4 = 2,44 \text{ \AA}$. Beide Säuren haben analoge Kristallstrukturen; die CH_2 -Ketten sind entlang der c-Achse gestreckt, die Zick-Zack-Ebene ist fast parallel (100). Vergleicht man die Strukturen mit der einer geradzähligen Säure (Adipinsäure), so ergibt sich, daß die Packung der COOH-Gruppen parallel (001) prakt. für beide Säuregruppen dieselbe ist. Bei den geradzähligen Säuren liegen die COOH-Gruppen eines Mol. parallel, da das Mol. ein Symmetriezentrum besitzt. Bei den ungeradzähligen Säuren, die eine zweizählige Achse besitzen, sind die COOH-Gruppen aus der b—c-Ebene in entgegengesetzten Richtungen herausgedreht. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 869—83. Nov. 1948. Amsterdam.)

GOTTFRIED. D 195

J. Toussaint, *Struktur und optische Eigenschaften des 4,4'-Dichlordiphenylsulfons*. 4,4'-Dichlordiphenylsulfon kristallisiert monoklin, u. zwar aus n. in nach der b-Achse gestreckten Nadeln u. aus Essigsäure aus sehr dünnen (001)-Blättchen. Die goniometrische Vermessung ergab das Verhältnis $c : a = 1,65$ u. $\beta = 90^\circ 31'$. Die Ebene der opt. Achsen steht \perp zu (010), die spitze positive Bisektrix γ bildet mit der c-Achse einen Winkel von 17° im spitzen Winkel der Achsen a u. c. In Luft beträgt der Winkel der opt. Achsen $128^\circ 20'$, woraus $2V = 32^\circ 54'$ folgt. Die Brechungsindices wurden mit Licht der Wellenlängen 578 u. $546 \text{ m}\mu$ bestimmt zu $\alpha = 1,603$ bzw. $1,609$; $\beta = 1,653$ bzw. $1,658$ u. $\gamma = 1,785$ bzw. $1,791$. — Drehkristallaufnahmen lieferten die Zelldimensionen $a = 12,3 \text{ KX}$; $b = 5,01 \text{ KX}$ u. $c = 20,5 \text{ KX}$. Raumgruppe ist C_{2h}^6 -J 2/a. Die Struktur wurde mit Hilfe einer FOURIER-Synth. mit Projektion auf die Ebene (010) durchgeführt. Parameter werden nicht angegeben. Die Verb. hat die gleiche Struktur wie die isomorphe Br-Verbindung. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 17. 157—63. April 1948. Lüttich, Univ., Labor. d'Applications des rayons X.)

GOTTFRIED. D 195

Dorothy Crowfoot und J. D. Dunitz, *Struktur von Calciferol*. Zur Aufklärung der Struktur des Calciferols wurde röntgenograph. Calciferol-4-jod-5-nitrobenzoat, $C_{33}H_{46}O_4N_2$,

untersucht. Die tiefgelben rhomb. Prismen haben die Elementarzelle $a = 31,2 \text{ \AA}$; $b = 6,98 \text{ \AA}$ u. $c = 15,3 \text{ \AA}$ mit $Z = 4$; Raumgruppe ist $P 2_1 2_1 2_1$. Aus einer PATTERSON-Projektion auf (010) wurden zuerst die x - u. z -Parameter der Jodatome berechnet. Eine zunächst berechnete Elektronendichteprojektion lieferte hierauf angenäherte x - u. z -Parameter für die anderen Atome u. hierauf verfeinert. y -Parameter wurden nicht bestimmt. Die endgültig erhaltene Elektronendichteprojektion ist klar aufgelöst, wird von benachbarten Moll. nicht überlappt u. zeigt beinahe jede Einzelheit der chem. u. stereochem. Natur des Moleküls. Zunächst ergibt sich, daß die von BERNAL, CROWFOOT u. FANKUCHEN (Phil. Trans. Roy. Soc. [A] 239. [1940.] 135) auf Grund chem. Erkenntnisse angenommene Struktur des Calciferols richtig ist, d. h. daß der Ring B des Sterinskeletts nicht geschlossen, sondern geöffnet ist. Über die Lage des Mol. im Gitter können definitive Aussagen noch nicht gemacht werden. (Nature [London] 162. 608—09. 16/10. 1948. Oxford, Labor. of Chem. Crystallography.) GOTTFRIED. D 195

Lawrence J. Andrews und Richard E. Kepner, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Äthanolyse gewisser Allylchloridderivate*. Vff. haben bei den cis-trans-Isomeren α - u. β -1,3-Dichlorpropen (I u. II), bei Allylchlorid (III) u. 3,3-Dichlorpropen (IV) die Geschwindigkeit der Rk. mit Na-Äthylat in A. u. der Hydrolyse in 50%ig. wss. A. bei Ggw. von KOH bei 25° gemessen (vgl. YOUNG u. ANDREWS, C. 1945. II. 1590, ANDREWS, C. 1948. I. 893). Bei diesen S_N2-Rkk. ist der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von I u. II nur unbedeutend, er müßte nach Ansicht der Vff. durch Einführung wirksamerer Substituenten an Stelle des Cl in 1-Stellung vergrößert werden. Das Cl in 1-Stellung vergrößert im übrigen etwas die Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. I—III) infolge seines induktiven Effektes, dagegen ist IV sehr reaktionsträge in Übereinstimmung mit theoret. Überlegungen. — Die Solvolyse der untersuchten Verb. ist im allg. bimol., nur bei IV tritt die monomol. Rk. in den Vordergrund. Die früheren Ergebnisse (vgl. oben) bestätigen die gewonnenen Resultate. — Trennung der isomeren I u. II durch fraktionierte Dest., I, Kp.₇₆₂ 103,3 bis 103,5°, n_D^{20} 1,4690, II, Kp.₇₆₂ 112,0—112,3°, n_D^{20} 1,4740. — IV, aus Acrolein mit PCl₅ neben I u. II, Kp. 83,0°, n_D^{20} 1,4510, D.₂₀ 1,175. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3456 bis 58. Okt. 1948. Davis, Calif., Univ.) KRESZE. D 224

C. Kröger, Kurt Strüber und Clara Umland, *Das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen*. 3. Mitt. *Die Oxydation von Naphthenen*. (2. vgl. C. 1945. II. 10; vgl. auch CHOWDHURY u. SABOOR, C. 1938. I. 2713.) Im Gegensatz zu SHIMOSE (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Rev. 15. [1931.] 251) wurde Dekalin (I) unter Bedingungen oxydiert, die auf das Verh. bei natürlicher Alterung schließen lassen. In der früher benutzten Kreislaufapp. wurde das Oxydationsverh. von I bei 120 u. 150° bestimmt. Bei konstanter Temp. erfolgt die O₂-Aufnahme nach Überwindung einer Inkubationsperiode proportional der Zeit. Die Aktivierungswärme errechnet sich zu 28050 cal. An Reaktionsprodd. entstanden hauptsächlich ein Harz (II) neben Naphthalin, HCOOH, Phthalsäure, W. u. Öl, ferner CO₂, CO u. H₂. II ist als Polymerisat von Hexalin mit Hexalinperoxyd bzw. als Umwandlungsprod. von I-Hydroperoxyden aufzufassen. Die katalyt. Wrkg. verschied. Zusätze (Metalle, Oxide u. Benzaldehyd) auf den Oxydationsverlauf wurde untersucht, wobei in der Mehrzahl der Fälle eine Reaktionsbeschleunigung zu konstatieren war, bes. mit Ag-Vanadat u. Hopkalit (60% CuO, 40% MnO₂). Verzögernd wirkten Zusätze von Mn u. bes. von Sn. (Erdöl u. Kohle 1. 241—46. 1948.) FREE. D 225

C. Paquot und R. Perron, *Einwirkung von Formaldehyd in wäßriger Lösung und bei hohen Temperaturen auf die Fettsäuren*. Bei dem Vers. zur Darst. von aliphat. Aldehyden mit langer Kette durch Einw. von wss. HCHO (I) auf die Fettsäuren bei 300° unter Druck wurde festgestellt, daß sich keine Aldehyde bilden, sondern die Methyl- u. Äthylester der Säuren. Die Bldg. dieser Ester setzt die Bldg. von CH₃OH u. A. aus I voraus. Ersterer kann einmal nach CANNIZZARO entstehen, doch kann diese Rk. nicht bestimmend sein, denn die gleichzeitig gebildete HCOOH würde sich bei dieser Temp. hauptsächlich nach HCOOH \rightarrow CO + H₂O u. 2 HCOOH \rightarrow HCHO + CO₂ + H₂O zersetzen; HCHO seinerseits könnte nach den Gleichungen HCHO \rightarrow CO + H₂; CO + H₂O \rightarrow CO₂ + H₂, CO + 3 H₂ \rightarrow CH₄ + H₂O zerfallen. Die gebildeten Gase bestanden aber hauptsächlich aus CO₂, so daß Vff. als Hauptk. die Zers. von I nach HCHO + H₂O \rightarrow H₂C(OH)₂ \rightarrow CO₂ + 2 H₂ u. HCHO + H₂ \rightarrow CH₃OH annehmen. I kann ferner mit CH₃OH Methylal (II) bilden: HCHO + 2 CH₃OH \rightarrow H₂C(OCH₃)₂ + H₂O, das mit Fettsäuren auch zu deren Methylestern führt. Die Bldg. von A. wird durch Aldolkondensation von I zu Glykolaldehyd u. dessen Red. durch den im Syst. vorhandenen H₂ zu A. erklärt. Daß der A. aus I entstanden sein muß, geht daraus hervor, daß beim Erhitzen von CH₃OH, HCOOH oder II unter gleichen Bedingungen kein A. gebildet wird, während er beim Erhitzen von I allein nachgewiesen werden konnte, wenn auch in geringerem Maße als in Ggw. von Fettsäuren; letztere müssen also die Aldolkondensation katalysieren.

Versuche: Beim 5std. Erhitzen von 30%ig. I mit Palmitinsäure auf 300° im Autoklaven wurden nach Aufarbeitung durch Fraktionierung u. Ausschütteln der sauren Bestandteile mit verd. NaOH 37% *Palmitinsäuremethylester* u. 16% *Palmitinsäureäthylester* erhalten. Unter den gleichen Bedingungen gab I allein etwas CH₃OH u. Spuren A.; das gebildete Gas bestand hauptsächlich aus CO₂. CH₃OH allein erlitt bei der Erhitzung auf 300° unter Druck keine Veränderung; HCOOH gab etwas I, das gebildete Gas bestand aber hauptsächlich aus CO neben wenig CO₂. II gibt weder A. noch CH₃OH; mit Fettsäuren bildet II unter den gleichen Bedingungen ausschließlich die entsprechenden Methyl-ester mit guten Ausbeuten. (Bull. Soc. chim. Franco, Mém. [5] 15. 855—57. Juli/Aug. 1948. Bellevue, C. N. R. S., Labor. des Corps Gras.) SPAETH, D 225

Thomas I. Crowell und Louis P. Hammett, Kinetik der Reaktionen von Thiosulfation mit Äthyl-, Propyl- und Isopropylbromid. Vff. haben die Rk. von Na₂S₂O₃ mit *Äthylbromid* (I), *n-Propylbromid* (II) u. *Isopropylbromid* (III) bei 12,5°, 25° u. 37,5° u. 50%ig. A. quantitativ untersucht. Die Lsgg. wurden mit Na-Acetat gepuffert, um die Hydrolyse u. damit die Zers. des Thiosulfats zurückzudrängen, das Ausmaß der Acetylierung von I bis III ist unter diesen Bedingungen klein u. zu vernachlässigen, die Zers. der gebildeten BUNTE-Salze R₂SO₃ zu Mercaptanen u. Bisulfat erfolgt nur langsam. Aus den Versuchsergebnissen wurden unter Berücksichtigung der Hydrolyse die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenergien (I, 18,5 kcal/Mol; II, 18,0 kcal/Mol; III 20,1 kcal/Mol) u. die Aktivierungsentropien (I — 12,3 cal/Grad) bestimmt, Rechenverf. u. Versuchsmethodik sind genau beschrieben. Die Rk. zwischen I, II oder III u. Na₂S₂O₃ ist danach bimol., ein ion. Mechanismus ist mit Sicherheit auszuschließen. Wird in I ein H-Atom am α-C-Atom durch Methyl ersetzt (III), wird die Reaktionsgeschwindigkeit verkleinert, da die Aktivierungsenergie für die Rk. um 1,6 kcal steigt. Grund dafür ist ster. Hinderung im Übergangszustand bei der Reaktion. Auch bei Ersatz eines H-Atoms am β-C-Atom von I (II) wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Hier sind aber die Aktivierungsenergien nur wenig voneinander verschied., Einfl. hat hier der Abfall der Aktivierungsentropie von I zu II um 3,0 cal/Grad. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Esterverseifung (vgl. SMITH u. STEELE, C. 1942. II. 1220) u. der Bldg. von Oximen (vgl. PRICE jr. u. HAMMETT, C. 1942. I. 1484). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3444—50. Okt. 1948. New York, Columbia Univ.) KRESZE, D 225

Richard Baltzly und Arthur H. Phillips, Der Mechanismus der Friesreaktion. Die für die FRIESSche Verschiebung vorgeschlagenen Mechanismen von ROSENMUND u. SCHNURR (Liebigs Ann. Chem. 460. [1927.] 96) u. von COX u. SKRAUP (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 352) können beide durch das folgende Schema dargestellt werden, bei dem der erste Schritt (A) die Bldg. eines Komplexes Phenolester—AlCl₃ ist. Während aber der erste Mechanismus eine intramol. Rk. fordert, für die auch die Bldg. gemischter Ketone bei der gleichzeitigen Rk. zweier verschiedener Phenolester spricht, kann nach dem 2. Mechanismus auch innermol. Rk. der Spaltstücke stattfinden, die die Bldg. von o-Oxyketonen wahrscheinlich macht. Eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen ist nur durch kinet. Unters. möglich. Bei der Rk. von *o-Kresylacetat* (I) in Nitrobenzol mit AlCl₃ bei 26° war jedoch die Geschwindigkeit unabhängig von der Konz. an I, Schritt A ist danach geschwindigkeitsbestimmend. Rk. von I mit *o-Oxy-biphenyl* u. AlCl₃ in Nitrobenzol bei 26° gab bei höherer Konz. größere Ausbeuten an *4-Oxy-3-phenylacetophenon* neben *4-Oxy-3-methylacetophenon* als bei niedrigeren. Vff. schließen daraus, daß in verd. Lsgg. der innermol. Mechanismus an Bedeutung gewinnt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4191—93. Dez. 1948. Tuckahoe, N. Y., Wellcome Res. Comp.) KRESZE, D 225

I. W. Gratschew, Bau und Umsetzungen von Diazoverbindungen. 5. Mitt. Die Neigung verschiedener Formen von p-Nitrodiazobenzol zur Zersetzung und Azobildung. (4. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 2268.) Die Fähigkeit von Diazoverbb. zur Kupplung beruht nicht auf der Bldg. eines Diazohydrats, sondern auf der eines Diazoniumkations. Verss. mit p-Nitrodiazobenzol (I) bei verschied. pH-Werten zeigten, daß Dissoziationsgrad der Diazoverb. u. Reaktionsgeschwindigkeit einander proportional sind. Große Kupplungsgeschwindigkeit entspricht hoher Diazoniumkationenkonzentration. I wurde hierbei mit 1-[4'-Sulfofenyl]-3-methylpyrazolon-(5) (II), β-Naphthol (III) u. Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (IV) umgesetzt. In saurem Medium nimmt die Dissoziation des I-Salzes mit steigender H⁺-Konz. schnell ab. In schwach alkal. Medium wird das Diazotat unter Bldg. von Diazosäure hydrolysiert u. diese in Diazodiazotat um-

gelagert. Es bilden sich somit auch in schwach alkal. Medium Diazoniumkationen. Stark alkal. Medium verhindert die Hydrolyse. In neutralem Gebiet kommt es unter Entw. von HNO_2 zur Zers. von I, die für verschied. pH -Werte bestimmt wird. Bei pH 7,5 ist die HNO_2 -Entw. am größten. I liegt hier völlig in Form des Diazonitrosamins (Nitrosotriazens), $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, vor, u. Vf. nimmt an, daß die HNO_2 -Entw. auf der Hydrolyse der NO-Gruppe des Triazens beruht. BUCHNER u. WOLF (Ber. dtsh. chem. Ges. 42. [1909.] 881, 1852) hatten eine hydrolyt. Spaltung von I in HNO_2 u. Amin ($\text{R} \cdot \text{N}(\text{X}) \equiv \text{N} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HX}$) erklärt. Für die Zers. des in alkal. Medium vorliegenden Salzes von I werden vom Vf. Hydrolyse u. Dissoziation als Ursache angenommen. Alkaliüberschuß drängt beides zurück. — Bei den Kupplungsreaktionen wurden zu den gepufferten I-Lsgg. bekannter Konz. eingestellte Lsgg. von II, III oder IV zugegeben. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Rk. durch Zugabe von HCl (bei II) oder NaOH (III, IV) gestoppt. Der Umsetzungsgrad wurde bei II durch Rücktitration des nicht umgesetzten II mit NaNO_2 -Lsgg., bei III an der erhaltenen Diazoverb. gravimetr., bei IV colorimetr. bestimmt. (Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 338–47. Mai 1948. Inst. für angewandte Chemie.) HANNS SCHMIDT. D 225

I. W. Gratschew, Bau und Umsetzungen von Diazoverbindungen. 6. Mitt. Über den Reaktionsmechanismus der Diazotierung. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Diazotierungsrk. verläuft nach Ansicht des Vf., wie folgt: Zunächst lagert sich HNO_2 an das Amin unter Bldg. eines unbeständigen Prod. an ($2 \text{R} \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{HNO}_2 \rightarrow 2 \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{OH})_2$), das sich unter Abspaltung von W u. Bldg. eines stark sauren N -Nitrosamins (I), $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, stabilisiert. In saurem Medium ist daneben die Bldg. eines Diazohydrats (II), $\text{R} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$, möglich. I bildet dann — je nach dem pH der Lsg. — entweder das Diazoniumsalz oder das Diazonitrosaminat (III), $\text{R} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{R}$, das unter Bldg. einer Diazoamino-Verbindung u. HNO_2 hydrolysiert wird. Kupplungsrrk. in schwach saurem Medium verlaufen über Diazoniumkationen, die aus I (u. II) entstehen u. die mit der Komponente unter Bldg. des Azokörpers u. Protonen reagieren. Diese bilden aus I (u. II) weitere Kationen, so daß die Rk. quantitativ verläuft. Bei gleichzeitiger Diazotierung u. Kupplung in gepufferten, schwach saurer Lsg. verlaufen beide Rkk. bis zum Ende. Die Bldg. von Kationen ist hierbei wahrscheinlich auch auf Einw. von Protonen des Puffers zurückzuführen. In gepufferten neutraler Lsg. bildet sich III, das nur zur Hälfte kuppelt. Die frei werdenden Protonen werden abgepuffert, so daß als Reaktionsprod. ein äquimol. Gemisch des Azokörpers u. des Salzes von I erhalten wird. Optimale Bedingungen für die Bldg. von Azokörpern herrschen folglich bei gleichzeitiger Diazotierung u. Kupplung in schwach saurer Lösung. (Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 848–54. Mai 1948.) HANNS SCHMIDT. D 225

G. A. Allen und H. E. Gunning, Über die durch Quecksilber photosensibilisierten Reaktionen des Äthylens. Zur Messung der Intensität der Hg-Resonanzlinie, λ 2537, wurden die durch Hg photosensibilisierten Rkk. des Äthylens benutzt, für die LE ROY u. STACIE (C. 1943. I. 264) eine Quantenausbeute von 0,37 für die ersten Reaktionsstufen bei einem anfänglichen C_2H_4 -Druck von 13 mm angegeben hatten. Die anfängliche Reaktionsfolge ist $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Hg}(^3\text{P}_1) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^* + \text{Hg}(^1\text{S}_0)$, $\text{C}_2\text{H}_4^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4$. Auf der Grundlage dieses Mechanismus sind die Geschwindigkeiten der Bldg. von C_2H_2 u. H_2 sowie die Geschwindigkeit der Druckzunahme alle gleich. Bei ihren ersten Vers. fanden Vff. für das Verhältnis der Geschwindigkeit der Bldg. von H_2 zu der Geschwindigkeit der Druckzunahme einen Wert von $1,29 \pm 0,01$. In einer zweiten Versuchsreihe benutzten Vff. eine andere Hg-Resonanzlampe, deren einfallende Intensität von $0,51 \cdot 10^{-5}$ bis $1,70 \cdot 10^{-5}$ Einstein/Min. variiert werden konnte. Gefunden wurde für das Verhältnis der Geschwindigkeit der Bldg. von H_2 zu der des C_2H_2 ein Wert von 1,02; das Verhältnis der Geschwindigkeit der H_2 -Bldg. zu der Geschwindigkeit der Druckzunahme betrug 1,36. Aus den Werten ergibt sich, daß in den ersten Reaktionsstadien eine druckerduzierende Rk., wie Dimerisation oder Polymerisation, stattfinden muß. (J. chem. Physics 16. 634–35. Juni 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. D 226

A. Ja. Larin und A. W. Frosst, Umwandlung von Ketonen an aktiven Alumosilicaten. (Vgl. auch C. 1947. 848.) Es wird die Umwandlung u. Zers. von Ketonen an Alumosilicaten bei 200–310° untersucht. Im einzelnen wurden erhalten: aus Mesityloxyd W ., Essigsäure, Isobutylen, Diisobutylen, Mesitylen u. Phoron; aus Methyläthylketon bei 250° vorwiegend W ., Essigsäure u. 3-Methylpenten-(2), bei 400° vorwiegend W ., Propionsäure u. 2-Methylbuten-(1); daneben wurden in beiden Fällen in W . unlös. Prodd. erhalten; aus Pinakolin W ., CO_2 , Isobutylen, C_6H_4 , n-Buten, Propen; aus Cyclohexanon bei 230° W ., Cyclohexen, eine Verb. vom F. 222–224° (Dodekahydrotriphenylen) u. harzartige Prodd.; aus Acetophenon W . u. Benzoesäure; aus Benzophenon bei 310° Benzol. Vff. geben vermutlichen Reaktionsmechanismus an. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1297–1300. 1/3. 1948.) v. WILPERT. D 227

A. F. Plate und M. I. Batujew, *Aromatisierung von Diallyl an einem Chromkatalysator*. Diallyl (I) wird an einem Cr₂O₃/Al₂O₃-Kontakt bei 300–400° zu Dipropenyl (II) isomerisiert. Daneben bildet sich bei 300° in 6%ig., bei 400° in 11%ig. Ausbeute Benzol. Bei analogen, in der Literatur beschriebenen Verss. wurde Bzl. nicht gefunden, was Vff. damit erklären, daß das Katalysat immer nur refraktometr. analysiert wurde u. Bzl. dabei dem Nachw. entging. Vff. bestimmen den Geh. an II u. Bzl. mit Hilfe des RAMAN-Spektrums.

Versuche: Diallyl (I), C₆H₁₀, Kp. 750⁵⁷, 9–58°; nach CORTESI (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 2266); D.²⁰₄ 0,6229; n_D²⁰ 1,4038; 68% (Ausbeute). Beim Überleiten von I über Al₂O₃ bei 300–305° wurde Dipropenyl (II), C₆H₁₀, Kp. 763⁸¹, 3–82,5°; D.²⁰₄ 0,7202; n_D²⁰ 1,4534, beim Überleiten über Cr₂O₃-Al₂O₃ (15:85) neben II auch Bzl. erhalten, dessen Geh. im Katalysat durch die Intensität der Frequenz 993(15) im RAMAN-Spektr. festgestellt wurde. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 59. 1305–08. 1/3. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. D 227

John R. Sampey und Anne B. King, *Die besondere Wirkung von Jod als Überträger bei der Bromierung von Fluoren*. (Vgl. C. 1950. I. 1339.) Wenn man InBr₂-Lsg. in CS₂ auf Fluoren im Dunkeln einwirken läßt u. die Rk. durch Zusatz von KJ-Lsg. abstoppt, so findet man, daß nach 1/2 Min. im Mittel 8–10%, nach 3 Min. 8–11% u. nach 10 Min. 11–13% Fluoren bromiert werden. Der Effekt wird als eine Wrkg. des Jods gedeutet, das bei Zusatz der KJ-Lsg. freigemacht wird. Zum Beweis untersuchten Vff. den Verlauf der Bromierung von Fluoren im Dunkeln an Lsgg. von Fluoren in CCl₄ mit n-Br₂-Lsg. bei zunehmendem Jodgehalt. Es zeigte sich eine stärkere Bromierung mit zunehmendem Jodgehalt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2606–07. Juli 1948. Furman Univ., Greenville, S. C., Dep. of Chem.)

MOHR. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Jean Lecocq, *Beitrag zur Untersuchung der Bromierung mittels Bromsuccinimid. Die Bromierung von Methylgruppen, die an Systeme mit aromatischen Eigenschaften gebunden sind*. (Vgl. auch C. 1947. 592.) Die Methylseitenkette von arom. Kernen wurde mit Hilfe von Bromsuccinimid (I) — wenn nötig, mit Benzoylperoxyd als Katalysator — bromiert u. die so gewonnenen Monobrommethylderiv. in Cyanide, Carbonsäuren, Alkohole u. andere Verb. übergeführt. α- u. β-Methyl-, sowie 2,6-, 2,7- u. 2,3-Dimethylnaphthalin werden bes. leicht bromiert. Etwas längere Reaktionsdauer erfordert die Bromierung von 6-Methyl-, sowie von 4,6- u. 4,7-Dimethylumarin, wobei nur Methylgruppen des Benzolkerns bromiert werden. 4-Methylumarin wird im Pyranthen bromiert. 2,6-Dimethylpyron-(4) wiederum ergibt mit Leichtigkeit 2-Brommethyl-6-methylpyron-(4). Mit noch größerer Bereitschaft reagiert 2,5-Dimethylthiophen mit I unter Bldg. von 5-Methyl-2-brommethylthiophen, das sich bei der Dest. zersetzt u. unter Einw. von CuCN ein kernbromiertes Thiophen liefert, so daß auf diesem Wege ein Cyanmethylthiophen nicht darstellbar ist. Beim 2-Methylfuran ist die Bromierbarkeit am größten u. die Rk. auch in der Kälte in wenigen Min. beendet. — Aus eigenen u. in der Literatur mitgeteilten Ergebnissen zieht Vf. folgende allg. Folgerungen: 1. die Bromierung einer Methylseitenkette verläuft um so leichter, je schwächer der arom. Charakter bzw. je größer der Grad der Ungesättigtheit des Kerns ist, an den sie gebunden ist (zunehmende Bromierbarkeit von Bzl. < Naphthalin < Thiophen < Furan); 2. die Brommethylderiv. sind um so stabiler, je stärker arom. der Kern ist; 3. zur Erklärung der Reaktionsbereitschaft wird die Bldg. einer hyperkonjugierten Form der Methylgruppe angenommen, deren bewegliches H gegen das Br des I ausgetauscht wird. (Bei den Methylnaphthalinen u. Toluol entspricht der prozentuale Anteil dieser Form an den gleichwertigen mesomeren Strukturen den gefundenen Unterschieden in der Bromierbarkeit.)

Versuche: Die Ergebnisse hängen stark von der Reinheit des I ab. Ein hinreichend reines hochakt. Präp. wird erhalten, wenn man unmittelbar nach dem Verbrauch des Br₂ auf der Nutsche mit Eiswasser wäscht, 2–3mal in einer Reibschale mit Eiswasser anrührt u. im Vakuum bei Zimmertemp. trocknet. — α-Brommethyl-naphthalin, C₁₁H₉Br, durch 12std. Erhitzen von α-Methylnaphthalin u. I in sd. CCl₄, Abkühlen im Eisschrank, Abtrennen des ausgefallenen Succinimids, Eindampfen u. Dest. im Vakuum, Kp.₁₀ 175°; aus Ligroin (60–80°) Prismen, F. 56°. — 2-Methyl-6-brommethyl-naphthalin, C₁₂H₁₁Br, Kp.₁₁ 195–200°; aus Ligroin seidige Nadeln, F. 92–93° (Zers.). — 2-Methylnaphthyl-(6)-acetonitril, C₁₃H₁₁N, durch 2std. Erhitzen der vorst. Verb. mit KCN in wss. A., Verd. mit W., Ausäthern u. Dest., Kp.₁₀ 205°; aus A. seidige Nadeln, F. 111°. — 2-Methylnaphthyl-(6)-essigsäure, C₁₃H₁₁O₂, durch Verseifen des vorst. Nitrils mit alkoh. KOH; aus A. glänzende Schuppen, F. 168°. Amid, C₁₃H₁₁ON, aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 185° (Zers.). — 2-Methyl-7-brommethyl-naphthalin, C₁₂H₁₁Br, Kp.₁₃ 200°; aus Ligroin seidige

Nadeln, F. 100° (Zers.). — 2-Methylnaphthyl-(7)-acetonitril, C₁₃H₁₁N, Kp.₁₀ 200°; aus A. glänzende Prismen, F. 92°. — 2-Methylnaphthyl-(7)-essigsäure, C₁₅H₁₂O₂; aus verd. A. Schuppen, F. 166°. — 2-Methyl-3-brommethylnaphthalin, C₁₂H₁₁Br, Kp.₁₀ 178°; aus A. + PAe. kleine Nadeln, F. 103–105°. — 2-Methylnaphthyl-(3)-methylmalonsäurediäthylester, C₁₉H₂₂O₄, durch 5std. Erhitzen von Na-Malonester in A. u. der Toluollsg. der vorst. Verb. zum Sd., Vertreiben des A., Aufnehmen in W. + Essigsäure u. Ausäthern; schwach gelbe Fl., Kp.₁ 200°, n_D¹⁸ 1,5520. — 2-Methylnaphthyl-(3)-methylmalonsäure, C₁₅H₁₄O₄; spaltet bei 170° CO₂ ab, ohne zu schmelzen. — β-(2-Methylnaphthyl-(3))-propionsäure, C₁₄H₁₄O₂, aus vorst. Verb. durch Dest. bei Kp.₁ 210°, aus Bzl., F. 121–122°. Chlorid, C₁₁H₁₂OCl, aus PAe., F. 60–61°. — 4-Methyl-6-7-benzohydrindon-(I), C₁₄H₁₂O, durch Eintragen von AlCl₃ in eine eiskalte Lsg. des vorst. Säurechlorids in Bzl. u. 12std. Stehenlassen bei Zimmertemp.; aus Bzl. kleine Nadeln, F. 183°. — 6-Brommethylcumarin, C₁₀H₇O₂Br, durch 12std. Erhitzen von 6-Methylcumarin mit I in sd. CCl₄, Abkühlen, Waschen des Nd. mit 10%ig. NaOH u. Umkrist. aus Eisessig, kleine Nadeln, F. 148 bis 149°. — 6-Oxymethylcumarin, C₁₀H₈O₃, durch 2std. Kochen der vorst. Verb. mit W., kleine Nadeln, F. 148–149°. — 3-Brom-4-methylcumarin, C₁₀H₇O₂Br, durch 12std. Sieden von 4-Methylcumarin u. I in CCl₄, aus W. Nadeln, F. 114–115°. — 4-Methyl-7-brommethylcumarin, C₁₁H₉O₂Br, durch 48std. Einw. von I auf 4,7-Dimethylcumarin in sd. CCl₄; aus A. u. Eisessig kleine seidige Nadeln, F. 196°. — 4-Methyl-7-oxymethylcumarin, C₁₁H₁₀O₃, durch 4std. Erhitzen der vorst. Verb. in sd. wss. K₂CO₃, aus W. Nadeln, F. 151 bis 152°. — 4-Methyl-6-brommethylcumarin, C₁₁H₉O₂Br; aus A. u. aus Eisessig, F. 178 bis 180°. — 4-Methyl-6-oxymethylcumarin, C₁₁H₁₀O₃, aus W., F. 172–173°. — 2-Methyl-6-brommethylpyron-(4), C₇H₆O₂Br, durch 1/2std. Erhitzen von 2,6-Dimethylpyron mit I in sd. CCl₄; Kp._{0,5} 135–140°, aus CCl₄ u. Ac. Nadeln, F. 112°. — 5-Methyl-2-brommethylthiophen, C₆H₄BrS, durch Einw. von I auf Thioxen bei 60° in CCl₄ u. Aufarbeitung wie oben, an der Luft u. am Licht unbeständiges, zu Tränen reizendes Öl, Kp.₁₃ 90°. — 2,5-Dimethyl-3-bromthiophen, C₆H₆BrS, 1. durch Dest. der vorst. Verb. in Ggw. von CuCN; 2. durch Einw. von 1 Mol. Br₂ auf Thioxen, angenehm riechendes Fl., Kp.₁₃ 96°, Kp._{7,60} 195–198°, n_D²² 1,5609. — 2,5-Dimethyl-3,4-dibromthiophen, C₆H₆Br₂S, durch Einw. von Br₂ auf vorst. Verb. in CS₂ unter Kühlen, Waschen mit Sodalsg. u. Dest. (Kp.₁₅ 128°); aus A. Nadeln, F. 46°. — Furfurylbromid, C₆H₅OBr, durch Versetzen von frisch dest. 2-Methylfuran in kaltem CCl₄ mit I, Abtrennen des Succinimids nach 1/2std. Rk., Waschen der Lsg. u. Eindampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temp.; gelbliches Öl, das beim Behandeln mit alkoh. KOH-Lsg. Athoxymethylfuran (C₇H₁₀O₂, nach Kaffee riechendes Öl, Kp. 134–138°) ergibt. — 5-Methyl-2-brommethylfuran, C₆H₇OBr, durch Einw. von I auf 2,5-Dimethylfuran; zu Tränen reizendes bräunliches Öl, das sich beim Vers. einer Dest. heftig zersetzt. (Ann. Chimie [12] 3. 62–87. Jan./Febr. 1948.)

NAFZIGER. 450

A. A. Sprysskow, *Untersuchung der Sulfonierungsreaktion*. 9. Mitt. *Ein Verfahren zur Gewinnung von Naphthalin-β-sulfonsäure bei erhöhtem Druck*. (8. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (79.) [1948] 98.) 1 Mol Naphthalin wird bei 80–90° tropfenweise mit 1 Mol 100%ig. H₂SO₄ versetzt u. 4 Std. im geschlossenen Gefäß auf 163° (2 at) erhitzt. Das Sulfonsäuregemisch enthält 2,9–1,9 Mol-% Disulfonsäuren, das Monosulfonsäuregemisch hauptsächlich Naphthalin-β-sulfonsäure, nur 5,6–7,2% α-Säure. Neben harzartigen Prodd. entstehen noch 1,3–1,5% Sulfone, 14,4–22,7% Naphthalin u. 10–12% H₂SO₄ bleiben unverändert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 749–52. April 1948. Iwanowo, Staatl. Med. Inst., Lehrstuhl für organ. Chem.) HANNS SCHMIDT. 450

A. A. Sprysskow, *Untersuchung der Sulfonierungsreaktion*. 10. Mitt. *Über die Polysulfonierung von Naphthalin*. (9. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Bldg. von Naphthalinmono-, di- u. trisulfonsäuren aus Naphthalin (I) u. H₂SO₄ in Abhängigkeit von der Temp., H₂SO₄-Konz., Einwirkungsdauer u. vom Verhältnis der Komponenten untersucht. Im Gegensatz zu FIERZ-DAVID u. HASLER (Helv. chim. Acta 6. [1923.] 1133) wird festgestellt, daß zur Sulfonierung von I viel geringere H₂SO₄-Konz. ausreichen, als angenommen wurde. Die Disulfonierung verläuft bei 100° offenbar irreversibel (1,6 -u. 1,5-Disulfonsäure wurden nicht hydrolysiert), bei 163° dagegen reversibel. Vf. lehnt den Begriff der π-Sulfonierung (π = Grenzwert der zur Sulfonierung notwendigen H₂SO₄-Konz.) von COURTOT (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 33. [1929.] 177) ab u. schlägt vor, ihn durch den Begriff der reversiblen oder irreversiblen Rk. zu ersetzen. Die Verss. wurden durch Erhitzen der Komponenten im Rohr durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde auf W. gegossen, der Verbrauch an H₂SO₄ durch Rücktitration der unverbrauchten H₂SO₄ ermittelt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 941–47. Mai 1948.)

HANNS SCHMIDT. 450

A. A. Sprysskow, *Untersuchung der Sulfonierungsreaktion*. 11. Mitt. *Darstellung der Monosulfonsäure durch Sulfonierung von Benzol mit Oleum*. (10. vgl. vorst. Ref.) Es wird

eine Meth. zur Sulfonierung von Bzl. vorgeschlagen, die gegenüber anderen Methoden die Vorteile apparativer Einfachheit, geringeren Wärmeverbrauchs u. geringerer Benzolverluste hat. Danach werden 1,2–1,3 Mol Bzl. u. Oleum mit 23–27% SO₃-Geh. 9 Std. bei 162–163° im Autoklaven (7–8 at) gerührt. Das Reaktionsprod. enthält neben *Benzolsulfonsäure* bis zu 1% *Sulfon*. Benzolsulfonsäure ist im Gegensatz zu Bzl. in H₂SO₄ löslich. Dadurch wächst auch die Löslichkeit von Bzl. in H₂SO₄, so daß die Rk. mit genügender Geschwindigkeit ablaufen kann. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1370 bis 1375. Juli 1948. Iwanowo, Med. Inst., Lehrstuhl für organ. Chem.) G. FROELICH. 450

G. Forrest Woods und Louis H. Schwartzman, *Hexatrien* (1.3.5) (I). Zur Darst. von *Hexatrien*-(1.3.5) (I) wurde Pentadien-(2.4)-al (II) mit CH₃MgBr in *Hexadien*-(1.3)-ol-(5) (III) übergeführt, welches bei der Wasserabspaltung in I übergeht. Reinigung der Verb. durch Umkristallisieren bei tiefer Temperatur. Hydrierung u. Bromierung von I sowie Addition von Maleinsäureanhydrid nehmen den erwarteten Verlauf.

Versuche: *Hexatrien*-(1.3)-ol-(5) (III). Aus II mit CH₃MgBr in Ac., Zers. mit wss. NH₄Cl, Kp.₂₀ 65–65,5°; n_D²⁰ 1,4829. *α-Naphthylurethan*, C₁₇H₁₇O₂N, F. 85,5–86° (aus PAe.); Hydrierung von III (RANEY-Ni, A.) liefert *Hexanol*-(2), Kp. 136–137°, das mit Dichromat + H₂SO₄ zu *Methyl-n-butylketon* (*Semicarbazon*, C₈H₁₅ON₃, F. 123,5 bis 124°, aus verd. A.); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₉O₄N₄, orangefarbene Kristalle, F. 106–107°, aus A.) oxydiert wurde. — *Hexatrien*-(1.3.5) (I), C₆H₈. Durch Wasserabspaltung aus III mit Al₂O₃ bei 325–350° u. 0,1 mm unter N₂, Dest. in Ggw. von CaO unter N₂, Kp. 79–80°; F. –11,7° nach mehrfachem Ausfrieren in einem Bad von Aceton + Trockeneis; n_D²⁸; 1,5035; D.²², 0,7338. Bei Hydrierung (ADAMS-Pt) Aufnahme der theoret. Menge H₂; Verdampfungswärme 61,4 cal/g; Oberflächenspannung 23,12 Dyn/cm bei 20,2°; Dipolmoment in Bzl. 0,2 D.; die UV-Spektren in Cyclohexan zeigen ausgeprägte Maxima bei 2675, 2575 u. 2475 Å. Bei den Infrarotspektren (2 Kurven) im Bereich von 2–15 μ tritt die den Anregungsmöglichkeiten entsprechende Häufung der Linien auf. — 1,6-Dibromhexadien-(2.4). Durch Bromierung von I in Chlf. unter 13°; F. 85–86°, aus Ac. + PAe. Nadeln. — *Anlagerungsverb. von Maleinsäureanhydrid an I*, C₁₀H₁₀O₃. Durch Umsetzung von I mit frisch sublimiertem Maleinsäureanhydrid in Bzl. am Rückfluß, Kp._{0,5} 140°; F. 50,5° (aus PAe.). Oxydation an der Luft zu einem gelben Öl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3394–96. Okt. 1948. College Park, Maryland Univ.) ZOPPE. 520

John J. Ritter, *Eine neue Methode zur Herstellung von Dimethylnepentylcarbinol*. (Vgl. auch C. 1949. II. 742.) Bei der Einw. von kalter 92%ig. H₂SO₄ auf Acetonitril (I) oder Diisobutylen (II) löst sich I unverändert, während II polymerisiert wird; bei gleichzeitiger Einw. aber entstehen 70% *Dimethylnepentylcarbinol* (III) neben *N-tert.-Octylacetamid* (IV). — Bei 0–5° wurden 8,2 g I in 100 g 92%ig. H₂SO₄ eingetropfelt u. dann 22,4 g II eingerührt. Durch Gießen der Lsg. auf Eis schied sich ein Öl ab, das dest. wurde: 18 g III, Kp. 145–147°; D.₄^{23,5} 0,8309; n_D²³ 1,4301; der Rückstand (5 g) wurde als IV identifiziert. Der Bildungsmechanismus ist angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4253. Dez. 1948. New York, N. Y.) LEHMSTEDT. 560

I. N. Nasarow und L. B. Fischer, *Acetylderivate*. 60. Mitt. *Reversible Umlagerungen des 1,3-Diensystems bei Austauschreaktionen. Chloride von 1,3-Dienalkoholen*. (59. vgl. C. 1948. E. 888.) Bei Einw. von HCl-Gas auf 5-Methylhexadien-(1.3)-ol-(5) (I) oder 5-Methylhexadien-(2.4)-ol-(1) (II) werden in beiden Fällen 1-Chlor-5-methylhexadien-(2.4) (III) erhalten. Die Isolierung des aus I ohne Isomerisierung entstehenden 5-Chlor-5-methylhexadien-(1.3) gelang nicht, obwohl es vermutlich in geringer Menge bei der Rk. von I mit HCl gebildet wird. Auch die Rk. von I mit PCl₅ lieferte nur III, wenn auch mit geringerer Ausbeute als bei der Rk. mit HCl. III reagierte mit K-Acetat unter Bldg. von 1-Acetoxy-5-methylhexadien-(2.4) (IV, 80% Ausbeute), das bei Verseifung ohne Isomerisierung II lieferte, u. 5-Acetoxy-5-methylhexadien-(2.4) (V, 20%). Durch NaHCO₃ wurde III unter Bldg. von I hydrolysiert, II entstand nur in geringen Mengen u. konnte nur am Geruch festgestellt werden. Die Rk. I ↔ III ist also reversibel. Bei Oxydation von III mit KMnO₄ wurden Ameisen-, Oxal- u. α-Oxyisobuttersäure sowie Aceton erhalten.

Versuche: 5-Methylhexadien-(1.3)-ol-(5) (I), durch Hydrierung von Dimethylvinyläthylcarbinol mit Cu-Zn + W. (vgl. NASAROW, FISCHER, Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 2–3. [1942.] 150). — 5-Methylhexadien-(2.4)-ol-(1) (II), Kp.₃ 76–78°, durch Isomerisierung von I mit 3%ig. H₂SO₄; n_D²⁰ 1,5060. — 1-Chlor-5-methylhexadien-(2.4) (III), C₈H₁₁Cl, Kp.₁₁ 57–58°; man leitet in eine Lsg. von 22,5 g II in 40 cm³ Ae. bei –8° HCl-Gas bis zur Sättigung ein u. läßt bei Zimmertemp. 1½–2 Std. einwirken; Fl. mit scharfem Geruch, nach 20–30 Min. Stehenlassen treten Gelbfärbung u. Trübung auf; D.₄²⁰ 0,9416; n_D²⁰ 1,5120; wird auch bei Rk. von I mit HCl gebildet; liefert bei 4std. Erhitzen mit wss. NaHCO₃-Lsg. auf 50–55° I (Kp.₄₄–45°; D.₄²⁰ 0,8580; n_D²⁰ 1,4760), das sich zum

Dimethylbutylcarbinol (Kp. 137–138°; n_D^{19} 1,4165) hydrieren läßt (Pt., A.). — *1-Acetoxy-5-methylhexadien-(2.4)* (IV), $C_9H_{14}O_2$, Kp.₉ 85–86°, aus III mit K-Acetat + Eisessig (3 Std. Röhren bei Zimmertemp. u. 3 Std. bei 45–50°); D_4^{20} 0,9298; n_D^{20} 1,4830; daneben wurde ein Gemisch von V u. I erhalten; bei Verseifung von IV mit alkoh. KOH wurde II erhalten, der bei Hydrierung (Pt.) *Isheptylalkohol* (Kp. 167–169°; n_D^{20} 1,4250) lieferte. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 311–15. Mai/Juni.) SCHMEISS. 560

I. N. Nasarow und L. B. Fischer, *Acetylderivate*. 61. Mitt. *Umlagerungen des 1.3-Diensystems*. 3. Mitt. *Umkehrbare Isomerisation von Hexadien-(1.3)-ol-(5) zu Hexadien-(2.4)-ol-(1)* (Sorbinalkohol) und *Umlagerungen der ihnen entsprechenden Chloride bei Austauschreaktionen*. (60. vgl. vorst. Ref.) Hexadien-(1.3)-ol-(5) (I) wird durch verd. H_2SO_4 zum Teil unter Bldg. von Hexadien-(2.4)-ol-(1) (Sorbinalkohol, II) isomerisiert. Umgekehrt wird II unter gleichen Bedingungen teilweise unter Bldg. von I umgelagert. Die Isomerisierung erfolgt sehr langsam, nach 45 Std. sind bei Zimmertemp. erst 15–20% I zu II isomerisiert. Bei Einw. von HCl-Gas auf I entstehen 75% *5-Chlorhexadien-(1.3)* (III) u. 25% *1-Chlorhexadien-(2.4)* (IV), bei Rk. von II mit HCl werden 30% III u. 70% IV erhalten. Die Hydrolyse von III u. IV mit $NaHCO_3$ liefert in beiden Fällen 90% I u. 10% II, verläuft also im Falle von IV unter fast völliger Isomerisierung. Analog reagieren III u. IV mit K-Acetat unter Bldg. von 80% *5-Acetoxyhexadien-(1.3)* (V) u. 20% *1-Acetoxyhexadien-(2.4)* (VI), die bei Verseifung ohne Isomerisierung die entsprechenden Alkohole liefern.

Versuche: Hexadien-(1.3)-ol-(5) (I), Kp.₁₂ 54–55°, durch Hydrieren von Hexen-(1)-in-(3)-ol-(5) (VII) (Cu-Zn + W., 90 Std., 20–40° unter Röhren) in Ac.; n_D^{20} 1,4790; 100 g aus 110 g VII (Ausbeute); Hydrierung von VII in A. in Ggw. von Pt liefert Hexanol-(2) Kp. 135–137°; n_D^{23} 1,4130. — Hexadien-(2.4)-ol-(1) (II), $C_6H_{10}O$, Kp.₁₂ 74–76°, bei 45std. Schütteln von 145 g I mit 435 cm³ 3%ig. H_2SO_4 bei 15–18°; 21 g; oder bei 23std. Schütteln mit einer 1%ig. Lsg. von H_2SO_4 in 60%ig. wss. Dioxan; D_4^{20} 0,8809; liefert bei Hydrierung (Pt., A.) Hexanol-(1) (Kp. 153–155°; n_D^{20} 1,4170; Phenylurethan, F. 40 bis 42°). — Bei 45std. Schütteln von II mit 3%ig. H_2SO_4 bei Zimmertemp. wird I erhalten; 2 g aus 11,8 g II. — *5-Chlorhexadien-(1.3)* (III), C_6H_9Cl , Kp.₃₈ 43–46°, D_4^{20} 0,9275; n_D^{20} 1,4840, u. *1-Chlorhexadien-(2.4)* (IV), Kp.₂₃ 55–57°; D_4^{20} 0,9427; n_D^{20} 1,5012; man sättigt eine Lsg. von 53 g I in 60 cm³ Ae. bei –5° mit HCl, läßt bei Zimmertemp. 1,5 bis 2 Std. stehen u. fraktioniert; 30 bzw. 10 g; Hydrolyse von 7 g III mit $NaHCO_3$ -Lsg. (1 Std. Zimmertemp., 4 Std. 50–55°) ergibt 4 g I u. 0,4 g II; Acetylierung von 8,7 g III mit K-Acetat-Eisessig (3 Std. Zimmertemp., 3 Std. 45–50°) ergibt *5-Acetoxyhexadien-(1.3)* (V), $C_8H_{12}O_2$, Kp.₂₂ 67–69°; D_4^{20} 0,9106; n_D^{20} 1,4580; 4,6 g; u. *1-Acetoxyhexadien-(2.4)* (VI), Kp.₂₂ 82–84°; n_D^{20} 1,4720; 0,7 g, die bei Verseifung mit alkoh. KOH I bzw. II ergaben. — Bei Einw. von HCl auf 20,5 g II analog Vorst. wurden erhalten: 3 g III u. 9 g IV. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 427–35. Juli/Aug.) HANNS SCHMIDT. 560

I. N. Nasarow, I. N. Aserbajew und W. N. Rakschejewa, *Acetylderivate*. 62. Mitt. *Umlagerungen des Allylsystems*. 2. Mitt. *Isomerisation von Dialkylvinylcarbinolen bei Verätherungsreaktionen*. *Methyläther der α,α - und γ,γ -Dialkylallylalkohole*. (61. vgl. vorst. Ref.) Beim Erhitzen von Dimethylvinylcarbinol (I) mit CH_3OH in Ggw. von H_2SO_4 entstehen *3-Methoxy-3-methylbuten-(1)* (II) u. *1-Methoxy-3-methylbuten-(2)* (III). Längeres Erhitzen u. höhere H_2SO_4 -Konz. (6%) begünstigt die Bldg. von III. Analog den entsprechenden Alkoholen (vgl. C. 1947. 449) werden II u. III durch H_2SO_4 gegenseitig u. reversibel isomerisiert. III wird hierbei schwerer isomerisiert als II. Vermutlich verläuft die Isomerisierung über Schwefelsäureester, die durch Rk. der Methyläther mit H_2SO_4 als Zwischenprod. auftreten. Die Struktur von II u. III wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ bewiesen, wobei aus II Ameisensäure u. *Methoxydimethyllessigsäure*, aus III *Methoxyessigsäure* u. Aceton erhalten wurden. Analog I verhält sich *Methyläthylvinylcarbinol* (IV).

Versuche: I u. IV wurden durch partielle Hydrierung der entsprechenden Acetylenalkohole in Ggw. von Pd gewonnen. — Verätherung von I: 50 g I wurden mit 75 cm³ einer 1%ig. Lsg. von H_2SO_4 in trockenem CH_3OH 10 Std. auf 60–65° erhitzt, das Reaktionsprod. wurde mehrfach dest., es wurden erhalten: *3-Methoxy-3-methylbuten-(1)* (II), $C_6H_{12}O$, Kp. 80–82°; D_4^{20} 0,7823; n_D^{20} 1,3980; 13 g (Ausbeute), u. *1-Methoxy-3-methylbuten-(2)* (III), Kp. 104–105°, D_4^{20} 0,8005; n_D^{20} 1,4145; 23 g. Bei 9std. Erhitzen von 70 g I mit 115 cm³ 6%ig. methanol. H_2SO_4 wurden 29 g III u. 5 g I erhalten. — Hydrierung von II (Ac., Pd) lieferte *tert.-Isoamylmethyläther*, Kp. 80–83°; n_D^{20} 1,3890; Hydrierung von III *Isoamylmethyläther*, Kp. 90–91°; D_4^{20} 0,7517; n_D^{20} 1,3830. Die Oxydation von II in W. mit $KMnO_4$ lieferte *Dimethylmethoxyessigsäure* (Kp.₂₀ 103–104°, Ag-Salz, $C_5H_8O_3Ag$) u. Ameisensäure, die mit Hg_2Cl_2 identifiziert wurde; die Oxydation von III lieferte Aceton u. *Methoxyessigsäure* (Kp.₂₆ 106–107°;

n_D^{20} 1,4165, *Ag-Salz*, $C_8H_{16}O_3Ag$). — Bei 10std. Erhitzen von IV mit 6%ig. H_2SO_4 wurden erhalten: 3-Methoxy-3-methylpenten-(1) (V), $C_7H_{14}O$, Kp. 108–110°; D_4^{20} 0,8016; n_D^{20} 1,4130 u. 1-Methoxy-3-methylpenten-(2) (VI), $C_7H_{14}O$, Kp. 127–129°; D_4^{20} 0,8103; n_D^{20} 1,4235. Daneben entstand wenig 3-Methylpentadien-(1,3), Kp. 74–76°; n_D^{20} 1,4410. — Die Hydrierung von V u. VI lieferte 3-Methoxy-3-methylpentan, Kp. 111–112°, D_4^{20} 0,7977; n_D^{20} 1,4055 bzw. 1-Methoxy-3-methylpentan, $C_7H_{16}O$, Kp. 127–129°; D_4^{20} 0,8103; n_D^{20} 1,4235. — Die Oxydation von V lieferte Methoxymethyläthyllessigsäure (Kp.₂₀ 110 bis 115°; n_D^{20} 1,4230, *Ag-Salz*, $C_8H_{11}O_3Ag$) u. Ameisensäure, die von VI Methyläthylketon u. Methoxyessigsäure. Die Ozonisierung von VI u. die hydrolyt. Spaltung der Ozonide lieferte die gleichen Produkte. — Isomerisierung von III: 28 g III wurden mit 58 cm³ 3%ig. methanol. H_2SO_4 10 Std. erhitzt; bei Dest. wurden neben 11,2 g nicht isomerisiertem III u. wenig Isopren 3,6 g II erhalten. — Analog wurden aus 10 g V neben nicht isomerisiertem V u. wenig 3-Methylpentadien-(1,3) ca. 2,0 g VI erhalten. (Журнал Общест. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 407–13. März 1948.)

OEHREN. 560

I. N. Nasarow und I. N. Aserbajew, *Acetylderivate*. 63. Mitt. *Reversible Umlagerungen des Allylsystems*. 3. Mitt. *Einwirkung von HCl auf α - α - und γ - γ -Dimethylallylcarbinol und isomere Umlagerungen von α - α - und γ - γ -Dimethylallylchlorid bei Austauschreaktionen*. (62. vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von HCl auf Dimethylvinylcarbinol (I) findet unter Umlagerung des Allylsystems ein Austausch von OH u. Cl statt; es entsteht in hoher Ausbeute ein Gemisch von α - α -1-methylallylchlorid (II, ca. 25%) u. γ - γ -Dimethylallylchlorid (III, 75%). Diese Chloride sind unbeständig, das Cl-Atom ist sehr beweglich u. reagiert schon in der Kälte mit $AgNO_3$. II gibt mit wss. $NaHCO_3$ leicht I, III liefert unter Umlagerung ebenfalls zu ca. 80% I. Mit Na-Methylat in CH_3OH entsteht aus II ein Gemisch (1:2) von 1-Methoxy-3-methylbuten-(2) (IV) u. 3-Methoxy-3-methylbuten-(1) (V), während III in hoher Ausbeute einheitlich IV bildet. Mit K-Acetat in Eisessig reagiert III unter partieller Umlagerung; es entsteht ein Gemisch (1:2) der Acetate von 3-Methylbuten-(2)-ol-(1) (VI) u. I. II bildet ein 1:1-Gemisch der Acetate. Beide Acetate können mit KOH ohne Umlagerung versift werden. Die OH-Ionen verbinden sich somit nur mit den Kationen tert. Struktur, während Cl^- nur mit Kationen prim. Struktur unter Bldg. prim. Chloride reagieren.

Versuche: Dimethylvinylcarbinol (I), Kp. 95–97°; durch partielle Red. aus Dimethyläthylcarbinol in Ggw. von Pd. — α - α -Dimethylallylchlorid (II), Kp.₁₅₀ 42–45°, man leitet in 180 g I unter Kühlung HCl-Gas bis zur Sättigung ein u. fraktioniert; 44 g (Ausbeute); bei gleicher Rk. γ - γ -Dimethylallylchlorid (III), Kp.₁₅₀ 61–63°; n_D^{20} 1,4485; 140 g. — Bei Einw. von HCl auf 21,5 g VI (Kp. 140–142°) bei 0° werden 1 g II (Kp.₁₅₀ 42–45°) u. 14 g III, Kp.₁₅₀ 60–63° erhalten. — Bei Hydrolyse von 2 g II mit 10%ig. wss. $NaHCO_3$ (5 Std., 45°) werden 1,5 g I, Kp. 96–98°, n_D^{20} 1,4140 erhalten. 10 g II lieferten mit Na-Methylat (5 g Na in 50 cm³ CH_3OH) bei 6std. Erhitzen auf 60° 4 g 3-Methoxy-3-methylbuten-(1) (V), Kp. 82–84°, n_D^{20} 1,4015 u. 2 g 1-Methoxy-3-methylbuten-(2) (IV), Kp. 101–103°, n_D^{20} 1,4140. — Bei Umsetzung von 15 g II mit 16 g K-Acetat + 60 cm³ Eisessig (2 Std. Zimmertemp., 8 Std. 50–60°) wurden die Acetate von I u. VI im Verhältnis 1:1 erhalten. — Bei Ozonisierung von 11 g III in Chlf. u. Behandeln des Ozonids mit 40 cm³ 5%ig. H_2O_2 wurden 2 g Acetonperoxyd u. 1 g Chloressigsäure gewonnen. — Hydrolyse von 8 g III mit 10%ig. $NaHCO_3$ -Lsg. lieferte 4 g I u. 0,9 g 3-Methylbuten-(2)-ol-(1) (VI), Kp. 140–142°, die in Ggw. von Pd zu tert.-Amyl- u. Isoamylalkohol hydriert wurden. — Mit Na-Methylat (7 g Na in 100 cm³ CH_3OH) reagierten 21,6 g III (6 Std., 60°) unter Bldg. von 16,5 g (IV); Kp. 103–105°, n_D^{20} 1,4153. — Bei Einw. von Na-Methylat auf ein Gemisch von II u. III, die durch Umsetzung von I mit HCl erhalten wurden, wurde ein Gemisch (1:6,5), von V erhalten. — Aus 15 g III u. Na-Propylat (8 g Na, 100 cm³ Propanol) wurden 8 g 1-Propoxy-3-methylbuten-(2), $C_8H_{16}O$, Kp. 144–145°, D_4^{20} 0,7999; n_D^{20} 1,4214 erhalten. — Analog wurden folgende Aether von 3-Methylbuten-(2)-ol-(1) (VI) erhalten. Isopropyl-, $C_8H_{16}O$, Kp. 129–130°; D_4^{20} 0,8020; n_D^{20} 1,4190; n-Butyl-, $C_9H_{18}O$, Kp. 165–167°; D_4^{20} 0,8047; n_D^{20} 1,4260; Isobutyl-, $C_9H_{18}O$, Kp. 157–159°; D_4^{20} 0,7977; n_D^{20} 1,4230. — Aus 33 g III u. 42 g K-Acetat + 120 cm³ Eisessig (8 Std. 50–60°) wurden erhalten: Acetat von Dimethylvinylcarbinol (I), $C_7H_{12}O_2$, Kp. 120–122°; D_4^{20} 0,8940; n_D^{20} 1,4121; 7 g, das bei der Verseifung I lieferte, u. das Acetat von 3-Methylbuten-(2)-ol-(1) (VI), $C_7H_{12}O_2$, Kp. 149 bis 151°; D_4^{20} 0,9169; n_D^{20} 1,4283; 15 g, das nach Verseifung VI lieferte. Dieser ließ sich in Ggw. von Pd zum Isoamylalkohol hydrieren. (Журнал Общест. Химии [J. allg. Chem. R. N.] 18. (80.) 414–23. März 1948.)

OEHREN. 560

I. N. Nasarow, I. N. Aserbajew und W. N. Rakschejewa, *Acetylderivate*. 64. Mitt. *Umlagerungen des Allylsystems*. 4. Mitt. *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylpropylvinylcarbinol und γ -Methyl- γ -propylallylalkohol und Isomerisation der entsprechenden Chloride bei Austauschreaktionen*. (63. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von HCl-Gas auf γ -Me-

thyl- γ -Propylallylalkohol (I) führt mit 97%ig. Ausbeute zur Bldg. von γ -Methyl- γ -propylallylchlorid (II) u. α -Methyl- α -propylchlorid (III, 3%). Aus Methylpropylvinylcarbinol (IV) werden bei gleicher Behandlung 75% II u. 25% III erhalten. Die Struktur von II u. III wurde durch Ozonolyse bewiesen, wobei aus II Methylpropylketon u. Chloressigsäure, aus III Methylpropoxyessigsäure u. Ameisensäure gebildet wurden. Während II nach 3 Monaten keine Veränderung zeigte, wurde III bei Zimmertemp. nach 2 Monaten zu 50% zu II isomerisiert. Bei Hydrolyse von III mit wss. NaHCO₃ oder KOH entsteht fast quantitativ IV; I tritt nur in Spuren auf. Hydrolyse von II liefert dagegen nur 85% IV u. daneben 15% I. Die Einw. von Na-Methylat auf III ergibt 75% 1-Methoxy-3-methylhexen-(2) (V) u. 25% 3-Methoxy-3-methylhexen-(1) (VI), während aus II nur V gebildet wird. Bei der Rk. mit K-Acetat liefert III gleiche Mengen der Acetate von I u. IV, während II 65% des Acetats von I u. 35% des Acetats von IV ergibt. Bei Einw. von (CH₃CO)₂O auf IV wurden die Acetate von IV u. I im Verhältnis 3 : 2 erhalten. Bei Verseifung der beiden Acetate tritt keine Umlagerung ein. Bei vorst. beschriebenen Umlagerungen ist bei der Bldg. von Alkoholen die Bldg. tert. Alkohole bevorzugt, bei der Bldg. von Chloriden die der prim. Chloride. Alkoxy- u. Acyloxyderiv. nehmen eine Mittelstellung ein.

Versuche: Methylpropylvinylcarbinol (IV), Kp. 134–136°, durch partielle Hydrierung (Pd) von Methylpropyläthylcarbinol; n_D^{20} 1,4305. — α -Methyl- α -propylallylchlorid (III), C₇H₁₃Cl, Kp.₃₂ 49–50°; D.²⁰ 0,8708; n_D^{20} 1,4345 u. γ -Methyl- α -propylallylchlorid (II), C₇H₁₃Cl, Kp.₂₅ 60–61°; D.²⁰ 0,9106; n_D^{20} 1,4535, in 142 g IV werden in 4 Std. unter Kühlung 47 g HCl-Gas eingeleitet, nach 2std. Stehen wird die nichtwss. Schicht abgetrennt u. fraktioniert; 20 u. 85 g (Ausbeuten). Daneben wird wenig 3-Methylhexadien-(1,3) gebildet. — Bei Ozonisierung von III in Chlf. u. Zerlegung des Ozonids mit H₂O₂ wurden Ameisensäure (nachgewiesen mit Kalomel) u. Methylpropoxyessigsäure (C₆H₁₂O₃, Kp. 110–115°; n_D^{15} 1,4410; Ag-Salz, C₆H₁₁O₃Ag) neben wenig Methylpropylchloressigsäure erhalten. — Die Hydrolyse von III (5 g III, 40 cm³ 10%ig. NaHCO₃-oder KOH-Lsg., Rühren, 1 Std. Zimmertemp., 3 Std. 45–50°) liefert IV u. nur Spuren von I. — Bei Einw. von Na-Methylat (2 g Na, 50 cm³ CH₃OH) auf 10 g III (Zugabe von III zur Methylat-Lsg. unter Kühlung, Stehen über Nacht u. abschließendes 6std. Erhitzen auf 50–60°) wurden erhalten: 4,5 g V u. 1 g 3-Methoxy-3-methylhexen-(1) (VI), Kp. 110 bis 130°, n_D^{20} 1,4120, erhalten. — Acetylierung von III (10 g III, 9 g K-Acetat, 40 cm³ Eisessig, Rühren, 2 Std. Zimmertemp., 8 Std. 50–60°), Verseifung der erhaltenen Acetate mit 50 cm³ 10%ig. KOH-Lsg. in CH₃OH u. Fraktionierung der Alkohole ergab je 2 g γ -Methyl- γ -propylallylalkohol (I), Kp. 170–172°, n_D^{20} 1,4480, u. IV. Die Fraktionierung der Acetate lieferte nur das Acetat von γ -Methyl- γ -propylalkohol (I), Kp.₅₀ 103–104°; n_D^{20} 1,4360, in genügender Reinheit. — Ozonisierung von 7 g II u. Zerlegung des Ozonids ergaben 1 g Chloressigsäure (F. 61–62°, Kp.₃₅ 105°) u. 2,5 g Methylpropylketon (F. 101 bis 103°, Semicarbazon, F. 107–108°). — Die Hydrolyse von 20 g II analog Vorst. ergab 13 g IV u. 2 g I. — Bei Einw. von Na-Methylat (3 g Na, 50 cm³ CH₃OH) auf 10 g II wurde erhalten: 1-Methoxy-3-methylhexen-(2) (V), C₈H₁₆O, Kp. 143–149°; D.²⁰ 0,8148; n_D^{20} 1,4280; 8 g. Daraus durch Hydrierung (Pt) 1-Methoxy-3-methylhexan, C₈H₁₈O, Kp. 143–144°; D.²⁰ 0,8015; n_D^{20} 1,4172. — Aus 17 g V wurden bei Oxidation mit KMnO₄ 1 g Methylpropylketon u. 2 g Methoxyessigsäure (Kp.₃₀ 120–125°; n_D^{20} 1,4180; Ag-Salz, C₈H₁₆O₃Ag) erhalten. — Bei Rk. von 50 g II mit 46 g K-Acetat + 150 cm³ Eisessig u. Verseifung der Acetate wie vorst. beschrieben wurden 10 g IV u. 18 g I erhalten. Bei Dest. der Acetate konnten 2 g Acetat von Methylpropylvinylcarbinol (IV), u. 9 g Acetat von I isoliert werden. — Die Acetylierung von 48 g IV mit 40 g (CH₃CO)₂O + 2 Tropfen konz. H₂SO₄ unter Kühlung (< 30°) ergab 13 g Acetat von IV (C₉H₁₈O₂, Kp.₃₃ 75–76°; D.²⁰ 0,8849; n_D^{20} 1,4220, daraus durch Hydrierung (Pt) Methyläthylpropylcarbinolacetat, Kp.₃₀ 72–73°, n_D^{20} 1,4140) u. 9 g Acetat von I (C₉H₁₈O₂, Kp.₁₇ 80–81°, D.²⁰ 0,9027; n_D^{20} 1,4360; nach Hydrierung 3-Methylhexanol-(1)-Acetat, C₉H₁₈O₂, Kp.₁₅ 70–72°, D.²⁰ 0,8735, n_D^{20} 1,4150). Daneben wenig 3-Methylhexadien-(1,3). (Исследования Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 656–64. April 1948.)

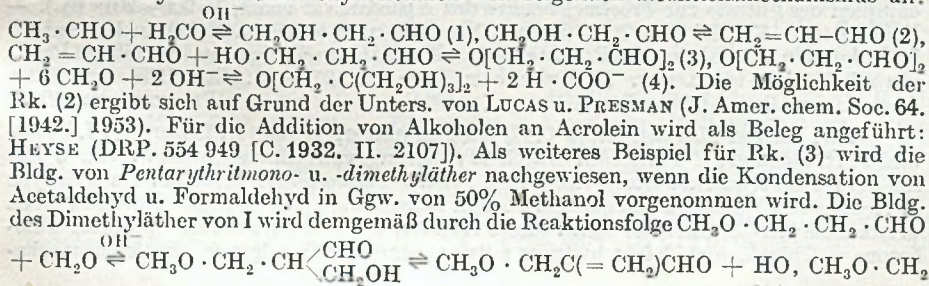
HANNS SCHMIDT. 560

I. N. Nasarow und I. I. Saretzkaja, Acetylderivate. 65. Mitt. Der Mechanismus der Hydratation und Cyclisation von Dieninen. 10. Mitt. Hydratation und Cyclisation von 5-Methyloctadien-(1,5)-in-(3) und 5-Äthylheptadien-(1,5)-in-(3). (64. vgl. vorst. Ref.) 5-Methyloctadien-(1,5)-in-(3) (I) u. 5-Äthylheptadien-(1,5)-in-(3) (II) werden durch konz. H₂SO₄ + HgSO₄ in wss. (CH₃OH zu 5-Methyloctadien-(1,5)-on-(4) (III) bzw. 5-Äthylheptadien-(1,5)-on-(4) (IV) (offenbar zu je 2 Isomeren) hydratisiert, welche bei Behandlung mit H₃PO₄, HCl oder p-Toluolsulfonsäure glatt unter Bldg. von 1,3-Dimethyl-2-äthylcyclopenten-(1)-on-(5) (V) bzw. 2,3-Dimethyl-1-äthylcyclopenten-(1)-on-(5) (VI) cyclisiert werden. I u. II lassen sich durch H₃PO₄ oder HCl auch direkt in V bzw. VI überführen, wobei jedoch bei der Rk. von II mit HCl neben VI diesem isomere cycl. Ketone als Nebenprod. erhalten wurden. Die Hydrierung von III u. IV ergibt 5-Methyloctanon-(4)

bzw. 5-Äthylheptanon-(4), die Hydrierung von V u. VI die entsprechenden Cyclopentanone. Die Konst. von III, IV u. VI wurde durch Ozonolyse gestützt, die Oxydation von V mit KMnO_4 ergab Essigsäure u. β -Propionyllessigsäure.

Versuche: Methylpropylvinyläthylcarbinol, Kp._{13} 80°, aus Methylpropylketon u. Vinylacetylen durch langsame Zugabe zu KOH in Ac. (3 Std. unter Eiskühlung, 5 Std. bei Zimmertemp.); n_D^{18} 1,4740; 75% (Ausbeute). — 5-Methyloctadien-(1.5)-in-(3) (I), Kp._{15} 49–50°, aus vorst. Verb. durch 5std. Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 auf 60–65°; n_D^{16} 1,5020; 89%. — Diäthylvinyläthylcarbinol, Kp._{13} 83–84°, analog Vorst. aus Diäthylketon u. Vinylacetylen; n_D^{17} 1,4800; 82%. — 5-Äthylheptadien-(1.5)-in-(3) (II), Kp._{20} 53–55°, aus Vorst. n_D^{20} 1,5020; 84%. — 5-Methyloctadien-(1.5)-on-(4) (III), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, Kp._{14} 80–82°; 195 g I, 600 g 85%ig. CH_3OH , 2 cm^3 konz. H_2SO_4 u. 15 g HgSO_4 werden 1 Std. bei 60–65° gerührt, wobei das HgSO_4 in Portionen zu je 5 g zugesetzt wird, das Reaktionsprod. wird ausgeäthert u. fraktioniert; D_4^{20} 0,8849; n_D^{20} 1,4750; wird offenbar in 2 geometr. isomeren Formen gebildet, wobei die vorst. beschriebene Form die tiefer sd. ist. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 156–157°. Daneben 2-Methoxy-5-methylocten-(5)-on-(4) (VII), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp._{11} 98°; D_4^{20} 0,9243; n_D^{20} 1,4540, das bei längerem Erhitzen (6 Std., 60°) als Hauptprod. entsteht. — 5-Äthylheptadien-(1.5)-on-(4) (IV), Kp._{10} 75 bis 80°, analog Vorst. aus 53 g II (6 Std., 65°); n_D^{15} 1,4770. Das erhaltene Prod. stellt offenbar ebenfalls ein Gemisch von 2 isomeren Formen dar. Bei Fraktionierung des Gemisches wurde eine Fraktion, Kp._{10} 78–80°, gelbe Fl. mit scharfem Geruch, D_4^{20} 0,9055; n_D^{20} 1,4800; 20 g aus 53 g Gemisch, erhalten, die vermutlich das höher sd. Isomere von IV darstellt, u. die sich bei längerem Stehen langsam polymerisiert. — Aus 9 g VII u. 0,05 g p-Toluolsulfonsäure werden nach 1 $\frac{1}{4}$ std. Erhitzen auf dem Wasserbad im Vakuum (95 mm) u. Dest. 7 g des höher sd. Isomeren von III erhalten, Kp._9 80–83°; D_4^{20} 0,9057; n_D^{20} 1,4800. — 1,3-Dimethyl-2-äthylcyclopenten-(1)-on-(5) (V), Kp._{12} 89 bis 91°, aus 5 g III u. 10 g H_3PO_4 (D. 1,78) (2 Std., 60°); D_4^{20} 0,9320; n_D^{20} 1,4338; 3 g Semicarbazon, F. 186–188°. — Dinitrophenylhydrazon, F. 165°. V auch aus 4 g III u. 15 cm^3 HCl (D. 1,19) (2 $\frac{1}{2}$ Std., 60–65°); 2,8 g, aus 23 g III u. 0,25 g p-Toluolsulfonsäure (1 Std., 120–130°); 17 g, aus 60 g I u. 120 g H_3PO_4 (5 Std., 65°); 30 g, oder aus 23 g I u. 100 cm^3 HCl (5 Std., 65–70°); 17 g, darstellbar. — 2,3-Dimethyl-1-äthylcyclopenten-(1)-on-(5) (VI), Kp._{17} 91–93° analog Vorst. aus 7 g IV u. 30 cm^3 HCl (3 Std., 60–65°), oder aus 6 g IV u. 12 g H_3PO_4 ; D_4^{20} 0,9262; n_D^{20} 1,4800, 5,5 bzw. 3,5 g. — Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 159–160°. VI auch aus 15 g II u. 30 g H_3PO_4 (7 Std., 60–65°) oder aus 100 g II u. 500 cm^3 HCl erhältlich; 10 g bzw. 38 g. Im Falle der Rk. mit HCl lieferte eine Fraktion des Reaktionsprod. ein Semicarbazon, F. 170°, eine andere, höher sd. Fraktion ein Semicarbazon, F. 190–191°. Das erhaltene Reaktionsprod. stellte offenbar ein Gemisch von VI u. dessen Isomeren dar. — 2,3-Dimethyl-1-äthylcyclopentanol-(2)-on-(5), Kp._{22} 108–109° aus 6 g IV u. 6 g H_3PO_4 (8 Std., 10–15°) angenehm riechende ölige Fl.; D_4^{20} 0,9622; n_D^{20} 1,4660; 2,3 g. — Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 166–167°. — 5-Methyloctanon-(4), $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, Kp._{17} 174–176° aus 7,8 g III durch Red. (PtO_2 , A.); angenehm riechende Fl.; D_4^{20} 0,8227; n_D^{20} 1,4207; gibt kein krist. Semicarbazon u. Oxim. — 1,3-Dimethyl-2-äthylcyclopentanon-(5), Kp._{18} 180–183°, analog aus 12,8 g V in 40 g Eisessig; bewegliche Fl. mit Camphergeruch; D_4^{20} 0,8942; n_D^{20} 1,4470; 3 g Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, F. 181–182°. — 2,3-Dimethyl-1-äthylcyclopentanon-(5), Kp._{17} 60–61°, analog aus 10 g VI; n_D^{20} 1,4425. Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, F. 156–157°. — Nach Ozonolyse von III in Chlf. u. Zerlegung des Ozonids mit W. u. H_2O_2 wurden Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure durch die Kalomelprobe bzw. als Ag-Salze ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ u. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$) nachgewiesen. IV lieferte bei der gleichen Rk. ebenfalls Ameisen-, Essig- u. Propionsäure, VI neben Ameisensäure u. Propionsäure auch β -Methylävalinsäure (Semicarbazon 172°). (Айпунат Огуней Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 665–74. April 1948.) HANNS SCHMIDT, 560

Stanley Wawzonek und Donald A. Rees, Bildung von Athern bei der Darstellung des Pentaerythrits. Für die Bldg. von Dipentaerythritäther bei der Darst. von Pentaerythrit (I) aus Acetaldehyd u. Formaldehyd nehmen Vff. folgenden Reaktionsmechanismus an:



$$C(=CH_2) \cdot CHO + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3O \cdot CH_2)_2CH \cdot CHO(CH_3O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CHO + 2CH_3O$$

$$+ OH^- \rightarrow (CH_3O \cdot CH_2)_2C(CH_2OH)_2 + H \cdot COO^-$$
 erklärt. Durch ähnliche Schemata läßt sich auch die Entstehung von Polypentaerythritäthern darstellen. — Die Trennung der Reaktionsprodd. erfolgte über die Propionylderiv., die durch fraktionierte Dest. im Vakuum zerlegt wurden. *Dipropionylpentaerythritdimethyläther*, $C_{13}H_{20}O_8$, Kp. 6 135–138°; n_D^{25} 1,4361; D_4^{20} 1,057. Daraus durch Verseifung *Pentaerythritdimethyläther*, F. 34–35°. — *Tripropionylpentaerythritmethyläther*, $C_{15}H_{26}O_7$, Kp. 6 170–172°; n_D^{25} 1,4410; D_4^{20} 1,081. Daraus *Pentaerythritmonomethyläther*, F. 71–72°. — *Pentaerythrittetrapropionat*, $C_{17}H_{28}O_8$, Kp. 3 184–186°, F. 35–37°. — Die Trennung der beiden Methyläther wurde auch über die p-Phenylazobenzoate durch Chromatographie aus Chlf. an SiO_2 erreicht. *Tris-[p-phenylazobenzoyl]-pentaerythritmethyläther*, $C_{45}H_{38}O_7N_6$, F. 190–191°, aus Ligroin orange Kristalle. — *Bis-[p-phenylazobenzoyl]-pentaerythritdimethyläther*, $C_{33}H_{32}O_6N_4$, F. 93–94°, aus Ligroin. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2433–35. Juli 1948. Iowa City, Univ.)

OHLE. 580

M. S. Kharasch und A. F. Zavist, *Eine neue Synthese von Sulfonylchloriden*. Es wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Olefinen mit SO_2Cl_2 in Ggw. von 1–2 Mol-% Diacylperoxyden bei 60–70° neben den entsprechenden Dichlorderiv. (vgl. C. 1939. II. 3047; 1940. I. 2302 u. II. 328. 329) Sulfonylchloride gebildet werden. So liefert Octen-(1) in Ggw. von Dibenzoylperoxyd bei 60° mit SO_2Cl_2 unter Durchleiten von SO_2 neben *Dichloroctan*, Kp. 4 67–71°, n_D^{20} 1,4531, vorwiegend ein *Sulfonylchlorid* (I), $C_{16}H_{32}O_2Cl_2S$; nach Sublimation bei 110–140°/10⁻⁵ mm, aus A. Kristalle, F. 57–58°. Die Bildungsweise wird durch folgenden Mechanismus gedeutet: $SO_2Cl_2 + (C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5Cl + -SO_2Cl \rightarrow SO_2 + Cl-$; $C_6H_{13}CH=CH_2 + Cl- \rightarrow C_6H_{13}\dot{C}H-CH_2Cl$; $C_6H_{13}\dot{C}H-CH_2Cl + C_6H_{13}CH=CH_2 \rightarrow C_6H_{13}\dot{C}H-CH_2-CH(CH_2Cl)-C_6H_{13} \xrightarrow{+SO_2} C_6H_{13}CH(SO_2)-CH_2-CH(CH_2Cl)-C_6H_{13} \xrightarrow{+SO_2Cl_2} C_6H_{13}CH(SO_2Cl)-CH_2-CH(CH_2Cl)-C_6H_{13}$ (I) + $-SO_2Cl$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3526. Ökt. 1948. Chicago, Ill., Univ., G. H. Jones Labor.)

GOLD. 600

Robert E. Buckles und Gene V. Mock, *Die Reaktion von 2-Amino-2-methylpropanol-(1) mit Schwefelsäure*. 2-Amino-2-methylpropanol-(1) (I) wird durch H_2SO_4 unter Bldg. von 2-Amino-2-methylpropylsulfat-(1) (II) direkt verestert. Das Gemisch von I, W. u. H_2SO_4 wurde zur Entfernung des W. der langsamen Dest. nach der Meth. von CAIRNS (C. 1942. I. 30) unterworfen. Das erhaltene feste Prod. war ident. mit jenem, das durch schnellere Dest. des W., wie von LEIGHTON, PERKINS u. RENQUIST (C. 1948. I. 1193) für die Synth. von β -Aminoäthylsulfat beschrieben, erhalten wurde. II ergab bei der Behandlung mit Alkali 2,2-Dimethyläthylenimin (III), mit $BaCl_2$ erfolgte keine Fällung. Dies entspricht dem Verh. von β -Aminoäthylsulfat. Diese u. auch II werden jedoch in verd. heißer HCl, die $BaCl_2$ enthält, vollständig hydrolysiert. Aus II wurde hierbei das *Hydrochlorid* von I erhalten. Die Behandlung von III mit H_2SO_4 unter denselben Bedingungen wie bei I ergab ein dunkles, viscoses Prod., aus dem II nicht isoliert werden konnte. III ist also kein Zwischenprodukt bei der Bldg. von II aus I, sondern entsteht aus II durch intramol. Alkylierung in Ggw. von Alkali.

Versuche: 2-Amino-2-methylpropylsulfat-(1) (II), $C_4H_{11}O_4NS$, F. 253–255° (Zers.), durch Erhitzen von 100 g I in 200 cm³ W. mit 110 g H_2SO_4 in 200 cm³ W., bis der größte Teil des W. abdest. ist. Die Badtemp. wurde langsam auf 175° gesteigert u. der Rest des W. unter vermindertem Druck entfernt. Bei einem 2. Vers. wurde nur 1/4 der ursprünglichen Wassermenge angewandt. In beiden Fällen wurde das hellbraune feste Prod. mit 500 cm³ A. digeriert; aus 50%ig. A. weiße kristalline M. 113 g (Ausbeute). — Hydrolyse von 2 g II in 25 cm³ W. + 10 cm³ konz. HCl u. Zufügen von 10 cm³ gesätt. $BaCl_2$ -Lsg. (Erhitzen über Nacht auf dem Wasserbad, Filtration vom $BaSO_4$ u. Verdampfen des Filtrats zur Trockne) lieferte das *Hydrochlorid* von I, F. 200–201° (A.). — Bei Dest. von 57 g III (Kp. 70–72°) in 100 cm³ W. u. 79 g 96%ig. H_2SO_4 in 100 cm³ W. im Vakuum u. Extraktion des Rückstands mit A. ergab nur wenig eines kristallinen Prod., das mit II nicht ident. war. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1275–76. März 1948. Iowa City, Iowa, Univ., Dep. of Chemistry.)

PLEISTEINER. 600

M. W. Farlow, Madison Hunt, C. M. Langkammerer, Wilbur A. Lazier, W. J. Peppel und F. K. Signaigo, *1-Thiosorbit*. Durch Hydrierung von Glucose in Ggw. von S mit einem Kobaltpolysulfid-Katalysator wurde krist. *1-Thiosorbit* (II) erhalten. Da Aldehyde u. Ketone unter diesen Bedingungen, aber in Abwesenheit von S, nicht hydriert werden u. Alkohole u. H_2S unter der Einw. dieses Katalysators nicht reagieren, wohl aber Thioketone u. Thioaldehyde leicht hydriert werden, nehmen Vff. folgenden Reaktionsmecha-

nimus an: $C_6H_{12}O_6 + H_2S = CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOHCHOHCHSH$ (I) + H_2O ;

I + $H_2 = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2SH$ (II). Neben II entstehen noch andere Prodd., die keine SH-Gruppen enthalten, sowie flüchtige Zersetzungsprodd., die sich durch Dest. mit Wasserdampf entfernen lassen. II zeichnet sich durch die Bldg. leicht lösl. Schwermetallsalze aus, aus denen aber die Metalle mit H_2S ausgefällt werden können.

Versuche: Der CoS_3 -Katalysator wird durch Fällung einer wss. $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ -Lsg. mit einer Lösung von $Na_2S \cdot 9 H_2O + 16,7\%$ S erhalten. Er wird feucht unter Luftausschluß aufbewahrt u. enthält ca. 15% CoS_3 . — *1-Thiosorbit* (II), $C_6H_{14}O_5S$, aus 1500 g Glucose, 800 g S, 2500 g W., u. 1000 g 15%ig. CoS_3 -Katalysator, im Hochdruck-Rührautoklaven mit H_2 -Anfangsdruck von 1000 lbs/squ.in. Temp. zunächst 125°, wobei p stark absinkt, u. nach Wiederauffüllung mit H_2 auf 1000 lbs/squ.in. 150°; dann Druckerhöhung auf 1500 lbs/squ.in.; Reaktionsdauer von diesem Zeitpunkt an 3 Stunden. Reinigung über das CuI-Salz. Aus absol. A. Kristalle (nicht hygroskop.), F. 92–93°, $[\alpha]_D^{27} -1,9$ (W.; c = 2); Ausbeute 27%; leicht lösl. in W., Pyridin, Äthylenglykol, Formamid, unlösl. in Bzl., PAc., CCl_4 u. CS_2 . Bei 20° lösen 100 ml absol. A. 1,7, Dioxan 1,2, Ae. 0,016, Trichloräthylen 0,016, Aceton 0,010 g II. — *1-Thiosorbitdisulfid*, $C_{12}H_{26}O_{10}S_2$, F. 128–130°, aus II mit J in A.; aus A. Kristalle. *Dekaacetat*, $C_{32}H_{46}O_{20}S_2$, F. 125–130°. — *1-Thiosorbithezaacetat*, $C_{16}H_{30}O_{11}S$, F. 87–89°, (aus verd. A.). Das entsprechende Benzoat wurde nicht krist. erhalten. — *S-Dodecyl-1-thiosorbit*, $C_{18}H_{38}O_5S$, F. 107°, aus II u. Dodecylbromid in Dioxan mit verd. NaOH (2 Std. Kochen). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1392–94. April 1948. Wilmington, Delaware, Du Pont de Nemours & Co.)

OHLE. 600

Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer und Ferdinand Bohlmann, *Darstellung von o-Diketonen aus Carbonsäurederivaten*. Bei der therm. Zers. von aliphat. Azodiacylverb. in Ggw. von CuO konnte die Bldg. von *o-Diketonen* beobachtet werden. *Diacetyl* (I), *Dipropionyl* (II) u. *Dibutryl* (III) wurden so als Phenyl- bzw. Nitrophenylhydrazone erhalten. Die Ausbeuten waren gering. Ein weiteres Verf., das aber noch geringere Ausbeuten ergibt, ist die Rk. von Säurehalogeniden mit Magnesiumjodidätherat; hiernach wurden kleine Mengen von II u. III dargestellt.

Versuche: *Diacetyl* (I), durch Erhitzen von 3,5 g Azodiacyetyl mit 5 g CuO auf 90°. *Bis-phenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_4$, F. 242–244°, aus Eisessig Nadeln; 120 mg (Ausbeute). — *Dipropionyl* (II), 1. durch Erhitzen von 2 g Azidopropionyl mit 2 g CuO auf etwa 160°; *Nitrophenylhydrazon*, 150 mg; 2. durch Eintropfen einer MgJ_2 -Ätherat-Lsg. (aus 17 g Mg u. 89 g J_2 durch Auftropfen von 200 cm³ absol. Ae. in Ggw. von 100 g Seesand) zur Ätherlsg. von 65 g Propionylchlorid, Zerlegen mit wss. Na_2SO_4 , Ausäthern, Vakuumdest. u. Überführen der Fraktion, Kp.₂₀ 40–74° (0,5 g) in *Nitrophenylhydrazon* (20–30 mg). *Bis-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_6$, F. 278–280°, aus Bzl.-Pyridin orangerote Nadeln. *Dibutryl* (III), 1. aus 4 g Azodibutryl mit 5 g CuO, 180°; 2. durch Rk. von 53 g Butrylchlorid mit 12 g Mg u. 63 g J_2 in Ae., Vakuumdest. des Rohprod. (22 g) u. Überführen der Fraktion Kp.₁₂ 65° (0,5 g) in *Nitrophenylhydrazon* (10–20 mg). *Bis-p-phenylhydrazon*, $C_{20}H_{20}O_4N_6$, F. 280–282°, aus Bzl.-Pyridin rote Nadeln. — *Dicrotonylhydrazin*, $C_8H_{12}O_2N_2$, F. 243–245°, durch Zutropfen von Hydrazinhydrat zu Crotonsäureanhydrid; aus CH_3OH Nadeln. — Die Darst. von *Azodiacyetyl*, *Azidopropionyl*, *Azodibutryl* u. *Azodicrotonyl* wird beschrieben. (Chem. Ber. 81. 507–10. Dez. 1948, ausg. 20/12. 1948. Braunschweig, TH, Organ.-chem. Inst.)

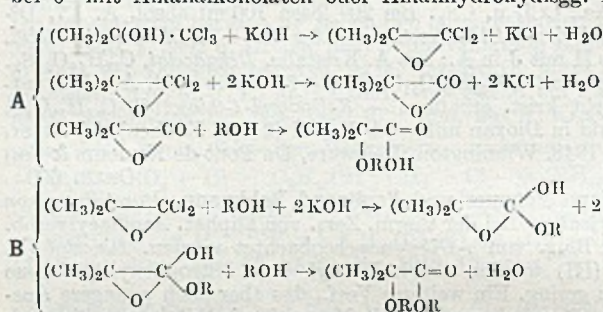
NAFZIGER. 720

Raman C. Amin, Walter H. Hartung und Clifford W. Chapman, *Diäthylaminoäthyl-dialkylacetate*. Diäthylaminoäthylester von Dialkyllessigsäuren wurden durch Rk. von Dialkyllessigsäurechloriden mit Diäthylaminoäthanol dargestellt. Keine der neuen Verb. zeigte eine lokalnästhet. Wrkg. in 2%ig. Lsg. an der Kaninchencornea. 6%ig. Lsgg. verursachten schwere Verbrennungen.

Versuche: Die nachst. Säuren wurden aus den entsprechenden Dialkylmalonsäureestern dargestellt: *Diäthyllessigsäure* (I), $C_6H_{12}O_2$, Kp.₁₈ 99–101°, D_{33}^{33} 0,9237. — *Äthyl-n-propyllessigsäure* (II), $C_7H_{14}O_2$, Kp.₁₈ 105–107°, D_{33}^{33} 0,9361. — *Äthylisopropyllessigsäure* (III), $C_7H_{14}O_2$, Kp.₁₈ 110–112°, D_{33}^{33} 0,9076. — *Äthyl-n-butyllessigsäure* (IV), $C_8H_{16}O_2$, Kp.₁₈ 118–120°, D_{33}^{33} 0,9029. — *Äthylisobutyllessigsäure* (V), $C_8H_{16}O_2$, Kp.₁₈ 120–122°, D_{33}^{33} 0,9023. — Die nachst. α -bromierten Dialkyllessigsäuren wurden durch Bromieren nach HELL, VOLHARD u. ZELINSKY dargestellt: *α -Bromcapronsäure* (VI), $C_6H_{11}O_2Br$, Kp.₁₈ 136–138°, D_{33}^{33} 1,2812; 51,76% (Ausbeute). — *α -Brom- α -isopropylbuttersäure* (VII), $C_7H_{13}O_2Br$, Kp.₁₈ 123–125°, D_{33}^{33} 1,0680 (33,4%). — *α -Brom- α -n-butylbuttersäure* (VIII), $C_8H_{15}O_2Br$, Kp.₁₈ 145–148°, D_{33}^{33} 1,2900 (31,2%). — *α -Brom- α -isobutylbuttersäure* (IX), $C_8H_{15}O_2Br$, Kp.₁₈ 127–129°, D_{33}^{33} 1,0313 (48,1%). — Die

nächst. Diäthylaminoäthylester wurden aus den mittels SOCl₂ hergestellten Säurechloriden u. Diäthylaminoäthanol in Bzl. durch lstd. Erhitzen dargestellt: *Valeriansäurediäthylaminoäthylester*, C₁₁H₂₃O₂N, Kp.₁₈ 103–105°, D.³²₂₀ 0,8862, n_D³¹ 1,4299 (53,4%). — *Capronsäurediäthylaminoäthylester*, C₁₂H₂₅O₂N, Kp.₁₈ 131–133°, D.³²₂₀ 0,8937, n_D³¹ 1,4329 (63,6%). — Folgende *Diäthylaminoäthylester*: von I, C₁₂H₂₅O₂N, Kp.₁₈ 109 bis 111°, D.³²₂₀ 0,8858, n_D³¹ 1,4294, (53,6%); von II, C₁₃H₂₇O₂N, Kp.₁₈ 115–118°, D.³²₂₀ 0,8946, n_D³¹ 1,4347 (46,5%); von III, C₁₃H₂₇O₂N, Kp.₁₈ 120–122, D.³²₂₀ 0,8938, n_D³¹ 1,4339 (43,6%); von IV, C₁₄H₂₉O₂N, Kp.₁₈ 127–129°, D.³²₂₀ 0,8965, n_D³¹ 1,4366, (66,6%); von V, C₁₄H₂₉O₂N, Kp.₁₈ 133–135°, D.³²₂₀ 0,8960, n_D³¹ 1,4360 (43,2%); von VI, C₁₅H₃₁O₂NBr, Kp.₁₈ 119–121°, n_D³¹ 1,4442, (25,0%); von VII, C₁₅H₃₁O₂NBr, Kp.₁₈ 127 bis 129°, n_D³¹ 1,4478 (9,7%); von VIII, C₁₁H₂₃O₂NBr, Kp.₁₈ 122–124°, n_D³¹ 1,4476 (9,3%); von IX, C₁₁H₂₃O₂NBr, Kp.₁₈ 135–137°, n_D³¹ 1,4461 (12,9%). (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 243–45. Juni 1948.) K. FABER. 810

Ch. Weizmann, M. Sulzbacher und E. Bergmann, *Die Synthese von α-Alkoxyisobuttersäuren und Methacrylsäurealkylestern aus Acetonchloroform*. Acetonchloroform (I) reagiert bei 0° mit Alkalialkoholen oder Alkalihydroxydlsgg. in Alkoholen unter Bldg. von



α-alkoxyisobuttersäuren Salzen. Vff. nehmen den Mechanismus A an. Als Nebenprod. bilden sich Ester, die nach der Konkurrenzrzk. B entstehen können. Die Rk. ist nicht für

I spezif. u. kann auf dessen Homologe u. Analoge ausgedehnt werden. Die Darst. der ungesätt. Säuren aus den α-Alkoxyisobuttersäuren geschieht am besten durch Behandlung der Ester mit P₂O₅, wobei die Ggw. von H₂SO₄ bei der Veresterung auch schon in gewissem Ausmaß eine Desalkoxylierung bewirkt. Von den erhaltenen α-Alkoxyisobuttersäuren wurde eine Reihe von Deriv. dargestellt.

Versuche: *α-Methoxyisobuttersäure* (II), C₅H₁₀O₃. Die kalte Lsg. von KOH in W. u. CH₃OH wurde unter Rühren langsam mit der Lsg. von I in CH₃OH unter Kühlung versetzt, nach 1 Std. Rühren bei Raumtemp. u. 2 Std. beim Kp. KCl abfiltriert, das Filtrat von CH₃OH unter n. Druck u. von W. im Vakuum befreit u. mit verd. H₂SO₄ kongosauer gemacht. Nach Abfiltrieren des anorgan. Nd. wurde die wss. Lsg. mit Ä. extrahiert u. daraus das Prod. mit 70,8% Ausbeute erhalten, Kp.₂₀ 98–99°. Das gleiche Resultat wurde mit CH₃ONa in CH₃OH erhalten. *Phenylhydrazid*, C₁₁H₁₆O₂N₂, Nadeln, F. 103° (W.). *Methylester* (III), C₆H₁₂O₃, durch 12std. Kochen der Säure mit CH₃OH unter Zusatz von konz. H₂SO₄, Abdest. von überschüssigem CH₃OH, Eingießen des Rückstandes in konz. Salzlg. u. Abtrennen der Esterschicht; 79,6% (Ausbeute), Kp. 134 bis 135°. — *α-Athoxyisobuttersäure*, C₆H₁₂O₃, aus I, A. u. NaOC₂H₅; 70,1%, Kp.₁₅ 97°; unter Verwendung von KOH 68,2%; Kp.₂₀ 99°. *Phenylhydrazid*, C₁₂H₁₈O₂N₂, Prismen, F. 84° (verd. A.). — *α-Butoxyisobuttersäure* (IV), C₈H₁₆O₃, aus I, Butanol (V) u. NaOC₄H₉, (71,9%); Kp.₂₀ 121°; unter Verwendung von KOH 78,1%; Kp.₈ 111°. *Phenylhydrazid*, C₁₄H₂₂O₂N₂, Nadeln, F. 108–109°. — *α-Isobutoxyisobuttersäure* (VI), C₈H₁₆O₃, aus I, Isobutanol (VII) u. KOH, 75%; Kp.₂₀ 116°. — *α-[2-Äthylhexoxy]-isobuttersäure*, C₁₂H₂₄O₃, aus I, 2-Äthylhexanol (VIII) u. KOH; 70,5%, Kp.₁ 133°; daneben entstand etwas α-[2-Äthylhexyl]-isobuttersäure-2-äthylhexylester, C₂₀H₄₀O₃, Kp.₁ 168°. — *α-Dodecoxyisobuttersäure*, C₁₆H₃₂O₃, aus I, Dodecylalkohol u. KOH; 23,5%; Kp.₁₆ 200°; daneben α-Dodecoxyisobuttersäuredodecylester, C₂₈H₅₆O₃; 17,3%; Kp.₁₆ 276°. — *α-Allyloxyisobuttersäure*, C₇H₁₂O₃, aus I Allylalkohol u. KOH, die Rk. wurde bei 0° begonnen u. bei Raumtemp. beendet, 69,4%; Kp.₂₂ 115°. — *α-[2-Äthoxyäthoxy]-isobuttersäure*, C₈H₁₆O₄, aus I, 2-Äthoxyäthanol (IX) u. KOH, 48,3%, Kp.₁₂ 136°. — *α-[2-Butoxyäthoxy]-isobuttersäure*, C₁₀H₂₀O₄, aus I, 2-Butoxyäthanol (X) u. KOH; 50%, Kp.₃ 140°. — *α-[2-Äthoxyäthoxyäthoxy]-isobuttersäure*, C₁₀H₂₀O₅, aus I, 2-Äthoxyäthoxyäthanol u. KOH; 16,3%; Kp.₁₂ 178°. — *α-Isopropoxyisobuttersäure*, C₇H₁₄O₃, aus I, Isopropanol u. KOH, 43,8%, Kp.₁₅ 106°. — *α-tert. Pentoxyisobuttersäure* (XI), C₉H₁₈O₃, aus I, tert. Amylalkohol u. KOH; 20,1%; Kp.₂₀ 115°. — *α-Methoxyphenyllessigsäure*, C₉H₁₀O₂. Die Lsg. von Benzaldehydchloroform in CH₃OH wurde langsam zu der Lsg. von KOH in CH₃OH bei 45° zugefügt, die Mischung 1 Std. beim Kp. gerührt, die Lsg. nach dem Abkühlen u. Filtrieren im Vakuum ein-

gedampft u. der Rückstand mit verd. H₂SO₄ in geringem Überschuß behandelt. Aus der öligen Schicht u. den Ätherauszügen der wss. Schicht wurde das Prod. mit 72,2% Ausbeute erhalten, F. 72° (Ligroin). — *α*-Isobutoxymethyläthyllessigsäure (XII), C₈H₁₃O₃, aus Methyläthylketonchloroform, VII u. KOH; 62,1%; Kp.₂₀ 123°. — *1*-Isobutoxycyclohexancarbonsäure (XIII), C₁₁H₂₀O₃, aus Cyclohexanonchloroform, VII u. KOH; 61%; Kp.₃₀ 165°. — *2*-Isobutoxy-3-äthylheptansäure (XIV), C₁₃H₂₆O₃, aus 2-Äthylhexanalchloroform, II u. KOH; 57,4%; Kp.₂₀ 172°. — Die Ester der *α*-Alkoxyisobuttersäuren wurden durch Veresterung der Säuren mit den Alkoholen im Überschuß in Ggw. von etwas konz. H₂SO₄ u. 0,5% Gerbsäure als Polymerisationsverhinderer dargestellt. *α*-Äthoxyisobuttersäureäthylester (XV), C₈H₁₆O₃, nach 13std. Kochen; 87,5%; Kp.₁₃ 55°; daneben wurden 10% Methacrylsäureäthylester (XVI) erhalten. — *α*-Butoxyisobuttersäuremethylester, C₉H₁₈O₃, durch 20std. Kochen; 75%; Kp.₆ 60°. — *α*-Butoxyisobuttersäurebutylester (XVII), C₁₂H₂₄O₃, durch 12std. Kochen; 77,7%; Kp. 218°; daneben wurden 21,1% Methacrylsäurebutylester (XVIII) erhalten. — *α*-Butoxyisobuttersäure-2-äthoxyäthylester, C₁₂H₂₄O₄, durch 5std. Erhitzen auf 110°; 80%; Kp.₁₃ 122°. — *α*-Butoxyisobuttersäure-2-äthoxyäthoxyäthylester, C₁₄H₂₈O₅, durch 5std. Erhitzen auf 110°, 62%; Kp.₁₂ 152°. — *α*-Butoxyisobuttersäure-2-butoxyäthoxyäthylester, C₁₆H₃₂O₅, durch 5std. Erhitzen auf 110°; 90%; Kp.₁₁ 176°. — *α*-Isobutoxyisobuttersäurebutylester, C₁₂H₂₄O₃, durch 12std. Kochen; 75,2%; Kp.₁₂ 103°. — *α*-Isobutoxyisobuttersäureisobutylester (XIX), C₁₂H₂₄O₃, durch 13std. Kochen; 71,2%; Kp. 204°; daneben wurden 12% Methacrylsäureisobutylester (XX) erhalten. — *α*-Isobutoxyisobuttersäure-2-äthylhexylester (XXI), C₁₆H₃₂O₃, durch 10std. Erhitzen auf 130°; 20%; Kp.₁₃ 115°; daneben 70% Methacrylsäure-2-äthylhexylester (XXII). — *α*-2-Äthylhexoxyisobuttersäurebutylester, C₁₆H₃₂O₃, durch 20std. Kochen, 87,3%; Kp.₁₀ 155°. — *α*-2-Äthylhexoxyisobuttersäuredodecylester, C₂₄H₄₈O₃, durch 24std. Erhitzen auf 120°; 86%; Kp.₁₀ 232°; wird unterhalb Raumtemp. fest. — *α*-Allyloxyisobuttersäureallylester (XXIII), C₁₀H₁₆O₃, durch 6std. Kochen; 69,3%; Kp. 190°; daneben 20,2% Methacrylsäureallylester (XXIV), der bei längerer Erhitzung oder Verwendung von zuviel H₂SO₄ verharzte. — *α*-2-Äthoxyäthoxyisobuttersäure-2-äthoxyäthylester, C₁₂H₂₄O₅, durch 5std. Erhitzen auf 110°; 77,5%; Kp.₁₂ 138°. — *α*-2-Äthoxyäthoxyisobuttersäure-2-äthoxyäthoxyäthylester, C₁₄H₂₈O₆, durch 5std. Erhitzen auf 120°; 65,5%; Kp.₁₂ 163°. — *α*-Isopropoxyisobuttersäurebutylester (XXV), C₁₁H₂₂O₃, durch 10std. Kochen, 17,3%; Kp. 181°; daneben 73,9% (XVIII). — XI gab beim Veresterungsvers. mit V in Ggw. von konz. H₂SO₄ nur XVIII mit 90,1% Ausbeute. — Zur Darst. der vorst. Ester ist die Isolierung der *α*-Alkoxy-säuren nicht erforderlich; so wurde die aus V, I u. KOH erhaltene Lsg. nach 2std. Rk. bei 0°, Filtration, Ansäuern u. nochmaliger Filtration mit H₂SO₄, Gerbsäure u. CCl₄ unter azotrop. Dest. 9 Std. gekocht u. bei der Aufarbeitung 20,1% XVIII u. 46,3% XVII erhalten. — Die Veresterung von XII mit VII in Ggw. von konz. H₂SO₄ gab *α*-Isobutoxymethyläthyllessigsäureisobutylester (XXVI) 78,2%; Kp. 220°, u. Tiglinsäureisobutylester (XXVII), 12,2%. — Die Veresterung von XXIII mit VII in Ggw. von konz. H₂SO₄ gab *1*-Isobutoxycyclohexancarbonsäureisobutylester (XXVIII), 28,9%; Kp.₂₈ 154°, u. *1*-Cyclohexancarbonsäureisobutylester (XXIX), 70,3%. — Die Veresterung von XIV mit VII in Ggw. von konz. H₂SO₄ gab *2*-Isobutoxy-3-äthylheptansäureisobutylester (XXX), 73,4%; Kp.₂₃ 155°, u. *3*-Äthyl-2-heptansäureisobutylester, 20%. — Methacrylsäuremethylester (XXXI). a) III wurde 2 Std. mit P₂O₅ in Ggw. von etwas Hydrochinon erhitzt u. das Prod. abdestilliert; 95%; Kp. 99–100°. b) Mit ZnCl₂ an Stelle von P₂O₅ betrug die Ausbeute 60%. c) Mit Oxalsäure 43,4%. — Methacrylsäure-[*β*-butoxyäthyl]-ester (XXXII). Die Mischung von II, X u. konz. H₂SO₄ wurde in Ggw. von Gerbsäure 12 Std. auf 130° erhitzt u. nach dem Eingießen in W. die obere Esterschicht mit Ä. extrahiert; 80%; Kp.₁₂ 122°. Ein geringer Vorlauf bestand aus XVIII, Kp.₁₃ 69–70°. — XVI, durch 2std. Erhitzen von XV mit P₂O₅ auf 80°; 90%; Kp. 120°. — XVIII durch 1std. Erwärmen von XVII mit P₂O₅ auf 60°, 100%, oder durch gleiche Behandlung von XXV; 95%. — XX, durch 1std. Erwärmen von XIX mit P₂O₅ auf 60°; 91%; Kp.₁₈ 56°. — XXII durch 2std. Erhitzen von XXI mit P₂O₅ auf 100°; 90%; Kp.₁₈ 120°, oder durch Umesterung von XXXI mit VIII in Ggw. von 1% H₂SO₄; 75%. — Methacrylsäure-2-äthoxyäthylester, durch Umesterung von XXXI mit IX in Ggw. von 1% H₂SO₄; 75%; Kp.₂₂ 70°. — XXXII durch Umesterung von XXXI mit X in Ggw. von 1% H₂SO₄; 76%; Kp.₁₅ 112°. — XXIV durch 1std. Erwärmen von XXIII mit P₂O₅ auf 60°; 90%; Kp.₁₇ 82°. — Methacrylsäure-*β*-diäthylaminoäthylester, durch Umesterung von XXXI mit Diäthylaminoäthanol in Ggw. von 1% Na; 40%; Kp.₂₅ 112°. — XXVII, durch 1std. Erwärmen von XXVI mit P₂O₅ auf 70°; 95%; Kp. 180°, gibt bei der Verseifung mit methylalkoh. KOH Tiglinsäure, F. 60°, die in CS₂ 3 Tage am Sonnenlicht mit Br₂ stehengelassen wurde, daraus das Dibromid, F. 85°. — XXIX, durch 2std. Erhitzen von XXVIII mit P₂O₅ auf 100°; 85%; Kp.₃₀ 135°. — *α*-Butoxyisobutyrylchlorid. IV in Chlf. wurde langsam mit SOCl₂ versetzt u. die Mischung 16 Std. bei 18° stehengelassen. Diese Lsg. wurde bei 0° mit Phenol in

Pyridin versetzt, die Mischung nach 24 Std. bei Raumtemp. mit Bzl. verd., mit W., verd. H₂SO₄ u. kalter NaOH gewaschen u. nach dem Trocknen u. Dest. unter Zugabe von Hydrochinon *Methacrylsäurephenylester* (XXXIII); 30,9%; Kp.₁₆ 95–100°, u. *α-Butoxyisobuttersäurephenylester*, C₁₄H₂₀O₃, 42,4% erhalten; Kp.₁₄ 138–140°. Die gleiche Rk. mit VI gab nur XXXIII, 80,2%. — *α-Methoxyisobutyl-β-oxalylthylamid*, C₇H₁₅O₃N. III wurde mit Monoäthanolamin auf dem Dampfbad erwärmt u. nach 3 Std. durch fraktionierte Dest. nach Vorläufen von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial das Prod. mit 74,5% Ausbeute erhalten, Kp.₁₆ 150–152°; das viscose Öl wird bei 0° fest. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1153–58. März 1948. London, Grosvenor Labor.) SPAETH. 850

Erich Schmidt, Willi Striewsky und Fritz Hitzler, *Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide*. 4. Mitt. (Mitbearbeitet von René Gottfried Jenken.) (3. vgl. C. 1941. II. 1959.) Zur Feststellung der Beständigkeit substituierter Carbodiimide stellen Vff. einige dieser Verb. mit verschied. Alkylresten (R) dar. Hierbei gelangen sie zu folgender Gesetzmäßigkeit: RCH₂—N=C=N—CH₂R u. R—CH₂—N=C=N—CH(R)₂ sind unbeständig. Mit Vergrößerung der Alkylreste nimmt die Unbeständigkeit ab. (R₂)CH—N=C=N—CH(R)₂, RCH₂—N=C=N—C(R)₃ (I), (R)₂CH—N=C=N—C(R)₃ u. (R)₃C—N=C=N—C(R)₃ sind beständig. Die Beständigkeit von Verb. des Typs I nimmt ab, wenn in der prim. Alkylgruppe eine Doppelbindung oder eine bas. Gruppe (z. B. Dimethylaminogruppe) vorhanden ist.

Versuche: *N-Methyl-N'-n-propylthioharnstoff*, C₅H₁₂N₂S, F. 77,5–78,5. — *Methyl-n-propylcarbodiimid*, C₅H₁₀N₂, Kp.₇₁₂ 126–127°; durch 10 Min. Schütteln vorst. Verb. in absol. Ae. mit gelbem Hg-Oxyd; nach Auswaschen des Bodenkörpers mit Ae., Abdampfen des Ae. u. Rektifikation; 89% (Ausbeute); ist nach 1 Monat trübe u. nach 12 Monaten noch nicht vollständig erstarrt. — *N-Methyl-N'-tert.-butylthioharnstoff*, C₆H₁₄N₂S, F. 110–111°; aus tert.-Butylsenfö u. Methylamin; 98%. — *Methyl-tert.-butylcarbodiimid*, C₆H₁₂N₂, Kp.₇₀₇ 119,5–120,5°; aus vorst. Verb. wie oben; 92°; ist nach 3jährigem Stehen unverändert. — *N-n-Propyl-N'-tert.-butylthioharnstoff*, C₆H₁₆N₂S, F. 56,5–57,5°; aus n-Propylamin u. tert.-Butylsenfö; 99,4%. — *n-Propyl-tert.-butylcarbodiimid*, C₆H₁₆N₂, Kp.₁₀ 49–50°; 89,3%; bleibt in 3 Jahren unverändert. — *N-Iso-propyl-N'-tert.-butylthioharnstoff*, C₆H₁₈N₂S, F. 148,5–149,5°; 97%. — *Isopropyl-tert.-butylcarbodiimid*, C₆H₁₆N₂, Kp.₁₀ 42–43°; 92°; bleibt 3 Jahre stabil. — *N-tert.-Butyl-N'-cyclohexylthioharnstoff*, C₁₁H₂₂N₂S, Zers. bei 150° (langsames Erhitzen) bei 156–157° (schnelles Erhitzen); 99,9%. — *tert.-Butylcyclohexylcarbodiimid*, C₁₁H₂₀N₂, Kp.₁₀ 101 bis 102°, F. 6–7°; 96,5°; stabil. — *N-N'-Di-tert.-butylthioharnstoff*, C₉H₂₀N₂S, F. 145 bis 150° (in zugeschmolzener Kapillare); 95%. — *Di-tert.-butylcarbodiimid*, C₇H₁₈N₂, Kp.₁₀ 47,5 bis 48,5°; 93,5°; stabil. — *N-γ-Limethylaminopropyl-N'-tert.-butylthioharnstoff*, F. 47,5 bis 49,5°; aus α-Amino-γ-dimethylaminopropan wie vorst.; 91%. *Pikrat*, C₁₅H₂₆O₇N₆S, gelbe Nadeln aus W., F. 148,5–149,5°. — *γ-Dimethylaminopropyl-tert.-butylcarbodiimid*, C₁₀H₂₁N₂S, Kp.₁₀ 94–96°; 91°; ist nach 12wöchigem Stehen zu 5% zersetzt. *Methojodid*, C₇H₁₄N₂J, F. 145,5–146,5°. — *β-Bromallylsenfö*, C₄H₇NBrS, Kp.₁₀ 77,5–79,5°; durch 120std. Schütteln von 2,3-Dibrompropen-(1) in Ae. mit KSCN in W., Abdampfen, Vakuumdest., 40std. Sd. des Destillats mit Isooctan, Filtrieren, Abdampfen u. Rektifikation; 83,2°; färbt sich bei Stehen langsam gelb. — *N-n-Propyl-N'-β-bromallylthioharnstoff*, C₇H₁₃N₂BrS, F. 68,5–69,5°; lange Nadeln aus heißem Bzl., aus Propylamin u. vorst. Verb.; 89%. — *n-Propyl-β-bromallylcarbodiimid*, C₇H₁₁N₂Br, Kp.₁₀ 96–97°; 92,6°; wird in 4 Wochen zu 20% zersetzt. — *N-Isopropyl-N'-β-bromallylthioharnstoff*, C₇H₁₃N₂BrS, F. 92° (bei 88° sinternd) aus Bzl.; 92,7%. — *Isopropyl-β-bromallylcarbodiimid*, C₇H₁₁N₂Br, Kp.₁₀ 87–88°; 90°; zers. sich in 4 Wochen zu 20%. — *N-Cyclohexyl-N'-β-bromallylthioharnstoff*, C₁₀H₁₇N₂BrS, F. 91,5–92,5°; 89,5°. — *Cyclohexyl-β-bromallylcarbodiimid*, C₁₀H₁₅N₂Br, Kp.₁₀ 141–142°; 89,8°; zers. sich unter Verfärbung in 4 Wochen zu 10%. — *N-tert.-Butyl-N'-β-bromallylthioharnstoff*, C₈H₁₅N₂BrS, F. 80–81° (Ac.); 94,3%. — *tert.-Butyl-β-bromallylcarbodiimid*, C₈H₁₃N₂Br, Kp.₁₀ 89 bis 90°; 91°; zers. sich in 8 Wochen nur wenig. — *N-γ-Dimethylaminopropyl-N'-β-bromallylthioharnstoff*, C₉H₁₈N₃BrS, F. 68,5–69,5°; 89°. *Pikrat*, C₁₅H₂₁O₇N₆BrS, F. 158,5 bis 159,5°. — *γ-Dimethylaminopropyl-β-bromallylcarbodiimid*, C₉H₁₆N₂Br, Kp.₁₁ 138,5 bis 140° (unter teilweiser Zers.); 86°; zers. sich innerhalb von 4–6 Wochen zu einer festen roten Masse. *Methojodid*, C₁₀H₁₉N₂BrJ, F. 122,5–123,5°. Bei längerem Erhitzen entsteht hieraus *N-γ-Dimethylaminopropyl-N'-β-bromallylthioharnstoffmethojodid*, C₁₀H₂₁ON₃BrJ, F. 139–140° (A.); durch Einleiten von 1,26 Mol gasförmigem Methylamin in eine gekühlte Lsg. von n-Propylsenfö in PAe., 24std. Stehen unter Verschluss, kurzes Aufkochen u. Kühlen; 99,2%. (Liebigs Ann. Chem. 560. 222–31, ausgegeb. 31/8. 1948. München, Bayr. Akad. der Wiss., Chem. Labor.) LEHWALD. 880

Th. Wagner-Jauregg, *Äthylenrhodanhydrin*. Während die Umsetzung von KSCN mit Äthylenoxyd unter den Bedingungen präparativer Methoden Äthylensulfid liefert

(vgl. DRP. 636 708 [1936]), hat sich für die Darst. von *Äthylenrhodanhydrin* (I) die Umsetzung von Äthylenoxyd mit freier Rhodanwasserstoffsäure als brauchbar erwiesen. Analog ist *Propylenrhodanhydrin* (II) aus Propylenoxyd u. HSCN herstellbar. Die Charakterisierung des I erfolgte durch Überführen in β -*Rhodanäthylcarbam* (III) mittels Carbaminsäurechlorid, das sich auch aus β -Chloräthylcarbam (IV) u. KSCN gewinnen läßt (vgl. GÄTTERMANN, Liebigs Ann. Chem. 244, [1888.] 41). *Tetramethylenrhodanhydrin* entstand aus Tetramethylenchlorhydrin mit NaSCN, ein Verf., nach dem I (aus Äthylenchlorhydrin u. KSCN) nicht zugänglich ist. Die Selbstzers. des I, die bei rohen, undest. Präpp. durch Hydrochinon u. bei reinen Präpp. durch Silicagel, Wofatit M oder Iporka (BASF) inhibiert, durch Hydrochinon u. Aminoverbb., wie Cystin oder Aminoäthanol, katalysiert wird, verläuft unter Entw. von Cyansäure u. Äthylensulfid u. Bldg. Polyäthylensulfidketten enthaltender Polymerisationsprodd. undefinierter Zusammensetzung. Als Hauptreaktionsprodd. entstand *2,4-Dioxo-6-methyltetrahydro-1,3,5-thiodiazin* (V), vom Vf. als „Isocarbamat“ bezeichnet, dessen Bldg. vermutlich über die Zwischenstufen $I \rightarrow CH_2 = CH \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ (VI) $\rightarrow CH_2 = CH \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (VII) verläuft, von denen sich letztere zu V stabilisiert. Die Konst. von V konnte durch Chromsäureoxydation nach KUHN u. ROSE u. milde essigsäure Hydrolyse zu α -*Mercaptoäthylallophansäure* (VIII), die beim Schmelzen in *Äthylensulfid*, CO_2 u. *Harnstoff* zerfällt, wahrscheinlich gemacht werden. Bei der Hydrolyse mit verd. HCl entstand neben wenig VIII ein *Disulfid* vermutlich der Konst. $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (IX). Vf. nimmt an, daß durch Verseifung prim. *Allophansäure* (X) u. *Thioacetaldehydhydrat* (XI) gebildet werden, die sich im Entstehungszustand zu dem Thiol $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot COO \cdot CH(CH_3)SH$ (XII) verestern u. von denen sich 2 Moll. unter Abspaltung von CO_2 u. NH_3 zu IX vereinigen. In besserer Ausbeute entsteht IX aus V mit wss. $FeCl_3$ oder HNO_3 . In allen Fällen entstand als Nebenprod. der *Allophansäurecarbaminsäureester des 2,2'-Dioxydiäthyl-2,2'-disulfids* (XIII), $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH \cdot (CH_3)O \cdot CO \cdot NH_2$, der als-Hauptprod. bei der Oxydation von V mit Bromwasser oder H_2O_2 entsteht. Bei der Umsetzung von V mit alkoh. $AgNO_3$ konnte außer XIII eine Subst. der vermutlichen Konst. $CH_2 \cdot CH(SH)O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(SH) \cdot CH_3$ (XIV) isoliert werden. Die Formelbilder IX, XIII u. XIV wurden nicht bewiesen. SBERGEJEV u. Mitarb. (vgl. C. 1938. I. 598), die I auf dem gleichen Wege erhielten, konnte bei der Selbstzers. eines V entsprechende Verb. isolieren, der sie die sicherlich falsche Konst. des N- β -Oxyäthylimidazolidinthion-(2) zuschrieben. — I ist ein starkes Kontaktinsekticid; seine Wrkg. bei Bettwanzen ist rascher als beim Gammexan u. deutlich schneller als beim DDT. Seiner hohen Sofortwirkung steht die geringe Dauerwirkung infolge Zers. gegenüber. Selbst mit Wofatit M u. Iporka stabilisierte Präpp. oder stabilisiertes III sind nur 2 Wochen haltbar.

Versuche: *Äthylenrhodanhydrin* (I), C_3H_5ONS , aus einer äther. Lsg. von HSCN, erhalten durch Ausschütteln einer phosphorsauer gestellten Alkalirhodanidlsg. mit Ae. u. Äthylenoxyd in exothermer Rk., Kp._{0,3} 121–123°. — β -*Rhodanäthylcarbam* (III), $C_4H_6O_2N_2S$, aus IV, erhalten aus Äthylenchlorhydrin u. Harnstoffchlorid, mit KSCN in sd. Dioxan (5 Std.); aus W. F. 64–67°, neben wenig einer schwerer lösl. Cl-haltigen Verb. vom F. 173–176°; III auch aus I u. Harnstoffchlorid in Ae. bei Zimmertemp. erhältlich, aus W. F. 65–69°, Misch-F. 63–67°. — *Tetramethylenrhodanhydrin*, C_5H_8ONS , aus Tetramethylenchlorhydrin u. NaSCN auf dem Wasserbad, Kp._{0,6} 140–150°. — *2,4-Dioxo-6-methyltetrahydro-1,3,5-thiodiazin* (V), $C_4H_6O_2N_2S$, aus I mit wenig Aminoäthanol in W. bei Zimmertemp.; aus Dioxan, W. oder A. Rhomben, F. 160–162° (Zers.), wobei Ausscheidung eines Polymerisationsprod. erfolgt, das bei 360° noch nicht geschmolzen ist u. das aus Essigester prismat. Nadeln, F. 166–168° (Zers.) liefert; beim Umkristallisieren von V fällt ein in A. unlösl. unschmelzbares Prod., $C_4H_8O_3N_2S$ an, V liefert ein *Pb-Salz*. — *Biuret*, $C_2H_5O_2N_3$, aus V mit konz. NH_3 u. Eindampfen des Filtrats; aus wss. A., F. 188°. Daneben entsteht eine Verb., F. 135–140°, aus Propionsäure u. Eisessig Kristalle (Polyäthylensulfid?). — α -*Mercaptoäthylallophansäure* (VIII), $C_4H_6O_2N_2S$, aus V mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbad, Nadeln aus Essigester, F. 116 bis 119°; liefert beim Erhitzen über den F. *Äthylensulfid* u. *Harnstoff*, F. 124°. Bei Hydrolyse von V mit alkoh. HCl wurden 3 Verb. isoliert, die wahrscheinlich ident. sind mit VIII, F. 115–117°, XIII, F. 192–193° u. IX, F. 213°. — Bei Oxydation von V mit Br_2 bei Zimmertemp. oder in Eisessig mit 30%ig. H_2O_2 bildet sich eine Verb. $C_8H_{15}O_3N_3S_2$, F. 190° (Zers.) aus Essigsäure Nadelchen, die aus 2 Moll. VIII unter Aufnahme von W. u. Abspaltung von NH_3 entstanden sein könnten. Mit $NaNO_2$ u. Eisessig liefert V eine Verb., die aus Eisessig krist., sich bei 204–206° zersetzt. — Verb. IX, $C_7H_{13}O_4N_2S_2$, aus V in W. mit $FeCl_3$; aus Eisessig F. 213° (Zers.); daneben eine Cl-haltige, S-freie Verb., F. 230° (aus Essigester + A.), durch Eindampfen der Mutterlauge, die bei der Anwendung eines $FeCl_3$ -Überschusses nicht gefaßt werden konnte. Verb., XIV, $C_6H_{12}O_3N_2S_2$, aus V

in A. + Dioxan mit wss. AgNO₃, Zers. des ausgefallenen Ag-Salzes mit H₂S u. Extrahieren mit Ae., aus Bzl. u. wss. A. F. 116—118°, neben einer Verb. C₇H₁₃O₄N₃S₂, durch Eindampfen des wss. Anteils, aus Eisessig, F. 204—206° (Zers.). Bei einem anderen Vers. schmolz die in Ae. unlösl. Verb. C₇H₁₃O₅N₃S₂, bei 191—192° (Liebig's Ann. Chem. 561. 87—98. 15/12. 1948. Frankfurt/M., Georg-Speyer-Haus u. Deutsche Ges. f. Schädlingsbekämpfung m. b. H.)

B. A. Arbusow und A. N. Pudowik, *Siliciumphosphororganische Verbindungen*. Triäthylphosphit (I) reagiert mit Triäthylbromsilan unter Bldg. des Diäthylesters von Triäthylphosphonsilan (C₂H₅)₃Si · PO(OC₂H₅)₂. Analog wird aus I oder diäthylphosphorigsaurem Na u. Triäthoxychlorsilan der Diäthylester (II) von Triäthoxyphosphonsilan erhalten. Hierbei werden erhebliche Mengen Tetraäthoxysilan (III) gebildet, vermutlich durch Zerfall von II, dessen Si-P-Bindung leicht gespalten werden kann.

Versuche: Diäthylester von Triäthylphosphonsilan, C₁₀H₂₅O₃PSi, Kp.₁₀ 158 bis 159°; durch Erhitzen von 10 g Triäthylbromsilan u. 8,3 g I auf 70°; D.²⁰ 0,9659; n_D²⁰ 1,4390; 4 g (Ausbeute). — Diäthylester (II) von Triäthoxyphosphonsilan, C₁₀H₂₅O₆PSi, Kp.₁₂ 113—114°; aus 16 g I u. 20 g Triäthoxychlorsilan durch Erhitzen auf 120° oder aus diäthylphosphorigsaurem Na (aus 10,8 g diäthylphosphoriger Säure u. 2 g Na) u. 15 g Triäthoxychlorsilan in 15 cm³ Ae. durch 3std. Kochen; D.²⁰ 0,9282; n_D²⁰ 1,4080; 5,8 bzw. 3,5 g. Bei gleicher Rk. Tetraäthoxysilan (III), C₈H₂₀O₄Si, Kp.₁₄ 62—64°; n_D²⁰ 1,3860; 12 bzw. 7,8 g. II wird nach kurzem Erhitzen auf 200° unter Bldg. von III zerlegt; Cl₂ wirkt auf II in Chlf. unter Bldg. von Triäthoxychlorsilan, Kp. 157—159° u. Diäthylphosphorsäurechlorid, Kp.₂₃ 96—99°, n_D²⁰ 1,4110 (Anilid, F. 95°) ein. — Tetraphenylsilan, F. 220°; durch 4std. Erhitzen von 4 g Triphenylchlorsilan u. 4 g I auf 160°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1433—35. 11/3. 1948. Chem. Inst. der Kasaner Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 980

B. N. Afanassjew und P. A. Zyganowa, *Zur Frage der Existenz metallorganischer Verbindungen der Lanthanide*. Vff. versuchten vergeblich, aus Er-Chlorid, Mg u. C₂H₅Br in Ae. bei 0° stabile Alkylderivv. des Er oder dessen Ätherate darzustellen. Die von Plötz (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Acad. Sci. URSS] 20. [1938.] 27) gefundenen Ätherate des Triäthyl-Sr u. Y werden als zweifelhaft angesehen. (Журнал Общест. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 306—07. Febr. 1948. Swerdlowsk, Landw. Inst., Lehrstuhl für Chem.)

V. WILPERT. 980

Jack Bernstein, Jay S. Roth und William T. Miller jr., *Die Darstellung und Eigenschaften von einigen substituierten Benzylfluoriden*. — Eine allg. Meth. für die Darst. von substituierten Benzylfluoriden durch Einw. von Mercurifluorid auf das entsprechende Benzylbromid in absol. Chloroformlsg. ist beschrieben (andere Darstellungsmethoden vgl. C. 1937. I. 3627 u. früher). Die in ihrem Geruch an die entsprechenden KW-stoffe erinnernden Benzylfluoride sind im allg. nicht zu Tränen reizende Fll., die teils sehr stabil sind, teils aber Tendenz zur Polymerisation zeigen. Ihr Reaktionsvermögen ist geringer als das der Chloride. Mit aromatischen KW-stoffen gehen sie häufig leicht eine FRIEDEL-CRAFTS-Rk. ein unter Bildung von Diphenylmethanderivaten. Mit wss.-alkoh. NaOH wird der entsprechende A. bzw. Ae., mit HCl in Dioxan das entsprechende Chlorid u. mit Na-Phenolat der entsprechende Phenyläther gebildet. GRIGNARD-Reagenzien konnten nicht aus den Benzylfluoriden dargestellt werden. Unter kräftigen Bedingungen (100°, 10 Tage Bombenrohr) konnte mit aktivierten Mg-Spänen lediglich Dibenzyl erhalten werden. Eine WURTZ-FITZIG-Rk. mit Li-Metall führte ebenfalls zu Dibenzyl.

Versuche: Benzylbromide, aus den entsprechend substituierten Toluolen durch direkte Bromierung beim Kp. bei UV-Belichtung. — Mercurifluorid, aus Mercurichlorid durch direkte Fluorierung in einem besonders konstruierten Messinggefäß. — Benzylfluoride, aus dem entsprechenden Benzylbromid in absol. Chlf. mit Mercurifluorid (Rühren, gelegentliches Kühlen). Bei leicht polymerisierenden Substanzen Zusatz von wenig Pyridin oder tert. Amin. In diesem Fall muß die Rk. durch vorsichtiges Erwärmen eingeleitet werden. Dargestellt wurden: Benzylfluorid (I), Kp.₂₇ 50°. — *m*-Methylbenzylfluorid (II), Kp._{8,5} 48,5°; D.²⁰ 1,0089; n_D²⁰ 1,4952. — *p*-Methylbenzylfluorid, F. 19,5 bis 20°; Kp.₃ 46,5—47°; D.²⁰ 1,0037; n_D²⁰ 1,4918. — *m*-Fluorbenzylfluorid, Kp.₁₈ 41°; D.²⁰ 1,1592; n_D²⁰ 1,4660. — *p*-Fluorbenzylfluorid, Kp.₂₃ 54°; D.²⁰ 1,1573; n_D²⁰ 1,4667. — *o*-Chlorbenzylfluorid, Kp.₉ 58,8°; D.²⁰ 1,2224; n_D²⁰ 1,5159. — *m*-Chlorbenzylfluorid, Kp.₁₁ 65°; D.²⁰ 1,2157; n_D²⁰ 1,5158. — *p*-Chlorbenzylfluorid (III), F. 3—4°; Kp.₁₆ 72 bis 73°; D.²⁰ 1,2127; n_D²⁰ 1,5149. — *o*-Brombenzylfluorid, Kp.₁₅ 84—85°; D.²⁰ 1,5557; n_D²⁰ 1,5470. — *m*-Brombenzylfluorid (IV), Kp.₁₃ 83°; D.²⁰ 1,5450; n_D²⁰ 1,5448. — *p*-Brombenzylfluorid, F. 32,9—33,2°; Kp.₁₀₋₁₁ 80,0—81,5°. — *m*-Jodbenzylfluorid, Kp._{2,5} 68 bis 68,5°; D.²⁰ 1,8052; n_D²⁰ 1,5933. — *p*-Jodbenzylfluorid, F. 51,5—52°; Kp.₁ 75°. — *m*-Nitro-

benzylfluorid, Kp._{3,5} 91°; D.₄ 1,3019; np²⁰ 1,5381. *p*-Nitrobenzylfluorid (V), F. 38,2 bis 38,5°. — Reaktionen der Benzylfluoride: IV in *p*-Xylol unter N₂ entwickelt bei 7std. Kochen ca. 1% HF. Beim Eindampfen der Lsg. wird lebhaft HF entwickelt u. 2,5-Dimethyl-3-bromdiphenylmethan, C₁₅H₁₅Br, gebildet, Kp.₁₀₋₁₂ 185–186°. — III in trockenem Bzl. + gasförmiges BF₃ gibt 4-Chloridiphenylmethan, Kp.₈ 147–148°. Daraus durch Oxydation *p*-Chlorbenzophenon, F. 76–77°. — IV in Toluol + gasförmiges BF₃ gibt 3-Brom-4'-methyl-diphenylmethan, Kp.₇₋₈ 170–173°. Daraus durch Oxydation mit Na-Dichromat in verd. H₂SO₄ 3-Brombenzophenoncarbonsäure-(4'). — III in 95%ig. A. gibt beim Kochen mit n-NaOH (100 Std.) *p*-Chlorbenzylalkohol, F. 69–70°, u. *p*-Chlorbenzyläthyläther, Kp._{74,6} 220–223°; D.₄ 1,101. — II in 95%ig. A. gibt beim Kochen mit 0,93 n HCl (7 Std.) *m*-Xyloläthyläther, Kp._{74,9} 204–205°, D.₄ 0,930. — V in Dioxan gibt beim Kochen mit konz. HCl (16 Std.) *p*-Nitrobenzylchlorid, F. 71–72°. — IV gibt bei der gleichen Behandlung *m*-Brombenzylchlorid, F. 22°. — III + Na-Phenolat gibt beim Erhitzen auf 140° (2 Std.) *p*-Chlorbenzylphenyläther, F. 86°. — IV u. V geben bei der gleichen Rk. *m*-Brombenzylphenyläther, F. 37,5–38° bzw. *p*-Nitrobenzylphenyläther, F. 91–92°. — V + K-Acetat reagieren teilweise in Eisessig beim 24std. Kochen unter Bildung von *p*-Nitrobenzylacetat, F. 76°. — I in trockenem Ae. + Mg reagieren auch bei Zusatz von J₂ oder aktiviertem Mg nicht. I in Ae. + aktiviertes Mg geben im Bombenrohr bei 100° (10 Tage) Dibenzyl. — I in trockenem Ae. + Li-Metall in kleinen Stücken geben Dibenzyl, F. 51–52° (aus A.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2310–14. Juli 1948. Ithaca, New York, Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.)

MOHR. 1010

Joseph B. Niederl, George M. Sieger jr. und Frank E. Stirn, *Baktericide phenolische Invertseifen*. Es wurden neue phenol., vom 4-[*α,α,γ,γ*-Tetramethyl]-butyl-1,3-dioxybenzol (I) abgeleitete Verb. hergestellt u. beschrieben u. a. die 1-Benzoyl (Ia), Dibenzylderiv., die 6-Chlor (II), -Brom-, -Nitrosubstitutionsprodd. u. ihre Benzoylderivate. Die wichtigste Verb. dieser Art ist das stark baktericide u. für Warmblüter nicht tox. II, charakterisiert durch seine 3-Benzoyl- u. sein Methylben-bis-derivat. Durch Kupplung dieser Verb. über eine Polyalkylenätherbrücke mit einem quaternären N-Atom können substituierte Ammonium- u. Morpholiniumsalze (Invertseifen) erhalten werden, bei denen die baktericiden Wrkgg. mit starken kation. kapillarakt. Eigg. verknüpft sind. Bakteriolog. Prüfungen haben ihre hohen Phenolkoeffizienten gegen grampositive u. -negative Organismen erwiesen (100–200).

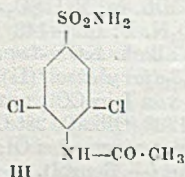
Versuch: 4-[*α,α,γ,γ*-Tetramethyl]-butyl-1,3-dioxybenzol (I), C₁₄H₂₂O₂, F. 106 bis 108°, lange Nadeln aus PAe.; a) zu einer gekühlten Lsg. von Diisobutylen (IV) in Eisessig wird unter Rühren bei 15° ein Gemisch verd. H₂SO₄ u. Eisessig gegeben u. das Ganze in eine Lsg. von Resorcin (V) in Eisessig bei 15° eingetragen; nach 24 Std. wird das Gemisch mit W. verd. u. neutralisiert, untere Schicht gereinigt u. in Ae. gelöst, dessen Rückstand, bei Kp.₂₀₋₂₄ 200–225° dest., ein gelbes Öl liefert; 40%. b) Eine mit wenig konz. H₂SO₄ versetzte Paste aus IV u. V wird, 1–2 Std. bei 70° gehalten, ölig u. beim Erkalten fest; die zerkleinerte M. wird mit kochendem W. gereinigt; 40–60%. 1-Benzoyl (Ia), C₂₁H₂₆O₃, F. 170–171,5°, Plättchen aus Bzl. + PAe.; nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht prim. ein Öl, das nach Reinigung mit Soda u. W. erstarrt. Dibenzoyl, C₂₅H₃₀O₄, F. 146–147,5°, Plättchen aus 95%ig. A., aus I mit 2 Mol. Benzoylchlorid in Pyridin gekocht, neben wenig der vorst. Verbindung. Di-*p*-nitrobenzoyl, C₂₅H₂₈O₆N₂, F. 154–155,5°, grünlichweiße Kristalle aus Ae. + A. (3:1), analog. — 3-Oxy-1-benzoyloxy-6-nitro-4-[*α,α,γ,γ*-tetramethyl]-butylbenzol (Ib), C₂₁H₂₅O₅N, F. 202 bis 203°, Plättchen aus verd. Essigsäure, danach aus wenig 95%ig. A.; durch Nitrieren (30 Min.) eines Gemischs aus Ia u. Eisessig mit 43%ig. HNO₃ bei 30–40°. — 3-Oxy-1-benzoyloxy-2,6-dinitro-4-[*α,α,γ,γ*-tetramethyl]-butylbenzol, C₂₁H₂₄O₇N₂, F. 124–125°, gelbe Kristalle aus PAe.; durch Eingießen des Filtrats der prim. abgeschiedenen vorst. Verb. in Eiswasser; orangefarbenes, erstarrendes Öl. — 3-Oxy-1-benzoyloxy-6-brom-4-[*α,α,γ,γ*-tetramethyl]-butylbenzol, C₂₁H₂₅O₃Br, F. 143–144,5°, Nadeln aus PAe. (+ Bzl.), durch Behandeln einer Lsg. von Ia in Eisessig mit Br₂ u. Eingießen nach 30 Min. in NaHSO₃-Lösung. — 6-Nitro-4-[*α,α,γ,γ*-tetramethyl]-butyl-1,3-dioxybenzol, C₁₄H₂₁O₃N, F. 142–143°, schwach gelbgrüne Kristalle aus PAe., aus Ib durch 2std. Kochen mit alkoh. KOH-Lsg. u. Ansäuern mit verd. HCl. — 6-Chlor-4-[*α,α,γ,γ*-tetramethyl]-butyl-1,3-dioxybenzol (II), C₁₄H₂₁O₂Cl, F. 88–89°, Nadeln aus PAe., durch Chlorieren einer Lsg. von I in CCl₄ mit einem Gemisch aus SO₂Cl₂ mit wenig Chlorschwefel u. AlCl₃ bei 100–120° (Ölbad), 2std. Kochen u. Dest. des gereinigten Prod. bei Kp.₂₋₄ 140–160°; gelbliches, erstarrendes Öl; 50%. 3-Benzoylderiv., C₂₁H₂₅O₃Cl, F. 147–148,5°, Kristalle aus PAe. (+ Benzol). — Methylben-2,2'-bis-[6-chlor-4-(*α,α,γ,γ*-tetramethyl)-butyl-1,3-dioxybenzol] oder Bis-[2,6-di-oxy-3-chlor-5-(*α,α,γ,γ*-tetramethyl)-butylphenyl]-methan, C₂₅H₃₀O₄Cl₂, F. 186–187,5°, Kristalle aus PAe.; aus einem Gemisch von II in Eisessig mit CH₂O-Lsg. (37%ig.) durch schwaches Kochen mit verd. HCl; rotes, nach der Reinigung erstarrendes Öl. — 6-Chlor-4-[*α,α,γ,γ*-

tetramethyl-butyl-1-oxy-3-β-chloräthyl-oxyäthyl-oxybenzol (III), C₁₆H₂₈O₃Cl₂, F. 87–88°, Kristalle aus PAc.; aus II u. β,β'-Dichlordiäthyläther (1:4 Mol) durch 16std. Erhitzen mit NaOH (1 Mol.) in W. auf 100–120°, Abtrennen u. Ansäuern der unteren Schicht u. Lösen in Ae.; Dest. des Rückstandes bei Kp._{4–5} 175–205° gibt zunächst viscoses, orange-gelbes mit PAc. erstarrendes Öl. — N-[3-(6-chlor-4-{α,α,γ,γ-tetramethyl}-butyl-1-oxy)-phenoxyäthoxyäthyl]-N,N-dimethyl-N-β-oxyäthylammoniumchlorid, C₂₂H₃₉O₄NCl₂, F. 120 bis 122°; aus III u. Dimethyläthanolamin durch 7std. Erhitzen bei 160–180° u. Reinigen des Reaktionsprod. mit A. u. Norrit; wiederholtes Ausfällen aus Aceton mit PAc. gibt hellbraunes, viscoses, oberflächenakt. Öl u. schließlich lange Nadeln, leicht in W. löslich. — N-[3-(6-chlor-4-{α,α,γ,γ-tetramethyl}-butyl-1-oxy)-phenoxyäthoxyäthyl]-N-methylmorpholiniumchlorid, C₂₃H₃₉O₄NCl₂, F. 80–82°; aus III u. N-Methylmorpholin durch 6–7std. Erhitzen auf 160–180° u. Reinigen des Reaktionsprod. mit absol. A. u. Norrit; wiederholtes Fällen aus Aceton mit PAc. gibt krist. M., leicht lösl. in W., stark oberflächenaktiv. — N-[3-(6-chlor-4-{α,α,γ,γ-tetramethyl}-butyl-1-oxy)-phenoxyäthoxyäthyl]-N-äthylmorpholiniumchlorid, C₂₃H₄₁O₄NCl₂, F. 83–85°, analog mit N-Äthylmorpholin. (J. org. Chemistry 13. 584–91. Juli 1948. New York, N. Y. Univ.; Pearl River, N. Y. Amer. Cyanamid Comp., Lederle Labor. Div.) SCHULENBURG. 1060

Ch. Weizmann, E. Bergmann und M. Sulzbacher, Darstellung von Acetonchloroform und seiner Homologen. Acetonchloroform (Trichlormethyl-dimethylcarbinol) wird in guter Ausbeute aus den Komponenten in Ggw. von KOH unter Verwendung von Acetalen als Lösungsm. erhalten. Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Acetophenon, Cyclohexanon u. auch in der α-Stellung verzweigte Aldehyde, wie Isobutyraldehyd u. 2-Äthylhexanal reagieren mit Chlf. unter den gleichen Bedingungen. Benzophenon reagiert nicht. Geradkettige Aldehyde erleiden unter den genannten Bedingungen Selbstkondensation. Methylenchlorid konnte mit Aceton nicht zur Rk. gebracht werden, während 1.1.1.2.2.3.3-Heptachlorpropan nur Hexachlorpropylen lieferte.

Versuche: Acetonchloroform, F. 91°, a) zu 120 g KOH + 500 cm³ Methylal (Formaldehyddimethylacetal) werden innerhalb 2 Std. bei –4° 215 g Chlf. u. 116 g Aceton gegeben; nach Gießen auf Eis verd. H₂SO₄, Trennung der Schichten u. Entfernung des Lösungsm. wird der Rückstand mit Wasserdampf dest.; Nadeln; 176 g (Ausbeute); bei Verwendung von frisch geschmolzenem KOH 87%, berechnet auf in Rk. getretenes Chlf.; b) Erhitzen von 60 g KOH + 300 cm³ Butyraldehyddibutylacetal auf 150° bis zur Bldg. zweier Schichten, Kühlen auf –2°, Zufügen einer Mischung von 107,5 g Chlf. u. 58 g Aceton innerhalb 2 Std. u. Gießen auf Eis verd. H₂SO₄; 97,5 g. Acetonbromoform, F. 168–170°, bei –2° in Acetal; Nadeln (PAc.); 13,1% des verbrauchten Bromoforms. — Analog wurden dargestellt: Trichlormethyläthylcarbinol, Kp.₂₉ 98–99°, aus Methyläthylketon u. Chlf. in Acetal, –5°; 89%. — 1-Trichlormethylcyclohexanol, Kp.₂₀ 120–123°, analog aus Cyclohexanon in Acetal; 85%. — Trichlormethylphenylmethylcarbinol, C₉H₉OCl₃, aus Acetophenon in Methylal, farbloses Öl; 41%. — 1.1.1-Trichlor-2.4-dimethylpentanol-(2), Kp.₂₂ 98–100°, aus Methylisobutylketon in Methylal; 89%. — 1.1.1-Trichlor-3-äthylheptanol-(2), C₉H₁₇OCl₃, Kp.₁₆ 135–140°, aus 2-Äthylhexanal in Methylal; 82%. — 1.1.1-Trichlor-3-methylbutanol-(2), Kp._{7.60} 125–130°, aus Isobutyraldehyd in Methylal; 13%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1189–91. März 1948. London, England, Grosvenor Labor.) PLEISTEINER. 1070

Margaret K. Seikel, Die Acetylierung von 3.5-Dichlorsulfanilamid. (Vgl. auch SEIKEL, C. 1940. II. 1282.) Die Basizität von 3.5-Dichlorsulfanilamid (I) ist durch die beiden o-ständigen Cl-Atome gegenüber Sulfanilamid so sehr vermindert, daß auch mit konz. HCl keine Salzbdg. mehr eintritt. Während von Sulfanilamid keine Triacetylverb. bekannt ist, bildet I N¹.N⁴.N⁴.Triacetyl-3.5-dichlorsulfanilamid (II). Die Acetylierung wurde in allen Fällen mit Acetanhydrid durchgeführt. In alkal. Medium wird allein die Amidogruppe acetyliert, bei Zusatz von H₂SO₄ erfolgt dagegen zunächst Acetylierung der Aminogruppe, anschließend aber auch Rk. mit der Amidogruppe u. zuletzt Bldg. von II. Zum Abschluß wird die Beständigkeit der Acetylverb. bei Hydrolyse mit Säure, Lauge, NaHCO₃ u. W. untersucht.



Versuche: N⁴-Acetyl-3.5-dichlorsulfanilamid (III), F. 239 bis 240°, durch Acetylierung von I mit (CH₃CO)₂O + 0,2 Vol.-% H₂SO₄, nach dem Verschwinden der freien Aminogruppe Aufarbeitung mit NaHCO₃-Lsg., in welcher III unlösl. ist; aus Eisessig; lösl. in n/10 NaOH. — N¹-Acetyl-3.5-dichlorsulfanilamid (IV), F. 209,5–210,5°, aus I in 0,5n NaOH beim Zutropfen von (CH₃CO)₂O + 0,5n NaOH bei 50–55° Fällung mit 6n HCl bei pH₃, reineres Prod. beim Erwärmen von I mit (CH₃CO)₂O in Pyridin; aus 25%ig. A.; auch durch Hydrolyse von V mit 0,25n NaOH erhältlich. — N¹.N⁴-Diacetyl-3.5-dichlorsulfanilamid (V), F. 198,5–200°, aus I mit einem geringen Überschuß an

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in Eisessig + 1 Vol.-% H_2SO_4 , Monoacetylierung erfolgt spontan, Diacetylierung beim Erwärmen; auch durch Acetylierung von I in $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ allein unter Zusatz von 2% H_2SO_4 erhältlich; wird umkrist. aus $3n\text{NaOH} + 6n\text{HCl}$, dann aus Wasser. — $\text{N}^1\text{.N}^4\text{.N}^4\text{-Triacetyl-3.5-dichlorsulfanilamid (II)}$, F. 201°, aus I mit großem Überschuß an $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 0,002\text{--}0,02$ Vol.-% H_2SO_4 ; Beendigung der Rk. durch Erwärmen; umkrist. aus Bicarbonatlg. + $6n\text{HCl}$, dann aus 50%ig. Aceton; auch durch Acetylierung von III, IV oder V darstellbar; Sulfanilamid liefert unter den gleichen Bedingungen nur $\text{N}^1\text{.N}^4\text{-Diacetylsulfanilamid}$, F. 248,5—249°. — *Komplexverb. von $\text{N}^1\text{-Acetyl-3.5-dichlorsulfanilamid mit 3.5-Dichlorsulfanilamid (VI)}$* , F. 178—178,5°, durch gemeinsames Umkristallisieren von I und IV aus 25%ig. A. oder bei der partiellen Hydrolyse von IV durch Erhitzen mit W.; teilweise lösl. in Bicarbonatlg. unter Abscheidung von I. — Hydrolyse der Acetylverb.: 1. Mit konz. HCl am Rückfluß Abspaltung aller Acetylreste unter Rückbildg. von I; mit $3n\text{HCl}$ nach mehrwöchigem Stehen teilweise Hydrolyse von III zu I u. wenig VI; teilweise Umwandlung von V zu III. 2. Mit W. am Rückfluß: III nahezu unverändert; quantitative Umwandlung von IV zu VI; bei V Abspaltung eines Acetylrestes zu III; Umwandlung von II in ein Gemisch von III u. V; VI geht in I über. 3. Mit Bicarbonatlg. Umwandlung von II zu V. 4. Beim Stehen mit 0,5 n NaOH vollständige Hydrolyse von III, IV, V u. II. 5. Mit Eisessig; keine Veränderung von V; aus II Abspaltung einer Acetylgruppe zu V. 6. Mit 25%ig. Essigsäure beim Erhitzen von II u. V am Rückfluß Bldg. von III. Isolierung von V als Zwischenprod. bei Hydrolyse von II. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3344—47. Okt. 1948. Wellesley, Mass., Wellesley College.) ZOPFF. 1090

Reynold C. Fuson und F. Neil Baumgartner, *Ein Vergleich der Reaktionen von Mesitylcyclopropylketon und Mesitylpropenylketon. Mesitylcyclopropylketon (I)*, das am besten aus Cyclopropancarbonsäurechlorid (II) u. Mesitylen in Ggw. von AlCl_3 erhalten werden kann, reagiert mit Bzl. oder Mesitylen in Ggw. von AlCl_3 unter Bldg. γ -substituierter Butyromesitylene; HBr in Eisessig wirkt in gleicher Weise ein. Verbb. mit aktiven Methylengruppen wie Malonester u. GRIGNARD-Verbb. konnten mit I nicht zur Umsetzung gebracht werden. Während I mit p-Chlorbenzaldehyd (III) nicht reagiert, liefert Propenylmesitylketon (IV) mit III schon in der Kälte p-Chlorcinnamalacetomesitylen (V). Die Konst. von I u. IV konnte durch Messung der Infrarotspektren festgelegt werden. Daß bei der Umsetzung von I mit Bzl. oder Mesitylen γ - u. nicht β -substituierte Prodd. entstanden, konnte durch Vgl. der FF. des Trinitroderiv. von β -Phenylbutyromesitylen (VI), das bei der Umsetzung von IV mit Bzl. gebildet wird, u. des Trinitroderiv. des aus I erhaltenen Phenylbutyromesitylens gezeigt werden. Aus diesem Grund ist nicht anzunehmen, daß γ -Chlorbutyromesitylen bei der Kondensation der Cyclopropylketone mit Bzl. oder Mesitylen als Zwischenstufe auftritt. Im Gegensatz zu I reagiert IV mit GRIGNARD-Verbb. u. Malonester.

Versuche: Cyclopropancarbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$, Kp.₂₄ 89—90°; 72% (Ausbeute). Chlorid (II), $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$; mit PCl_5 nach LIPP u. Mitarb. (Liebig's Ann. Chem. 499. [1932.] 13); Kp. 114—119°; 86%. Mesitylcyclopropylketon, (I), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$, aus II u. Mesitylen in CS_2 mit AlCl_3 bei 0°, später bei Zimmertemp.; Kp._{2,6} 117—118°; n_{D}^{20} 1,5312; D_{20}^{20} 1,010; 65%₀, neben γ -Mesitylbutyromesitylen, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}$, aus dem Destillationsrückstand, aus A., F. 103—104°. I kann auch aus Mesityl-MgBr u. Cyclopropyleyanid oder II erhalten werden. — Propenylmesitylketon, (IV), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$, aus Crotonylchlorid u. Mesitylen nach früheren Angaben der Vff. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 2450). γ -Brombutyromesitylen, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OBr}$, aus I in Eisessig mit rauchender HBr bei Zimmertemp.; Kp._{0,4} 135 bis 137°. — β -Phenylbutyromesitylen, (VI), $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$, aus IV u. Phenyl-MgBr in Ae. oder aus IV in Bzl. durch Einleiten von HCl u. Behandeln mit AlCl_3 bei Zimmertemp.; Kp._{0,6} 162 bis 165°; n_{D}^{20} 1,5539. — 3.5-Dinitromesityl- β -nitrophenylpropylketon (VII), $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$, aus VI mit konz. H_2SO_4 + konz. HNO_3 unterhalb 10° u. Zers. mit Eis, aus Methanol gelbe Nadeln; F. 171—172°. — γ -Phenylbutyromesitylen, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$, aus I mit AlCl_3 in sd. Bzl.; Kp._{0,3} 155—160°; 23%. — 3.5-Dinitromesityl- γ -nitrophenylpropylketon, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$, aus Bzl. + A., F. 168—169°; Misch-F. mit VII 145—155°. — β -Mesitylbutyromesitylen, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}$, aus IV u. Mesityl-MgBr; F. 43—44°. — γ -Mesitylbutyromesitylen, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}$, aus I u. Mesitylen in Ggw. von AlCl_3 bei 80°; aus A. Blättchen, F. 103—104°. — α -Carbäthoxy- β -methyl- γ -mesitylbuttersäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$, aus IV u. Malonester in absol. A. mit Na-Methylat nach KOHLER; Kp._{0,2} 165—169°. — β -Methyl- γ -mesitylbuttersäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus Vorst. mit sd. wss. KOH; aus verd. A., F. 81—82°. — p-Chlorcinnamalacetomesitylen (V), $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{OCl}$, aus IV u. III in 95%ig. A. mit 10%ig. NaOH, aus A. gelbe Nadeln; F. 104—105°; 45%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3255—57. Okt. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) GOLD. 1160

O. P. Kosmina, *Über die oxydierende Wirkung von Säureperoxyden. Nach Unters. des Vf. beruht die oxydierende Wrkg. von Säureperoxyden darauf, daß O direkt der zu oxydierenden Substanz zugeführt wird, wobei aus den Peroxyden Säureanhydride ent-*

stehen. Säureperoxyde haben eine geringere Wrkg. als entsprechende Hydroperoxyde. Nach BAYER u. VILLIGER (Ber. dtsch. chem. Ges. 33, [1900.] 1569) entstehen aus Säureperoxyden durch Hydrolyse Hydroperoxyde. Im Gegensatz hierzu stellt Vf. fest, daß Säureperoxyde direkt oxydierend wirken: $(RCOO)_2 = (RCO)_2O + O$. Die Rk. erfolgt bei n. oder leicht erhöhter Temp. (40–45°). Am Beispiel von *Benzoylperoxyd* wurde festgestellt, daß bei n. Temp. in Bzl. oder CCl_4 Benzoesäureanhydrid entsteht, was durch Rk. mit NH_3 u. Bldg. des Anilids nachweisbar ist. (Журнал Общесі Химіи [J. allg. Chem.] 18. (80.) 2016–18. Nov. 1948. Staatl. Inst. für angewandte Chem., Labor.)

OEHRN. 1210

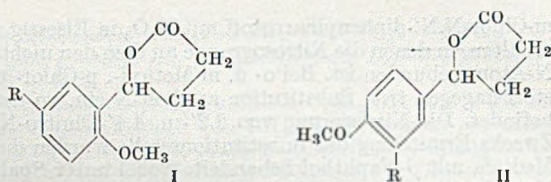
G. Leaf und A. Neuberger, *Die Darstellung von Homogentisinsäure und von 2,5-Dioxyphenyläthylamin*. — 2,5-Dimethoxybenzaldehyd wird mit Hippursäure kondensiert u. der *Azlactoring* mit Alkali geöffnet. Nach anschließender Hydrolyse u. erfolgter Oxydation mit H_2O_2 gelingt die Trennung des Säuregemisches durch Rektifikation der Ester. — Die Darst. von 2,5-Dioxyphenyläthylamin erfolgt durch CURTIUS-Abbau der 2,5-Dimethoxyphenylpropionsäure u. Verseifung mit HJ. Die Verb. ist gegenüber Luftsauerstoff sehr empfindlich u. sehr wenig stabil.

Versuche: 1.4-Dimethoxy-2,5-di-[chloromethyl]-benzol, F. 165–166°, durch 6std. Einleiten von HCl in ein Gemisch aus 69 g 1,4-Dimethoxybenzol, 37,5 cm³ 40%ig. Formalin in 350cm³ konz. HCl, Aufnehmen in Essigester, Einengen u. fraktionierte Vakuumdestillation 0,1 mm; aus Bzl. Kristalle; 34 g (Ausbeute). — 2,5-Dimethoxybenzoesigsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, F. 125°, a) durch langsames Zufügen von 52 g $KMnO_4$ in 800 cm³ 70%ig. Aceton zu einer Lsg. von 17,4 g 1,4-Dimethoxy-2-allylbenzol (I) in 10 cm³ Aceton, Abfiltrieren des MnO_2 , Behandeln mit SO_2 bis zur Entfärbung, Ausäthern der alkalisierten Lsg. (Extrakt X), Ansäuern der alkal. Lsg. gegen Congo, Einengen im Vakuum, Ausäthern, Abdampfen des Extraktes, Aufnahmen in heißem W. u. Klären, aus W. Kristalle, 18%; daneben aus der Mutterlauge 2,5-Dimethoxyphenylbenzoesäure (F. 76°), hydrolysierbar zu *Gentisinsäure*. b) Durch Oxydation von I in Essigsäure mit $KMnO_4$ (geringe Ausbeute). c) Durch Oxydation von 22,6 g 2,5-Dimethoxyphenylbrenztraubensäure (aus 2-Phenyl-4-[2',5'-dimethoxybenzyliden]-oxazolone nach GULLAND u. VIRDEN (J. chem. Soc. [London] 1928. 1478) in 10nNaOH mit 12,5 cm³ 8,4 mol. H_2O_2 , Ausäthern, Ansäuern der alkal. Lsg. mit konz. HCl, Ausäthern, Einengen des Extraktes, 7 Std. Rückflußkochen nach Zufügen von 2,75 cm³ H_2SO_4 + 150 cm³ A. unter Feuchtigkeitsausschluß, Einengen, Zufügen von W., Trennen der Schichten, Auswaschen der organ. Schicht mit $NaHCO_3$ Vakuumdest., 20 mm, Verseifen der Fraktion 170–175° mit 2,5nNaOH, Ausäthern, Ansäuern, Auflösen des Nd. durch Zufügen von W. u. Sieden, Abdekantieren vom nicht gelösten Öl u. Klären; 70%. — *Homogentisinsäure*, F. 147–148°, durch 5std. Rückflußkochen vorst. Verb. mit HBr (D. 1,48), Einengen unter N_2 im Vakuum, Aufnahmen in heißem W., Ausäthern u. Ausfällen durch Chloroformzugabe; 80%; gibt $FeCl_3$ -Reaktion. — 3-[2',5'-Dimethoxyphenyl]-propandiol-(1,2), $C_{11}H_{16}O_4$, F. 77,5°; a) aus vorst. Extrakt X, aus PAe. Kristalle; b) als Nebenprod. bei vorst. Rk. (b); c) durch Oxydation von I mit Perameisensäure; 20%. — 3-[2',5'-Dimethoxyphenyl]-propionsäure, $C_{11}H_{14}O_4$, F. 100°, F. des Monohydrats 66–67°, durch 1std. Hydrierung von 77 g der entsprechenden Acrylsäure (Zimmertemp., 100 at, 10 g RANEY-Ni), Filtrieren, Ansäuern gegen Congo, aus PAe. Kristalle; 74,5 g. *Äthylester*, Kp._{1,5} 152–154°; 90–95%. *Hydrazid*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$, F. 95–96°, aus 38,4 g vorst. Esters durch 6std. Rückflußkochen mit 22 cm³ 90%ig. Hydrazinhydrat unter Zufügung von Amylalkohol, aus Bzl. u. W. Kristalle. — 2,5-Dimethoxyphenyläthylamin, Kp._{0,5} 100°, durch Zufügen von 10,5 g $NaNO_2$ in 20 cm³ W. zu einer Lsg. von 34 g vorst. Hydrazid in 150 cm³ 5nHCl unter Rühren bei 0°, Benzolextraktion, langsames Erwärmen unter N_2 -Abgabe, Einengen, Sättigung mit HCl bei 0°, langsames Erwärmen unter CO_2 -Abgabe, Abdampfen u. Zers. des Hydrochlorids, Kp._{0,5} 100°; 80%. *Hydrochlorid*, F. 142–143°. — 2,5-Dioxyphenyläthylaminhydrochlorid, $C_8H_{12}O_2NCl$, F. 169–170°, aus vorst. Amin durch Hydrolysieren mit HJ (D. 1,7) unter N_2 -Atmosphäre, Abdampfen des Überschusses an HJ im Vakuum u. Überführung des *Hydrojodids* (F. 173°) in das Hydrochlorid mittels frischgefälltem AgCl; 2–3 g. *Freie Base*, F. 128–130°. (Biochem. J. 43. 606–10. 1948. London, Nat. Inst. for Med. Res.)

LEHWALD. 1250

K. R. Irani, N. L. Phalnikar und K. S. Nargund, *Synthetische Anthelmintica*. 14. Mitt. γ -2-Methoxy-5-alkylphenylbutyrolactone. 15. Mitt. γ -4-Methoxy-3-alkylphenylbutyrolactone. p-Alkylnisole, die aus den entsprechenden p-Acylanisolen durch CLEMMENSEN-Red. oder aus Anissäureamid mit Alkylmagnesiumbromiden erhalten werden können, liefern mit Bernsteinsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS β -[Methoxyalkylbenzoyl]-propionsäuren. Ihre Konst. ergab sich aus der Oxydation u. Entmethylierung zu Oxyalkylbenzoesäuren, die sich mit den durch eine unabhängige Synth. nach COX (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 352) dargestellten Säuren ident. erwiesen. Durch Red. u. Lactonisieren der Benzylpro-

pionsäuren nach TRIVEDI u. NARGUND (J. Univ. Bombay 10, [1941.] 99) wurden die Lactone I erhalten. Die Lactone II entstanden auf einem analogen Wege aus den entsprechenden o-Alkylanisolen.



Versuche: β -[2-Methoxy-5-äthylbenzoyl]-propionsäure, $C_{13}H_{18}O_4$, aus p-Äthylanisol, Bernstein säureanhydrid u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei Zimmertemp. (5 Std.), nach Zers. u. Umfällen des Na-Salzes aus W. oder A., F. 101–102°; liefert bei Oxydation 5-Äthyl-2-oxylbenzoesäure, $C_9H_{10}O_3$, F. 120°. — γ -[2-Methoxy-5-äthylphenyl]-butyrolacton, $C_{13}H_{18}O_3$, Kp.₃₆ 280°. — β -[2-Methoxy-5-n-propylbenzoyl]-propionsäure, $C_{14}H_{18}O_4$, aus PAe., A. oder Bzl. Nadeln, F. 104–105°; 70% (Ausbeute). Äthylester, $C_{16}H_{22}O_4$, aus Bzl. Nadeln, F. 49°. — 5-n-Propyl-2-oxylbenzoesäure, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 99°. — γ -2-Methoxy-5-n-propylphenylbutyrolacton, $C_{14}H_{18}O_3$, Kp.₅₀ 215–220°. — β -[2-Methoxy-5-n-butylbenzoyl]-propionsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, aus wss. A. Tafeln, F. 112–113°; 55%. — 5-n-Butyl-2-oxylbenzoesäure, $C_{11}H_{14}O_3$, F. 84–86°. — γ -[2-Methoxy-5-n-butylphenyl]-butyrolacton, Kp.₆₀ 220°. — β -[2-Methoxy-5-n-amylbenzoyl]-propionsäure, $C_{16}H_{22}O_4$, aus PAe., F. 84–85°; 55%. — 5-n-Amyl-2-oxylbenzoesäure, $C_{12}H_{16}O_3$, F. 89°. — γ -[2-Methoxy-5-n-amylphenyl]-butyrolacton, $C_{16}H_{22}O_3$, Kp.₁₅ 238–240°; n_D^{26} 1,5135, D_4^{26} 1,065. — Valerylsalicylsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, aus PAe., F. 143°. Methyl ester, $C_{13}H_{16}O_4$, aus Valerylchlorid u. Salicylsäuremethyl ester, Kp.₂₀ 228°. — β -[2-Methoxy-5-n-heptylbenzoyl]-propionsäure, $C_{17}H_{24}O_4$, aus PAe., W. oder wss. A., F. 75–76°; 84%. — Methyl ester, $C_{18}H_{26}O_4$, Kp.₁₃ 228–230°; $n_D^{26.6}$ 1,5129; $D_4^{26.6}$ 1,080. Äthylester, $C_{19}H_{28}O_4$, Kp.₁₂ 225°. — 5-n-Hexyl-2-oxylbenzoesäure, $C_{13}H_{18}O_3$, F. 83°. — γ -[2-Methoxy-5-n-hexylphenyl]-butyrolacton, $C_{17}H_{24}O_3$, Kp.₂₂ 238 bis 240°; n_D^{27} 1,5130; D_4^{27} 1,056. — β -[2-Methoxy-5-n-heptylbenzoyl]-propionsäure, $C_{18}H_{26}O_4$, aus PAe., W. oder wss. A., F. 63–64°; 80%. Äthylester, $C_{20}H_{30}O_4$, aus PAe. Nadeln, F. 39–40°. — 5-n-Heptyl-2-oxylbenzoesäure, $C_{14}H_{20}O_3$, aus PAe. Nadeln, F. 87°. — 5-n-Heptylsalicylsäure, $C_{14}H_{18}O_4$, aus Bzl. + PAe., F. 106°. Methyl ester, $C_{15}H_{20}O_4$, aus Heptylchlorid u. Salicylsäuremethyl ester, Kp.₅₀ 230°. — γ -[2-Methoxy-5-n-heptylphenyl]-butyrolacton, $C_{18}H_{26}O_3$, Kp.₁₀ 235–240°; D_4^{30} 1,036, n_D^{30} 1,5072. Die nachst. β -[4-Methoxy-3-alkylbenzoyl]-propionsäuren wurden analog den p-Verbb. gewonnen: 3-äthyl-, 85%; 3-n-butyl-, 80%; 3-n-amyl-, 78%; 3-n-hexyl-, 65%. Analysenergebnisse werden nicht mitgeteilt. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5, Sect. A 37–40. März 1948. Poona, Sir Parashurambhau Coll., Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.) GOLD. 1250

K. Irani, N. L. Phalnikar und K. S. Nargund, *Synthetische Anthelminthica*. 16. Mitt. γ -[2,4-Dimethoxy-5-alkylphenyl]-butyrolactone. (15. vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. der Wrkg. der Butyrolactongruppe auf die baktericide Wirksamkeit der Alkylresorcine werden einige γ -[2,4-Dimethoxy-5-alkylphenyl]-butyrolactone dargestellt.

Versuche: 1,3-Dimethoxy-4-äthylbenzol, $C_{10}H_{14}O_2$, durch Red. von Resacetophenon nach CLEMMENSEN u. Methylieren des erhaltenen Äthylresorcins mit Dimethylsulfat, Kp.₇₁₀ 229–230°; n_D^{31} 1,5109; D_4^{31} 1,028. — β -[2,4-Dimethoxy-5-äthylbenzoyl]-propionsäure (I), $C_{14}H_{18}O_5$, aus Vorst. mit Bernsteinsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS, F. 141–142°; 70% (Ausbeute); liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder $NaOBr$ 2,4-Dimethoxy-5-äthylbenzoesäure, $C_{11}H_{14}O_4$, F. 125°. — γ -[2,4-Dimethoxy-5-äthylphenyl]-butyrolacton, $C_{14}H_{18}O_4$, aus I durch Red. u. Lactonisieren, Kp.₅ 185–186°. — 1,3-Dimethoxy-4-n-propylbenzol, $C_{11}H_{16}O_2$, Kp.₇₁₀ 250–251°; n_D^{31} 1,5108, D_4^{31} 1,019. — β -[2,4-Dimethoxy-5-n-propylbenzoyl]-propionsäure, $C_{15}H_{20}O_5$, aus Bzl. oder W., F. 141–142°; 55%. Äthylester, $C_{17}H_{24}O_5$, Kp.₂₈ 254°; n_D^{31} 1,5121, D_4^{31} 1,217. — γ -[2,4-Dimethoxy-5-n-propylphenyl]-butyrolacton, $C_{15}H_{20}O_4$, Kp.₃ 200–203°. — 1,3-Dimethoxy-4-n-butylbenzol, $C_{12}H_{18}O_2$, Kp.₇₁₀ 264°; n_D^{31} 1,5039, D_4^{31} 1,006. — β -[2,4-Dimethoxy-5-n-butylbenzoyl]-propionsäure, $C_{16}H_{22}O_5$, aus Bzl. oder A., F. 141–142°; 60%. Äthylester, $C_{18}H_{26}O_5$, Kp.₁₀ 223 bis 225°, aus PAe., F. 45–47°. — γ -[2,4-Dimethoxy-5-n-butylphenyl]-butyrolacton, $C_{16}H_{22}O_4$, Kp.₄ 210–211°. — 1,3-Dimethoxy-4-n-hexylbenzol, $C_{14}H_{22}O_2$, Kp.₇₁₀ 300°; n_D^{28} 1,5018; D_4^{28} 0,9858. — β -[2,4-Dimethoxy-5-n-hexylbenzoyl]-propionsäure, $C_{18}H_{26}O_5$, aus A., F. 141°; 56%. Äthylester, $C_{20}H_{30}O_5$, aus verd. A. Nadeln, F. 54–55°. — γ -[2,4-Dimethoxy-5-n-hexylphenyl]-butyrolacton, $C_{18}H_{26}O_4$, Kp.₃ 225–227°. (J. Univ. Bombay [N. S.] 16. Nr. 5, Sect. A 41–42. März 1948.) GOLD. 1250

R. P. Lasstowski, *Umsetzungen in der Klasse der Arylharnstoffe*. Zur Unters. des Einfl. verschied. Substituenten auf die Nitrosierung von substituierten N,N'-Diphenylharnstoffen wurden Mononitro-, -chlor-, -carboxy- u. -methyl-N,N'-diphenylharnstoffe sowie asymm. substituierte Dimethyl- u. symm. substituierte Dinitro-N,N'-diphenylharnstoffe synthetisiert. Bei der Nitrosierung von o-, m- u. p-Nitro- u. -Carboxy- sowie von o- u.

m-Chlor-N,N'-diphenylharnstoff mit N₂O₃ in Eisessig wurden *N-Nitrosodiphenylharnstoffe* erhalten, in denen die Nitroso-Gruppe an dem den nichtsubstituierten Phenylrest tragenden N-Atom gebunden ist. Bei o- u. m-Methyl-, p-Chlor- u. 2,4-Dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff dagegen tritt Substitution an dem N ein, an dem sich der substituierte Phenylrest befindet. Die Nitrosierung von 2,2'- u. 4,4'-Dinitro-N,N'-diphenylharnstoff gelang nicht. Zwecks Ermittlung der Substitutionsstelle wurden die erhaltenen Nitrosoverbb. in alkal. Medium mit β-Naphthol behandelt, wobei unter Spaltung des Mol. ein Azofarbstoff, der identifiziert wurde, ein Amin u. CO₂ entstand. Das unterschiedliche Verh. der Diphenylharnstoffe bei der Nitrosierung wird durch die Verschiedenartigkeit der Resonanzstrukturen erklärt.

Versuche: Die nachst. *N,N'-Diphenylharnstoffe* wurden durch Kondensation von Phenylisocyanat mit den entsprechenden Aminen erhalten: *o-Nitro-*, F. 169—169,4°; *m-Nitro-*, F. 196—196,4°, *p-Nitro-*, F. 212—213°; *o-Carboxy-*, F. 181°; *m-Carboxy-*, F. 260 bis 262,5°; *p-Carboxy-*, F. 297—300°; *o-Chlor-*, F. 181,7—182,5°; *m-Chlor-*, F. 183—184°; *p-Chlor-*(I), F. 239—240°; *o-Methyl-*(II), F. 198—199°; *m-Methyl-*(III), F. 173°; *2,4-Dimethyl-*(IV), F. 241—242°. — 2,2'-, 3,3'-(V) u. 4,4'-Dinitro-N,N'-diphenylharnstoff (F. 222—225°, 245° u. Zers. bei 300—304°) wurden durch Einw. von Phosgen auf die entsprechenden Nitroaniline in Nitrobenzol bei 140—150° erhalten. — Durch Nitrosierung von o-, m- u. p-Nitro u. -Carboxy- sowie o- u. m-Chlor-N,N'-diphenylharnstoff bei 10—15° mit N₂O₃ in Eisessig u. durch Eintragen der erhaltenen *N-Nitrosoderiv.* in alkal. β-Naphthollsg. wurde *Benzolazo-1-naphthol*(-2), C₁₆H₁₂ON₂, F. 132—133°, erhalten. — *4-Chlorbenzolazo-β-naphthol*, F. 160—161°, analog Vorst. aus I; 82% (Ausbeute). — *o-Toluolazo-β-naphthol*, F. 130°; aus II; 65%. — *m-Toluolazo-β-naphthol*, F. 136—137,5°; aus III; 71%. — *2,4-Dimethylbenzolazo-β-naphthol*, F. 161—162,5°; aus IV; 81%. — *3-Nitrobenzolazo-β-naphthol*, F. 133—134°; aus V; 78%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 921—28. Mai 1948. Wiss. Forschungsinst. für organ. Zwischenprodukte u. Farbstoffe.)

HANNS SCHMIDT. 1280

Albert M. Mattocks und Olivia S. Hutchison, *Sympathomimetica: 2,3-Diphenylpropylamine*. Durch Kondensation von substituierten Benzaldehyden mit Benzylcyanid nach KNOEVENAGEL wurden *2,3-Diphenylacrylonitril*, *2-Phenyl-3-[4-methoxyphenyl]-acrylonitril* u. *2-Phenyl-3-[3,4-methylenedioxyphenyl]-acrylonitril*, C₁₆H₁₁O₂N, F. 115—116°, dargestellt u. diese zu *2,3-Diphenylpropylamin*, Kp._{0,5} 105—108°; *Hydrochlorid*, F. 189 bis 190°; *2-Phenyl-3-[4-methoxyphenyl]-propylamin*, Kp.₂ 168—172°; F. 42°; *2-Phenyl-3-[4-oxyphenyl]-propylamin*, *Hydrochlorid*, F. 212—214°; *2-Phenyl-3-[3,4-methylenedioxyphenyl]-propylamin*, Kp.₁ 176—178°; *2-Phenyl-3-[3,4-dioxyphenyl]-propylamin*, *Hydrochlorid*, F. 183—184°, mit P + O₂ in Eisessig unter Druck hydriert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3516. Okt. 1948.)

NEZEL. 1320

Gennady M. Kosolapoff, *Synthese aromatischer Phosphorsäuren und ihrer Derivate*. 2. Mitt. *Einige Halogenbenzolderivate*. (1. vgl. C. 1948. I. 448.) Einige halogensubstituierte Benzolphosphorsäuren werden nach früher beschriebenen Verff. dargestellt. — *p-Brombenzolphosphorsäure*, C₆H₄O₃BrP, aus Brombenzol, PCl₃ u. AlCl₃ durch Kochen am Rückfluß (HBr-Entw.) u. fraktionierte Dest. der Äthylester, F. 198—199°; 17% (Ausbeute). *Diäthylester*, Kp._{0,5} 126—128°, n_D²⁵ 1,5188. — *Benzolphosphorsäurediäthylester*, Kp._{0,5} 104 bis 105°; 21%. — *p-Jodbenzolphosphorsäure*, C₆H₄O₃JP, durch Behandeln von diazotierter p-Phosphanilsäure mit KJ; nach dem Einengen der mit Bisulfid entfärbten Lsg. u. Umfällen mit HCl Platten, F. 228—229°; 36,5%. — *p-Chlorbenzolphosphorsäure*, C₆H₄O₃ClP, F. 187—188°. — *m-Aminobenzolphosphorsäure* (I), C₆H₄O₃NP, durch Nitrieren von Benzolphosphorsäure mit HNO₃ (D. 1,51) bei 0—5° u. Red. der aus dem Kolbenrückstand der Wasserdampfdest. durch Eindampfen erhaltenen rohen Nitrosäure mit Na₂S, graues mikrokristallines Pulver, Zers. bei 290°; 55—64%. — *m-Chlorbenzolphosphorsäure*, C₆H₄O₃ClP, aus I durch Diazotieren, Behandeln mit CuCl u. konz. HCl bei 95° u. Fällen des Cu mit H₂S; aus wss. HCl (1:1) Nadeln; F. 136—137°; 45%. — *m-Brombenzolphosphorsäure*, C₆H₄O₃BrP; Tafeln; F. 152—153°; 66%. — *m-Jodbenzolphosphorsäure*, C₆H₄O₃JP, F. 182—183°; 42%. — [*p-Chlorbenzol*]-[*p-aminobenzol*]-phosphinsäure, C₁₂H₁₁O₂NClP, aus Chlorbenzol, PCl₃ u. AlCl₃ durch Kochen am Rückfluß, Verseifen des nach der früheren Meth. (1. Mitt., l. c.) erhaltenen *Bis-[p-Chlorbenzol]-phosphinsäureäthylesters* (Kp._{0,2-0,4} 166 bis 178° aus Hexan F. 75—77°) mit sd. konz. HCl u. Umsetzen der freien Säure mit konz. NH₃ u. Cu₂O bei 150° im Rohr; nach Umfällen sandiger mikrokristalliner Nd., Zers. bei 196°; 15%; neben *Bis-[p-aminobenzol]-phosphinsäure*, C₁₂H₁₁O₂N₂P, aus dem stärker sauer gestellten Filtrat, F. 216—218°; 49%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3465—67. Okt. 1948. Dayton, Ohio, Monsanto Chem. Co., Central Res. Labor.)

GOLD. 1380

A. Je. Arbusow und K. W. Nikonorow, *Über die Darstellung einiger Ester der diphenylphosphinigen Säure*. Aus Diphenylchlorphosphin (I) u. Alkoholen entstehen Ester der *diphenylphosphinigen Säure*, die sich mit Jod, Alkyl- u. Acylhalogeniden, leicht unter

Bldg. von *Diphenylalkyl(acyl)-phosphinoxyden* isomerisiren: $\text{Ph}_2\text{P} \cdot \text{OR} \rightarrow \text{RPh}_2\text{P} : \text{O}$.
 Mit Benzyl- u. Allylmercaptan gibt I sofort die entsprechenden *Diphenylphosphinsulfide* $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{R} + \text{RSH} \rightarrow \text{RPh}_2\text{P} : \text{S} + \text{HCl}$.

Versuche: *Methylester* der *diphenylphosphinigen Säure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OP}$, Kp.₁₀ 151 bis 152°, aus 11 g I durch Zutropfen zu einem Gemisch von CH_3OH , Pyridin u. Ae. unter Durchleiten von CO_2 bei 0°, dann 30 Min. bei 20°; stark lichtbrechende, unangenehm riechende Fl.; D_4^{16} 1,1040; n_D^{20} 1,6030; 52% (Ausbeute). Daneben 3 g *Diphenylphosphinsäure*, F. 190—192°. Der Methylester gibt mit W. *diphenylphosphinige Säure*; mit CuCl das *CuCl-Additionsprod.* $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OP} \cdot \text{CuCl}$, F. 135—136°, glänzende Nadeln aus Dibutyläther; mit CH_3J , CH_3Cl oder Jod unter Kühlung (Selbsterhitzung) *Diphenylmethylphosphinoxyd*, F. 108—109°, Nadeln; quantitativ; mit CH_3COBr *Acetyldiphenylphosphinoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$, F. 186—188°, gelbe Prismen aus A.; 3 g aus 5 g Ester; mit Chlorameisensäureäthylester *Carbäthoxydiphenylphosphinoxyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$, F. 56—57°, lange Nadeln aus Dibutyläther; quantitativ; mit CCl_4 *Trichlormethyldiphenylphosphinoxyd*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OCl}_3\text{P}$, F. 137—139°, aus A. glänzende Plättchen; mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ bei 70° (15 Min.) *Triphenylmethylphosphinoxyd*, $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{OP}$, F. 227—229°, Nadeln aus A., quantitativ. — *Benzylester* der *diphenylphosphinigen Säure*, aus I u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ unter Kühlung. *CuCl-Additionsverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OP} \cdot \text{CuCl}$, F. 125—126°, aus Dibutyläther. Mit CH_3J , CCl_4 u. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ wurden die entsprechenden, vorst. genannten Phosphinoxyde erhalten. Bei Dest. erfolgt quantitativ Isomerisation unter Bldg. von *Benzylidiphenylphosphinoxyd*, F. 192—193°; 7 g aus 5,5 I. — *Allylester* der *diphenylphosphinigen Säure* $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OP}$, analog Vorst. aus I u. Allylkohol in Ae. in Ggw. von Pyridin oder Dimethylanilin (30 bis 40 Min.) unter Kühlung. Bei Dest. erfolgt Isomerisierung unter Bldg. von *Allyldiphenylphosphinoxyd*, F. 94—95°. Mit CuCl gibt der Ester das *CuCl-Addukt*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OP} \cdot \text{CuCl}$, F. 101—103°; mit Jod *Allyldiphenylphosphinoxyd*, F. 93—95°; mit CH_3J u. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ die vorst. genannten Phosphinoxyde. — *Benzylidiphenylphosphinsulfid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{SP}$, F. 144—147°, aus Benzylmercaptan u. I in Ae. in Ggw. von Pyridin; über Nacht erfolgt Kristallisation. — *Allyldiphenylphosphinoxyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{SP}$, F. 49—50°, aus I u. Allylmercaptan in Ae. in Ggw. von Pyridin oder Na. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18, (80.) 2008—15. Nov. 1948. Kasan, Chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HANNS SCHMIDT. 1380

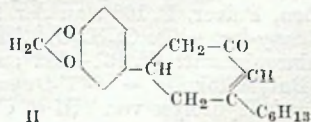
M. G. van Campen, Donald F. Meisner und Stanley M. Parmerther, *p-Alkoxybenzyl-Grignard-Reagenzien*. Um bei der Darst. von *p-Alkoxybenzylmagnesiumhalogenid* die Bldg. von Dialkoxycybenzyl zu vermeiden, muß man das Mg in großem Überschuß anwenden u. das Benzylhalogenid in verd. äther. Lsg. langsam zusetzen. Eine 90%ig. Ausbeute wird z. B. an *p-Methoxybenzyl-MgCl* erhalten, wenn zu 2—2,5 g-Atomen Mg-Spänen u. 2—2,5 g-Atomen Mg-Pulver in 1 Liter sd. Ae. unter Rühren 1 Mol. *p-Methoxybenzylchlorid* in 1 Liter Ae. in 2—5 Std. eingetropft u. das überschüssige Mg durch Filtrieren über Glaswolle entfernt wird. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2296—97. Juni 1948. Cincinnati, Ohio, The Wm. S. Merrell Company.)

NAFZIGER. 1380

M. M. Koton, *Die Reaktion von Trimethylaminhydrochlorid mit metallorganischen Verbindungen*. Beim Erhitzen von Trimethylaminhydrochlorid (I) mit metallorgan. Verb. vom Typ $(\text{R})_n\text{MeR}'$ (R = Aryl, R' = Aryl oder Halogen) zerfällt I leicht in Trimethylamin (II) u. HCl, der mit den metallorgan. Verb. unter Ersatz der Aryle durch Cl reagiert. Die Rk. ist dabei von Erhitzungsdauer, Temp., Lösungsm. u. Menge der Komponenten abhängig. Diphenylquecksilber z. B. reagiert mit der gleichen Menge I bei 130° in Bzl. im Rohr unter Bldg. von *Phenylmercurichlorid* u. HgCl_2 , in W. oder ohne Lösungsm. bei gleicher Temp. unter Bldg. von HgCl_2 , Bzl., II u. Hg, während in A. HgCl_2 , Bzl., II, Hg u. Acetaldehyd erhalten werden. Mit I wurden ferner umgesetzt: Diphenyl-, Dibenzyl- u. Di- α -naphthylquecksilber, Phenyl- u. α -Naphthylmercuribromid, Tetraphenylblei, Tetraphenylzinn, Tri- α -naphthyl- u. Triphenylwismut. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 936—40. Mai 1948. Leningrad, Staatl. pädiatr. med. Inst., Lehrst. für allg. Chemie.)

HANNS SCHMIDT. 1380

Oscar F. Hedenburg und Herman Wachs, *Methylendioxyphenylcyclohexenone*. Die Kondensation von Piperonal mit Methylhexylketon durch Alkali führt zu *Hexyl-3,4-methylendioxystrylkelon* (I), das als Mittel gegen Fliegen wirksam ist, aber wegen zu geringer Löslichkeit in den üblichen Trägermitteln, Kerosin u. Freon, keine prakt. Bedeutung hat. Durch Hydrierung der Doppelbindung wird die Löslichkeit gebessert, aber die Wirksamkeit beseitigt. Mit Acetessigesther liefert I in 50% ig. Ausbeute krist. *3-Hexyl-5-[3,4-methylendioxyphenyl]-cyclohexen-(2)-on-(1)* (II). Verseifung der Mutterlauge ergibt noch 30% II, das sich vermutlich aus dem prim. entstehenden 6-Carbäthoxy-3-hexyl-5-[3,4-methylendioxyphenyl]-cyclohexen-(2)-on-(1) bildet. Das rohe



Kondensationsgemisch findet unter dem Namen „Piperonyl-Cyclonen“ als Insektizid Verwendung. Katalyt. Hydrierung von II ergibt das entsprechende Cyclohexanon, welches unwirksam ist. Für die insekticide Wirksamkeit dieser Verb. ist demnach das konjugierte Syst. =CH—C=O notwendig. Das 3-Isobutyl- u. 3-Amyl-homologe von II wurden ebenfalls dargestellt; das letztere konnte aber nicht krist. erhalten werden.

Versuche: *Hexyl-3.4-methylendioxystrylketon* (I), C₁₆H₂₀O₃, F. 61°, Kp.₁ 175 bis 185° durch Eintropfen von Piperonal in eine Lsg. von Methylhexylketon in 20%ig. methanol. NaOH bei 20–25°; aus CH₃OH hellgelbe Kristalle. — *Amyl-3.4-methylendioxystrylketon*, C₁₅H₁₈O₃, F. 73°, Kp._{1,3} 171–181°. — *Isobutyl-3.4-methylendioxystrylketon*, C₁₄H₁₆O₃, F. 66,5°, Kp.₂ 166–173°. — *Piperonylmethylhexylketon*, C₁₆H₂₂O₃, Kp._{4,5} 204°, durch Hydrieren von I (Pd-Tierkohle, Zimmertemp., ca. 1050 Torr); D.₂₅ 1,0539; n_D²⁰ 1,5109. — *3-Hexyl-5-[3'.4'-methylendioxyphenyl]-cyclohexen-(2)-on-(I)* (II), C₁₉H₂₄O₃, F. 59°, durch allmähliches Versetzen einer Lsg. von I u. Na in A. mit Acetessigsäure bei ca. 20°, Istd. Rühren, Versetzen mit Bzl. u. Stehenlassen über Nacht; röchliches Öl; (D.₂₅ 1,136; VZ. 60), aus dem innerhalb 5 Wochen Kristalle ausfielen; Verseifung der Mutterlauge dieses Kristallisats mit 0,5n KOH lieferte weitere Mengen II. — *3-Hexyl-5-[3'.4'-methylendioxyphenyl]-cyclohexanon*, C₁₉H₂₆O₃, durch Hydrieren von III (Pd-Tierkohle, Zimmertemp., n. Druck), Fl., die bis –20° nicht kristallisierte, D.₂₅ 1,0754; n_D²⁰ 1,528. — *3-Isobutyl-5-[3'.4'-methylendioxyphenyl]-cyclohexen-(2)-on-(I)*, C₁₇H₂₀O₃, F. 70,5°, aus A. blaßorange Kristalle. *Oxim*, C₁₇H₂₃O₃N, F. 106,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2216 bis 2217. Juni 1948. Mellon Institute u. Dodge & Olcott Inc., Pittsburgh, Pa. u. Bayonne, N. J.)

NAFZIGER. 1980

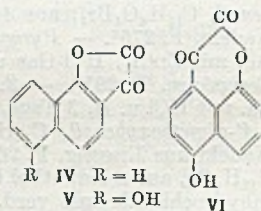
J. English jr., G. W. Barber und L. J. Lapides, *Substitutionsprodukte der 5-Cyclopentyl-5-oxopentansäure und der 6-Cyclohexyl-6-oxohexansäure*. Bei Verss. zur Synth. von Verb., die den Auxinen KÖGLS verwandt sind, wurden das γ -Lacton der 5-[1'-Oxycyclopentyl]-5-oxo-4-oxypentansäure (I) u. das δ -Lacton der 6-[1'-Oxycyclohexyl]-6-oxo-5-oxylhexansäure (II) hergestellt u. untersucht. Als Ausgangsstoffe dienten 5-Cyclopentyl-5-oxopentansäure (III) u. 6-Cyclohexyl-6-oxohexansäure (IV), die ihrerseits aus γ -Carbomethoxybutyrylchlorid (V) bzw. δ -Carbäthoxyvaleroylchlorid (VI) mit den entsprechenden Cycloolefinen nach FRIEDEL-CRAFTS u. nachfolgende Hydrierung entstehen. Die Behandlung von III u. IV mit Brom liefert 5-[1'-Bromcyclopentyl]-5-oxo-4-brompentansäure (VII) u. 6-[1'-Bromcyclohexyl]-6-oxo-5-bromhexansäure (VIII), welche bei Hydrolyse in 5-[1'-Oxycyclopentyl]-5-oxo-4-oxypentansäure (IX) u. 6-[1'-Oxycyclohexyl]-6-oxo-5-oxylhexansäure (X) bzw. die Lactone I u. II übergehen. Bei der Titration von X mit Perjodsäure werden 2 Mole Perjodat verbraucht, während die Lactone nach rascher Rk. mit einem Mol mit einem zweiten erst nach sehr langer Zeit die Umsetzung eingingen. In der I. Stufe dieser oxydativen Spaltung der Lactone ließen sich Cyclopentanon bzw. Cyclohexanon in Form der Dinitrophenylhydrazone nachweisen.

Versuche: (Alle FF. korr.) γ -Carbomethoxybutyrylchlorid (V). Durch Behandlung des aus Glutarsäureanhydrid mit CH₃OH entstehenden Monomethylesters mit SOCl₂, Kp.₁₇ 108–110°; n_D²³ 1,4438. — δ -Carbäthoxyvaleroylchlorid (VI). Aus Adipinsäureanhydrid über den Monoäthylester, Kp.₃ 90–91°. — 5-[1'-Cyclopentyl]-5-oxopentansäure (XI), C₁₀H₁₄O₃. Aus V u. Cyclopenten in Nitrobenzol bei 0° nach FRIEDEL-CRAFTS über den Methylester (Kp.₃ 153–155°) als viskoses gelbes Öl; Kp._{0,7} 178–181°. — 5-[1'-Cyclohexenyl]-5-oxopentansäure (XII), C₁₁H₁₆O₃. In analoger Weise aus V mit Cyclohexen nach FRIEDEL-CRAFTS über den Methylester (Kp.₂ 132°; n_D²³ 1,4880), F. 92° (aus W.). — 6-[1'-Cyclohexenyl]-6-oxohexansäure (XIII). Aus VI mit Cyclohexen nach FRIEDEL-CRAFTS; nach Zers. der AlCl₃-Additionsverb. mit Eis wird die nitrobenzol. Lsg. noch 3 Std. mit Diäthylanilin am Rückfluß erhitzt, Kp._{1,5} 172–175°; F. 74,5° (aus Bzl. + PAe.). Semicarbazon, F. 194–195°. Äthylester, Kp.₂ 155–160°; n_D²⁰ 1,4852; D.₂₀ 1,0276, rasches Dunkeln beim Stehen. Semicarbazon, C₁₅H₂₅O₃N₃, F. 100° (aus verd. A.). — 5-Cyclopentyl-5-oxopentansäure (III). Durch Hydrierung von XI in Ggw. von ADAMS-Pt unter Druck, Kp._{1,5} 155°; F. 23–25°. Semicarbazon, F. 181–182° (aus A.). — 5-Cyclohexyl-5-oxopentansäure (XIV), C₁₁H₁₈O₂. Durch Hydrierung von XII, F. 55° (aus PAe.). — 6-Cyclohexyl-6-oxohexansäure (IV). Durch Hydrierung des Äthylesters von XIII über den Äthylester (Kp._{2,3} 137–140°; n_D²⁵ 1,4628), Nadeln. F. 56° (aus PAe.). — 5-[1'-Bromcyclopentyl]-5-oxo-4-brompentansäure (VII), C₁₀H₁₄O₃Br₂. Durch Behandlung von III mit Br₂ in CCl₄, Nadeln, F. 79° (aus CCl₄ + PAe.), an der Luft langsame Zers. unter Entw. von HBr. — 6-[1'-Bromcyclohexyl]-6-oxo-5-bromhexansäure (VIII), C₁₂H₁₈O₃Br₂. Aus IV wie oben, Pulver, F. 108°, an der Luft haltbar. — 5-[1'-Oxycyclopentyl]-5-oxo-4-oxypentansäure- γ -lacton (I), C₁₀H₁₄O₄. Aus VII in heißem W.; Reinigung über das Pseudobenzylthiuroniumsalz (F. 131–132°; aus A.) bei nachfolgender Zers. mit 6n HCl, F. 66° (aus n-Butylalkohol). — 6-[1'-Oxycyclohexyl]-6-oxo-5-oxylhexansäure- δ -lacton (II), C₁₂H₁₈O₄. Durch Hydrolyse von VIII u. Überführung des gebildeten X in II durch Erhitzen in Bzl.

am Rückfluß unter Zusatz von etwas Jod, Trockenrohr mit P_2O_5 , Flocken, F. 122° (aus Bzl.). Mit konz. H_2SO_4 keine Entw. von CO aus I u. II, α -Oxycarbonylgruppen liegen also nicht vor. — Spaltung der Lactone mit Perjodsäure: Durchführung der Rk. in wss. Lsg.; Aufarbeitung durch Wasserdampfdest.; aus I *Cyclopentanon* (*Dinitrophenylhydraton*, F. 146°, aus A.; aus II *Cyclohexanon* (*Dinitrophenylhydraton*, F. 157—159°, aus A.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2859—62. Sept. 1948. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Sterling Labor.)

ZOPFF. 2070

Heinrich Knobloch und Ernst Schraufstätter, *Über Benzile*. 1. Mitt. *Die Einwirkung von Dicyan auf Phenole*. Die von KARRER u. FERLA (Helv. chim. Acta 4. [1921.] 203) angegebene Meth. zur Darst. von 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil (I) aus Resorcin u. Dicyan (II) wurde von 5% auf 70% Ausbeute durch Anwendung von Katalysatoren verbessert. Das erhaltene Resorcil (I) wird von alkal. H_2O_2 zu β -Resorcylsäure oxydiert. An Deriv. des I werden Di- u. Tetrahalogenderiv., Di- u. Tetraalkyläther u. deren Halogenderiv., das Tetraacetat u. die 5,5'-Dinitroverb. dargestellt u. ihre Konst. zum Teil durch Abbau bewiesen. Die Umsetzung von II mit Resorcinmonomethyläther führt zum I-4,4'-dimethyläther neben 3% I-2,2'-dimethyläther u. 4-Oxy-2-methoxybenzoesäure neben 20% einer amorphen Verb. von F. 90—95° (I-2,4'-dimethyläther?), die mit $(CH_3)_2SO_4$ I-tetramethyläther. Daraus wird gefolgert, daß der Reaktionsverlauf durch die o- OCH_3 -Gruppe gehindert wird. Bei der Rk. von II mit Resorcinmonoäthyläther wurde neben I-4,4'-diäthyläther eine amorphe Verb. (I-2,4'-diäthyläther?) sowie 4-Oxy-2-äthoxybenzoesäure (III) gehalten, jedoch kein I-2,2'-diäthyläther. III wird durch Überführung in 2,4-Diäthoxybenzoesäure identifiziert. Resorcin-diäthyläther u. -monoacetat, 4-Chlor-, 4-Brom- u. 2-Nitroresorcin reagieren mit II nicht zu den entsprechenden Benzilen. Aus Resacetophenon u. aus β -Resorcylsäure bilden sich mit II keine Benzilderiv., sondern offenbar die entsprechenden Phenylglyoxylsäuren, die nicht weiter untersucht wurden. Brenzcatechin, Hydrochinon, ihre Mono- u. Dimethyläther u. Phloroglucin lieferten keine Benzile. Pyrogallol geht mit II in das Pyrogallil genannte 2,3,4,2',3',4'-Hexaoxybenzil über, während Pyrogallol-1,3-di- bzw. 1,2,3-trimethyläther keine Benzile bilden. Oxyhydrochinon liefert 2,4,5,2',4',5'-Hexaoxybenzil, analog 2-Melchxyhydrochinon das 2,5,2',5'-Tetraoxy-4,4'-dimethoxybenzil. Phenol, Anisol, o-, m-, p-Kresol, Thymol, p-Bromphenol u. p-Oxybenzoesäuremethylster reagieren nicht mit II. α -Naphthol liefert eine gelbe Verb., von der angenommen wird, daß sie 1-Oxynaphthyl-(2)-glyoxylsäurelacton (IV) sei. Analog entsteht aus 1,5-Dioxynaphthalin mit II das Lacton der 1,5-Dioxynaphthyl-(2 oder 8)-glyoxylsäure (V oder VI). Zusammenfassend wird festgestellt, daß die Dicyansynth. nur bei solchen Phenolen mit guter Ausbeute gelingt, die sehr reaktionsfähig sind u. die nur ein der Eintrittsstelle des II benachbartes substituiertes C-Atom enthalten. Die erhaltenen Verbb. sind zumeist farblos oder gelb, zwei von ihnen sind braunorange. Manche sind krist. farblos, in Eisessiglg. gelb. Die Nachweisreaktionen der Literatur versagen oftmals oder sind nicht spezifisch. Dagegen zeigen die Benzile bei der polarograph. Unters. charakterist. Stufen, die zur quantitativen Best. verwendbar sind. Die Halbstufenpotentiale sind tabellar. wiedergegeben. Die Zusammenhänge zwischen Konst. bzw. Substitution u. Potential werden diskutiert. Ein Zusammenhang zwischen polarograph. Verh. u. antimikrobieller Wrkg. wurde nicht gefunden. Die bakteriostat. Wrkg. des Bromsalicyls gegenüber *Staphylococcus aureus* wurde von keinem der dargestellten Benzile übertroffen, einige zeigten keine oder geringe Wirkung. *p*-Aminobenzoesäure oder *Pantothenensäure* wirken nicht antagonist. gegenüber den Benzilen. 1% Serumzusatz enthemmt stärker bei Polyoxy- als bei Dioxybenzilen.



Versuche: Resorcil (I), $C_{14}H_{10}O_6$: 1. aus Resorcin in absol. Ae. mit $AlCl_3$ u. HCl -Gas bei 0° durch gleichzeitiges Einleiten von II u. HCl -Gas (2 Tag), 3 tägigen Stehenlassen u. Gießen in Eis-HCl über das abfiltrierte *Diketimidendihydrochlorid* des I, das nach Waschen mit Ae. mit 3%ig. HCl einige Min. gekocht, filtriert u. aus 80%ig. Essigsäure umkrist. wurde; 74% (Ausbeute); 2. Resorcin, $AlCl_3$, Ae. im Autoklaven auf -30° Kühlen, rasch II u. HCl -Gas einleiten, 2 Tage verschlossen stehen lassen, Aufarbeitung wie vorst.; 75%; fast farblose Nadeln, F. 263°, leicht lösl. in Aceton, lösl. in Eisessig u. A., wenig lösl. in Bzl., PAe., Chf. u. Xylol. — β -Resorcylsäure, aus I mit Perhydrol in wss. alkoh. KOH, 15 Min., 78°, nach dem Ausäthern der angesäuerten Lsg. Kristalle, F. 194°. — 3,3',5,5'-Tetrachlorresorcil, $C_{14}H_6O_6Cl_4$, aus I mit Cl_2 in Eisessig, nach Fällung mit W. gelbe Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 220°. — 5,5'-Dibromresorcil, $C_{14}H_8O_6Br_2$, aus I mit der berechneten Menge Br_2 in Eisessig, unter starkem Rühren bei 20°, aus 80%ig. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 227° (sintern bei 221°). — 3,3',5,5'-Tetrabromresorcil, $C_{14}H_6O_6Br_4$, aus I mit der berechneten Menge Br_2 , aus 80%ig. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 259°

(Zers.). — 5.5'-Dijodresorcil, $C_{11}H_8O_6J_2$, aus I mit Jod in KOH, gelbe Nadelchen aus Methanol, F. 205–206°. — 5.5'-Dinitroresorcil, $C_{11}H_8O_{10}N_2$, aus I mit HNO_3 (D. 1,5) in Eisessig bei 0°, blaßgelbe Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 219°. — Tetraäthylresorcil, $C_{22}H_{18}O_{10}$, aus I mit sd. Essigsäureanhydrid ($1/2$ Std.), Nadeln aus A. oder 80%ig. Essigsäure, F. 144°; 70–80%. — Resorcil-4.4'-dimethyläther, $C_{16}H_{14}O_6$, aus I mit $(CH_3)_2SO_4$ in 10%ig. NaOH, 100°, Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 141°; wird von H_2O_2 zur 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure, F. 158°, gespalten, $FeCl_3$ -Rk. in W. violett. — 5.5'-Dibromresorcil-4.4'-dimethyläther, $C_{16}H_{12}O_6Br_2$, aus dem 1.4.4'-dimethyläther mit 2,2 Mol Brom in Eisessig, 20°, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 274°, unlösl. in A., Eisessig, Aceton. — 5.5'-Dibromresorciltetramethyläther, $C_{18}H_{16}O_6Br_2$, aus I-Tetramethyläther mit 2,2 Mol Brom in Eisessig, 20°, Nadeln aus Bzl., F. 259°. — Resorcil-4.4'-diäthyläther, $C_{18}H_{18}O_6$, aus I mit Diäthylsulfat in 10%ig. NaOH, 1 Std., 100°, gelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 140°. — 5.5'-Dibromresorcil-4.4'-diäthyläther, $C_{18}H_{16}O_6Br_2$, aus vorst. mit 2,2 Mol Brom in Eisessig, 20°, Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 219°. — Resorciltetraäthyläther, $C_{22}H_{26}O_6$, aus I in 10%ig. KOH mit überschüssigem Diäthylsulfat, 100°, Nadeln aus A., F. 155°. — Dicyansynth. mit Resorcinmonoäthyläther: nach Meth. I. der Darst. von I, liefert nach dem Gießen auf Eis-HCl wasserlösl. u. ac.-lösl. Fraktion. Aus ersterer durch Kochen mit HCl kristalldurchsetztes Öl, daraus durch Umkristallisieren aus 50%ig. Essigsäure Resorcil-4.4'-dimethyläther, F. u. Misch-F. 140°, aus der Mutterlauge fällt W. ein Öl, daraus durch Umkristallisieren aus 50%ig. A. Resorcil-2.2'-dimethyläther (?), $C_{16}H_{14}O_6$, gelbstichige Nadeln, F. 173°; aus dem Filtrat fällt W. ein Öl, das nach Umlösen aus NaOH-Verd. H_2SO_4 ein amorphes, blaßgelbbraunes Pulver, Resorcil-2.4'-dimethyläther (?), F. 90 bis 95° ergab; liefert mit $(CH_3)_2SO_4$ Resorciltetramethyläther. Ferner aus dem Ätherlösl. nach Kochen mit W. 4-Oxy-2-methoxybenzoesäure, Nadeln aus W., F. 187°, die aus intermediär gebildeter 4-Oxy-2-methoxyphenylglyoxylsäure durch Kochen mit W. gebildet sein mag. — Dicyansynth. mit Resorcinmonoäthyläther: analog dem Monomethyläther durchgeführt, liefert aus der wss. Phase nach Umkristallisieren aus 50%ig. Essigsäure Resorcyl-4.4'-diäthyläther, gelbe Nadeln, F. 139°, ferner aus der Mutterlauge nach Fällung mit W. ein Öl, daraus durch Umfällen aus Na_2CO_3 -Verd. H_2SO_4 eine braune amorphe Verb., ähnlich dem Resorcil-2.4'-dimethyläther. Aus der Ätherphase 4-Oxy-2-äthoxybenzoesäure, Nadeln aus sd. W., F. 152°, keine Farbrk. mit wss. $FeCl_3$ -Lsg. (2-Oxy-4-äthoxybenzoesäure, F. 151°, Farbrk. mit $FeCl_3$), geht mit Diäthylsulfat nach anschließender Verseifung in 2.4-Diäthoxybenzoesäure, F. 96°, über. — 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxybenzil, $C_{14}H_6O_4Br_4$, aus 4.4'-Dioxybenzil mit Brom in Eisessig, aus Eisessig blaßgelbe Nadeln, F. 275°. — Pyrogallol (2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxybenzil), $C_{14}H_{10}O_8$, aus Pyrogallol in Ae. mit $ZnCl_2$, HCl-Gas u. II, 3 Tage, gelbe, gelegentlich farblose Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 291°. — 2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxybenzil, $C_{14}H_{10}O_8$, aus Oxyhydrochinon in Ae. mit HCl u. II, 3 Tage, orangefarbene Nadeln aus Eisessig, F. 350°. — 2.5.2'.5'-Tetraoxy-4.4'-dimethoxybenzil, $C_{16}H_{14}O_8$, analog Vorst. aus 2-Methoxyhydrochinon, hellbraune Nadeln aus Eisessig, F. 263° (Zers.); 54%. — 1-Oxynaphthyl-(2)-glyoxylsäurelacton (IV), $C_{12}H_8O_3$, aus α -Naphthol in Ae. mit $AlCl_3$, HCl-Gas u. II, nach Spaltung des Diketimidhydrochlorids mit Verd. alkoh. HCl gelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 196°, schlecht umkristallisierbar wegen Zersetzlichkeit. — 1-Oxynaphthoesäure-(2), aus IV durch Kochen mit W., farblose Nadeln aus W., F. 186°. — 4-Brom-1-oxynaphthoesäure-(2), aus IV mit Brom in Eisessig u. Kochen des intermediär isolierten, tiefgelben Bromlactons (F. 192°) mit Verd. Na_2CO_3 -Lsg. nach dem Ansäuern, Kristalle aus Eisessig, F. 235°. — Lacton der 1.5-Dioxynaphthyl-(2 oder 8)-glyoxylsäure (V oder VI), $C_{12}H_8O_4$, analog IV aus 1.5-Dioxynaphthalin, rostbraune metall. glitzernde Kristalle, F. 272°; ca. 10%. — Anhangsweise wird über Erfahrungen mit anderen Methoden zur Darst. von Oxylbenzilen berichtet, u. zwar: Benzoinkondensation, Oxalylchloridsynth., Oxydation von Desoxybenzoinen, Umwandlung von Desoxybenzoinoximen, Oxydation von Hydrobenzoinen u. Einw. von Na auf substituierte Benzoylchloride. Diese Methoden erwiesen sich zumeist als ungeeignet zur Darst. von Benzilen. (Chem. Ber. 81. 224–35. Mai 1948. Erlangen, Labor. Dr. Pfleger.)

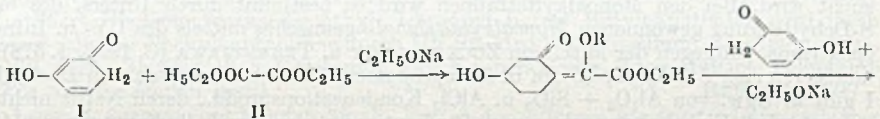
OFFE. 2380

Ernst Schrausstätter, Über Benzile. 2. Mitt. Dialkylresorcile und Dialkylpyrogallile. (1. vgl. vorst. Ref.) Aus 4-Alkylresorcinen u. 4-Alkylpyrogallolen wurden nach der im vorst. Ref. beschriebenen Meth. 5.5'-Dialkylresorcile (wie I) u. 5.5'-Dialkylpyrogallile (wie II) erhalten u. auf ihre Beziehungen zwischen Konst. u. Farbigkeit, bakteriostat. Wrkg. u. polarograph. Verh. untersucht. Die Farbigkeit wechselt unabhängig von der Länge der Alkylreste u. der Anwesenheit von Brom im Molekül. Bei Dialkylresorcilen steigt die bakteriostat. Wirksamkeit gegen *Staphylococcus aureus* bis zum Dibutylresorcil (1:60000) u. fällt dann wieder ab. Die Einführung von Brom in das Mol. bringt keine Wirkungssteigerung. Der Vgl. zwischen Äthyl- u. Hexylresorcil u. den Benzilen zeigt bakteriostat. Wrkg. gleicher Größenordnung. Dibromsalicil ist 100mal wirksamer

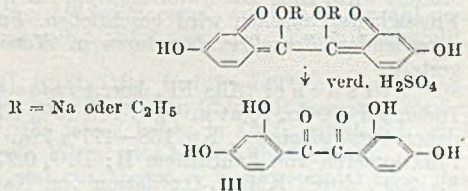
als p-Bromphenol. Pyrogallol u. Pyrogallil zeigen keinen großen Wirkungsunterschied (1 : 3000 bzw. 1 : 60000), Diäthylpyrogallil (1 : 80000) ist wirksamer als Pyrogallil u. als Dipropyl- bis Dihexylpyrogallil. Aus der tabellar. Zusammenstellung (vgl. Original) der bakterio-stat. Wrkg. u. der Halbstufenpotentiale der untersuchten Benzile (vgl. Versuchsteil) läßt sich kein Zusammenhang zwischen bakterio-stat. Wrkg. u. polarograph. Reduktionspotential erkennen.

Versuche: Alkylresorcine bzw. -pyrogalle in absol. A. lösen (1 : 10), bei Resorcinderivv. AlCl₃, bei Pyrogallolderivv. ZnCl₂ zufügen, mehrere Std. trockenes HCl-Gas u. Dicyan einleiten, nach 3 Tagen auf Eis-HCl gießen, in der wss. Lsg. die Diketimidverb. durch Kochen zum Benzil verseifen (gegebenenfalls unter Alkoholzusatz oder in 50%ig. Methanol + HCl), Umkristallisieren aus 80%ig. Essigsäure. — Die Bromverb. werden durch Zugabe berechneter Mengen Brom zur Eisessigsg. der Benzile bei Zimmer-temp. dargestellt, umkrist. aus 80%ig. Essigsäure. — Resorcil = R, Pyrogallil = P. — 5.5'-Diäthyl-R, C₁₈H₁₈O₆, gelbe Nadeln, F. 258° (Zers.); 87% (Ausbeute). — 5.5'-Di-n-propyl-R, C₂₀H₂₀O₆, blaßgelbe Nadeln, F. 230° (Zers.); 64%. — 5.5'-Di-n-butyl-R, C₂₂H₂₆O₆, blaßgelbe Nadeln, F. 229° (Zers.); 59%. — 5.5'-Diisoamyl-R, C₂₄H₃₀O₆, orangegelbe Nadeln, F. 248°; 30%. — 5.5'-Di-n-hexyl-R, C₂₆H₃₄O₆, gelbbraune Nadeln, F. 219° (Zers.); 56%. — 5.5'-Di-n-decyl-R, C₃₄H₅₀O₆, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 204° (Zers.); 24%. — 5.5'-Diäthyl-P, C₁₈H₁₈O₈, gelbe Nadeln, F. 235° (Zers.); 50%. — 5.5'-Di-n-propyl-P, C₂₀H₂₂O₈, blaßgelbe Nadeln, F. 210°; 36%. — 5.5'-Di-n-hexyl-P, C₂₆H₃₄O₈, blaßgelbe Nadeln, F. 148°; 21%. — 3.3'-Dibrom-5.5'-diäthyl-R, C₁₈H₁₆O₆Br₂, blaßgelbe Nadeln, F. 216° (Zers.). — 3.3'-Dibrom-5.5'-di-n-propyl-R, C₂₀H₂₀O₆Br₂, blaßgelbe Nadeln, F. 191°. — 3.3'-Dibrom-5.5'-di-n-butyl-R, C₂₂H₂₄O₆Br₂, Nadeln, F. 184°. — 3.3'-Dibrom-5.5'-di-n-hexyl-R, C₂₆H₃₂O₆Br₂, fast farblose Nadeln, F. 149°. — 3.3'-Di-n-decyl-R, C₃₄H₄₈O₆Br₂, Nadeln, F. 131°. (Chem. Ber. 81. 235—39. Mai 1948.) OFFE. 2380

Ernst Schraufstätter, Über Benzile. 3. Mitt. Eine neue Synthese von Resorcil. (2. vgl. vorst. Ref.) Die von MICHAEL (J. prakt. Chem. [2] 35. 510, 1887) aus Resorcin (I) u. Oxalsäurediäthylester (II) in Ggw. von NaOC₂H₅ in absol. A. erhaltene Verb. von F. 256° (Zers.), C₁₃H₁₀O₆ u. die von TINGLE u. BYRNE (J. Amer. Chem. Soc. 25. [1903.] 496) unter ähnlichen Bedingungen gewonnene Verb. vom F. 258° (Zers.) wurden durch Vgl.



mit dem nach der Dicyansynth. (vgl. I. Mitt.) dargestellten Resorcil (III) als mit diesem ident. erkannt. In umfangreicher Literaturübersicht wird zusammengestellt, wo Dicarbonsäuren u. bes. Oxalsäure u. -ester zur Darst. von Diketonen geeignet haben. Der Reaktionsverlauf wird entsprechend nebenstehenden Formeln angenommen.



Versuche: Resorcil (III), C₁₃H₁₀O₆, aus 22 g I u. 14,6 g II in 100 ccm PAe. mit 4,6 g Na u. 50 ccm absol. A. (in 2 Std. zusetztropft), nach 4 Tagen mit W. u. H₂SO₄ zers., blaßgelbstichige Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 262° (Zers.); Ausbeute 4,5 g; die Ausbeute ist von der Wasserfreiheit der Reagenzien abhängig. III ist nach Lösungsvermögen, der tiefgelben Lösungsfarbe in verd. Lauge, dem polarograph. Verh. u. der Bldg. des III-Tetramethyläthers mit III anderer Darst. identisch. (Chem. Ber. 81. 240—42. Mai 1948.) OFFE. 2380

F. Winternitz und M. Mousseron, Synthese einiger antibiotischer Substanzen. 1. Mitt. Die durch DOMAGK u. KUHN gemachten Feststellungen, daß außer den Sulfonamiden auch Benzilverb. u. quaternäre Ammoniumverb. antibiot. wirken, wurden von Vff. aufgegriffen u. zu weiteren Unters. herangezogen. Über die biol. Eigg. der hergestellten u. nachst. beschriebenen Verb. werden keine Angaben gemacht.

Versuche: 5.5'-Dibrom-2.2'.3.3'-tetraoxybenzil, C₁₄H₈O₆Br₂, F. 221—222°, aus 50 g 3-Methoxy-2-oxybenzaldehyd, 50 g Methylsulfat u. 27 g KOH in 100 cm³ W. wird 2.3-Dimethoxybenzaldehyd (I) hergestellt. 30 g I, in 75 cm³ A. gelöst u. mit 6 g KCN in 26 cm³ W. 6 Std. unter Rückfluß erhitzt, ergeben mit 60% (Ausbeute) o.o'-Veratrolin, F. 98°, welches bei Oxydation mit FEHLING-Lsg. in wss.-alkoh. Lsg. o.o'-Veratril, F. 148 bis 149°, liefert. Durch Demethoxylierung mit AlCl₃ in Nitrobenzol wird daraus 2.2'.3.3'-Tetraoxybenzil, F. (aus Eisessig) 164—166°; 45%, u. daraus durch Bromierung in Eisessig das Dibromderivat, 100%, erhalten. — 5.5'-Dibrom-3.3'.4.4'-tetraoxybenzil (II),

$C_{11}H_8O_6Br_2$; F. 264–268°, aus 15,2 g Vanillin in Eisessig u. 16,4 g Br_2 wird 5-Bromvanillin, F. 164°, dargestellt; Methoxylierung mit Methylsulfat gibt 5-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd, F. 65–66°, 90%, der mit KCN 5,5'-Dibromveratrolin u. nach dessen Oxydation 5,5'-Dibrom-3,3',4,4'-tetramethoxybenzil, F. 208–210°, gelbe Kristalle (A.), liefert. Demethoxylierung ergibt II, leicht gefärbtes Pulver. II wird auch aus 3,4-Dimethoxybenzaldehyd über Veratrolin, Veratril, F. 223°, durch Demethoxylierung des letzteren u. Bromierung erhalten. Die Darst. aus Piperonal führt zu sehr geringen Ausbeuten. — 1,2-Bis-[m-brom-p-oxybenzoyl]-äthan (III), $C_{16}H_{12}O_4Br_2$, F. 134–136°, aus 30 g Succinylchlorid in Pa.c., 30 g $AlCl_3$ u. 60 g Anisol wird 1,2-Dianisoyläthan, F. 154° erhalten; Demethoxylierung ergibt 1,2-Bis-[p-Oxybenzoyl]-äthan, F. 147° (Eisessig), dessen Bromierung III. — N.N'-Bis-[5-brom-2-oxyphenyl]-oxamid, $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$ (IV), F. 194 bis 196°, 5 g o-Aminophenol u. 5 g Äthyloxalat geben über offener Flamme nach 1 Std. N.N'-Bis-[2-oxyphenyl]-oxamid, F. 282°; dieses wird in Eisessig zu IV bromiert. Zur Identifizierung wird IV 4 Std. im Rohr mit konz. HCl auf 180° erhitzt. Das bromierte Aminophenolhydrochlorid wird isoliert u. mit $NaNO_2$ behandelt. Man erhält 4-Brom-brenzcatechin, F. 86–87°. — N.N'-Bis-[6-brom-3-oxyphenyl]-oxamid, $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$, F. 295°, aus 5 g m-Aminophenol u. 5 g Äthyloxalat im Rohr bei 170° u. Bromierung des erhaltenen N.N'-Bis-[3-oxyphenyl]-oxamids, F. 258°, in Eisessig. — N.N'-Bis-[5-brom-4-oxyphenyl]-oxamid, $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$, analog p-Aminophenol über N.N'-Bis-[4-oxyphenyl]-oxamid, welches, wie auch das Dibromderiv., über 280° schmilzt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1087–90. Nov./Dez. 1948. Montpellier, Fac. des Sciences, Inst. de Chimie.)

ROTTER. 2380

Walter M. Kutz, J. E. Nickels, J. J. McGovern und B. B. Corson, Katalytische Alkylierung von Indan und Tetralin durch Olefine, Alkohole und 1-äthyläther. Vff. untersuchen die Alkylierung von Indan (I) u. Tetralin (II) mit Äthylen (III), Propylen (IV), Cyclohexen (V), A., iso- C_3H_7OH (VI), tert. C_4H_9OH (VII) u. Ac. in Ggw. von $Al_2O_3-SiO_2$ -Katalysatoren, „fester Phosphorsäure“, $AlCl_3$, H_2SO_4 u. H_2F_2 . Das Verhältnis von 1 zu 5-Alkylindean bzw. von 5 zu 6-Alkylindean ist abhängig von der Art des Katalysators u. den Reaktionsbedingungen. Es wird bei den Monoalkylindeanen bestimmt, indem diese zum Benzoltricarbonsäuregemisch oxydiert werden, dessen UV-Absorptionsspektr. untersucht wird. Bei den Monoalkyltetralinen wird es bestimmt durch Unters. des durch S-Dehydrierung gewonnenen Monoalkylnaphthalin gemisches mittels des UV- u. Infrarotspektrums. Entgegen der Mitt. von ZUCKERWANIK u. TEREZTJEW (C. 1938. I. 578) isomerisieren sich 1-Äthyl-naphthalin u. 1-Isopropyl-naphthalin bei der einfachen Dest. nicht. I gibt in Ggw. von $Al_2O_3 + SiO_2$ u. $AlCl_3$ Kondensationsprodd., deren Natur nicht bestimmt wird. Eine Laboratoriumsapp. für kontinuierliche Druckalkylierungen von Gasflüssigkeitsgemischen wird beschrieben. Für spektroskop. Vergleiche werden die entsprechenden Benzoltricarbonsäuren u. Monoalkylnaphthaline auf anderen Wegen dargestellt.

Versuche: (Alle FF. korr.) Indan (I), Kp.₇₆₀ 177–178°, durch Hydrieren von Inden bei 100° u. 70 at in Ggw. von 10% Ni; D.₂₀ 0,965; n_D²⁰ 1,5378; 87% (Ausbeute); neben Oktahydroinden, Kp. 158–177°; 7%. — Tetralin (II), Kp.₇₆₀ 206,5–207,5°, durch Fraktionieren von käuflichem II; D.₂₀ 0,971; n_D²⁰ 1,5410; — Hemimellitsäure, F. 208 bis 209°, durch $KMnO_4$ -Oxydation von Naphthalsäure; 65%. Trimethylster, F. 98 bis 100°. — Trimellitsäure, durch $KMnO_4$ -Oxydation des über die Sulfonsäure gereinigten Pseudocumols; 57%; oder durch $KMnO_4$ -Oxydation von 1,2,3,4-Tetrahydro-6-carboxynaphthalin, das in 95%ig. Ausbeute durch Hypochloritoxydation aus 1,2,3,4-Tetrahydro-6-acetylnaphthalin dargestellt wird; 55%. — 1-[2'-Oxyäthyl]-naphthalin, Kp.₃ 154,5°, durch Rk. von Naphthyl-(1)-MgBr mit Äthylenoxyd; 83%. — 1-Vinylnaphthalin, beim Dehydratisieren der vorst. Verb. über KOH bei 165° u. 30 mm; 85%. — 1-Äthyl-naphthalin, Kp.₇₆₀ 258,3°, durch Hydrieren der vorst. Verb.; D.₂₀ 1,0076; n_D²⁰ 1,6052. — Äthyl-naphthalin gemisch, bei 3std. Erhitzen von 3 Mol Naphthalin (VIII) u. 1 Mol III im Autoklaven auf 250° in Ggw. von 10% Filtrol X-143. — 2-Vinylnaphthalin, F. 66°, aus dem durch Dehydrieren des vorst. Gemisches über Cr_2O_3-MgO bei 650° u. 100 mm erhaltenen Katalysat.; Kristalle aus CH_3OH . — 2-Äthyl-naphthalin, Kp.₇₆₀ 257,9°, durch Hydrieren der vorst. Verb.; D.₂₀ 0,9922; n_D²⁰ 1,5995. — 1-Isopropyl-naphthalin, Kp.₃ 106,5°, beim Dehydratisieren von Naphthyl-(1)-dimethylcarbinol mit HCl; D.₂₀ 1,006; n_D²⁰ 1,6085; 97%. — 1-Isopropyl-naphthalin, Kp.₇₆₀ 267,9°, durch Hydrieren der vorst. Verb.; D.₂₀ 0,9953; n_D²⁰ 1,5950. — 2-Isopropyl-naphthalin, F. 54,5–55,5°, Kp.₃ ca. 132°, durch Dehydratisieren von Naphthyl-(2)-dimethylcarbinol über KOH bei 165°; 71%. — 2-Isopropyl-naphthalin, Kp.₇₆₀ 268,2°, durch Hydrieren der vorst. Verb.; D.₂₀ 0,9762; n_D²⁰ 1,5861. — Der Vers., 1-tert.-Butyl-naphthalin aus tert.-Butyl-MgCl u. Tetralon-(1) (IX) u. nachfolgendes Dehydratisieren u. Dehydrieren darzustellen, mißlingt. — Aus Naphthyl-(1)-MgBr u. tert. C_4H_9Cl (X) entsteht eine Fl., Kp.₇₆₀ 265–271°; D.₂₀ 1,120;

n_D^{20} 1,6113; 5%. — *2-tert.-Butylnaphthalin*, Kp. 131–131,5°, aus X, VIII u. $AlCl_3$, $D.^{20}$ 0,9684; n_D^{20} 1,5786; 51%. — *1-Phenylnaphthalin*, Kp._{11,5} 184–185°, durch Rk. von IX mit C_6H_5MgBr u. nachfolgendem Dehydratisieren u. Dehydrieren; $D.^{20}$ 1,096; n_D^{20} 1,6664. — *1-Cyclohexylnaphthalin*, Kp.₅₀ 220–245°, bei 3std. Erhitzen von 3 Mol VIII u. 1 Mol V im Autoklaven in Ggw. von 10% Filtrol X–143 bei 210°; 60%. — *2-Phenylnaphthalin*, F. 101,5–102°, Kp.₅₀ 239–242°, durch 16std. Dehydrieren der vorst. Verb. mit S bei 200–210°; Kristalle aus Alkohol. — I wird mit III, IV u. VI in Ggw. eines 25%ig. Al_2O_3 –75%– SiO_2 -Katalysators unter Druck alkyliert; z. B. entsteht beim 16std. Überleiten von 25,4 Mol I u. 4 Mol III bei 250° u. 300° *Monoäthylindan*, (75%), neben einem höhersd. Prod. von unbestimmter Struktur. — II wird mit III, A., Ae., IV, V, VI u. VII bei 200–300° unter Druck in Ggw. eines 1%ig. Al_2O_3 –99%– SiO_2 -Katalysators alkyliert; z. B. entsteht beim 24std. Überleiten von 37,8 Mol II u. 6,65 Mol III bei 300° *Monoäthyltetralin* (60%), neben einem höhersd. Prod.; aus II u. III bei 300° in Ggw. von „fester Phosphorsäure“ entstehen nur 30% *Monoalkylat*. II wird durch III leichter als durch A. u. Ae. alkyliert. Bei 250° erweisen sich IV, V u. VI aktiver als III bei 300°; bei 250° ist IV aktiver als VI. — Ebenfalls ein höhersd. Nebenprod. entsteht neben dem *Monoalkylat* aus I oder II u. IV (4 : 1) in Ggw. von 95%ig. H_2SO_4 bei 5°, $AlCl_3$ bei 15° u. H_2F_2 bei 25°. — Die *Monoalkylate* bestehen aus folgenden Verbb.: *4-Äthylindan* (26%) u. *5-Äthylindan* (74%) in Ggw. von 75% Al_2O_3 –25% SiO_2 bei 300°; *4-Isopropylindan* (33%) u. *5-Isopropylindan* (67%) unter gleichen Bedingungen; *5-Äthyltetralin* (72%) u. *6-Äthyltetralin* (28%) in Ggw. von 1% Al_2O_3 –99% SiO_2 bei 300°; *5-Isopropyltetralin* (XI) (6%) u. *6-Isopropyltetralin* (XII) (94%), in Ggw. des gleichen Katalysators bei 250°; XI (1%) u. XII (99%) in Ggw. von $AlCl_3$ bei 20°; XI (45%) u. XII (55%) in Ggw. von 95%ig. H_2SO_4 bei 10°; *5-tert.-Butyltetralin* (6%) u. *6-tert.-Butyltetralin* (94%), in Ggw. von 1% Al_2O_3 –99% SiO_2 bei 300°; *5-Cyclohexyltetralin* (53%) u. *6-Cyclohexyltetralin* (47%) in Ggw. des gleichen Katalysators bei 250°. — Das Gemisch der Monoalkylindane wird in W. 6 Std. bei 70° unter Versetzen mit kleinen Mengen $KMnO_4$ gerührt, konz., mit H_2SO_4 stark angesäuert, mit Methyläthylketon extrahiert, der Rückstand gekocht, verd., titriert u. durch UV-Spektroskopie analysiert. — Das Gemisch der Monoalkyltetraline wird 6 Std. mit der theoret. Menge S auf 200–220° erhitzt, im Vakuum dest., mit alkoh. Pikrinsäure behandelt, aus A. umkrist., mit heißem wss. NH_3 zers., mit Ae. extrahiert u. destilliert. Die Isomerenzus. der Äthyl-, Isopropyl- u. tert. Butylnaphthaline wird durch Infrarot-, die der Phenylnaphthaline durch UV-Spektroskopie bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4026–31. Dez. 1948. Pittsburgh, Pa.; Koppers Comp. Inc.; Multiple Fellowship on Tor Synth.; Mellon Inst.)

REISNER. 2600

Lewis J. Sargent und Lyndon Small, *Vom 2-Acetylfluoren abgeleitete Aminocarbinole*. Zur Prüfung auf ihre Wrkg. gegen Plasmodien (*P. gallinaceum*) wurde eine Anzahl von *Aminocarbinolen* des 2-Acetylfluorens u. dieses selbst auf 2 verschied. Wegen hergestellt. Es wurde keine Einw. festgestellt.

Versuche: *2- ω -Bromacetylfluoren* (I), $C_{15}H_{11}OBr$, F. 147–149°; a) durch langsames Zutropfen von Br_2 zu einer Lsg. von 2-Acetylfluoren in Chlf. mit wenigen Tropfen eines Gemisches aus Eisessig u. HBr bei 0°; ein gelber, krist., in Chlf. unlösl. Nd. wird abfiltriert (Perbromid?); das im Vakuum konz. Filtrat gibt beim Kühlen ein durch kernbromierte Verbb. verunreinigtes Kristallisat, das mit Aceton + Norit gereinigt wird; das Perbromid löst sich unter HBr-Entw. in heißem Chlf. u. liefert, analog behandelt, ebenfalls I; Gesamtausbeute 42%; dünne Prismen aus Aceton; b) zu einem Gemisch von Fluoren in CS_2 u. $AlCl_3$ wird bei -4° langsam Bromacetylbromid gegeben; nach $5\frac{1}{2}$ std. Stehen bei 0–5° Zers. mit Eis + 2nHCl, Reinigung mit Ae., Kühlen über Nacht; Kristalle aus Aceton + Norit; 50%. — *2-[2'-Diäthylamino-1'-oxoäthyl]-fluorenyldichlorid*; ein Gemisch von I mit Diäthylamin in Ae. 12 Std. geschüttelt, Diäthylaminhydrobromid abfiltriert, gereinigtes äther. Filtrat zunächst mit $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge alkoh. 6nHCl behandelt, gempft u. nach 10 Min. der Rest zugeben; nach 12std. Kühlen scheidet sich ein mikrokrist. Pulver ab, krist. aus Aceton + A. (9 : 1) nach Ätherzusatz. — *2-[2'-Diäthylamino-1'-oxyäthyl]-fluorenyldichlorid*, $C_{19}H_{21}ONCl_2$, F. 172–174°; durch 8,5std. Red. vorst. Verb. in Methanol in Ggw. von PtO_2 ; sirupöser Rückstand mit wenig Aceton 36 Std. gekühlt; Rosetten aus Nadeln aus einem Gemisch von absol. A. u. Ae.; 65%. — *2-[2'-Tetrahydrochinolino-1'-oxoäthyl]-fluoren*, $C_{24}H_{21}ON$, F. 167–169°; aus I u. Tetrahydrochinolin, 10 Min. auf 95–100° (Ölbad) erhitzt; gelbbrauner Kuchen, mit W. gereinigt, krist. aus Aceton + Norit in blaßgelben Plättchen; unter vorst. Bedingungen nicht zum Carbinol reduzierbar. — *2-[2'-Di-n-propylamino-1'-oxyäthyl]-fluorenyldichlorid*, $C_{21}H_{28}ONCl_2$, F. 175–177°; ein Gemisch aus I in Chlf. mit 2 Mol. Di-n-propylamin wird nach Stehen über Nacht bei 20° im Vakuum zum Sirup konz., mit Ae. verrieben, ungelöstes Aminhydrobromid (92%) abgetrennt, Filtrat nach MEERWEIN mit 3n Lsg. von Al-Isopropylat red. zum sirupösen Aminoalkohol, der in absol. A. mit 20%ig.

alkoh. HCl in das Hydrochlorid übergeführt wird; Zusatz von Ae. fällt langsam ein schwachbraunes, mikrokrist. Pulver; nach 3maliger Kristallisation aus Aceton mit Norit kleine Prismen. — Analog wurden hergestellt: 2-[2'-Piperidino-1'-oxyäthyl]-fluorenydrochlorid, C₂₆H₂₄ONCl, F. 256—257° (Zers.), Plättchen. — 2-[2'-Morpholino-1'-oxyäthyl]-fluorenydrochlorid, C₁₉H₂₂O₂NCl, F. 246—247° (Zers.), lange Plättchen aus absol. A. + Äther. — 2-[2'-Tetrahydroisochinolino-1'-oxyäthyl]-fluorenydrochlorid, C₂₄H₂₁ONCl, F. 248—249 (Zers.), Plättchen aus Methanol + Äther. — 2-[2'-trans-Dekahydroisochinolino-1'-oxoäthyl]-fluoren, C₂₄H₂₇ON, F. 104—106°, Krusten aus Methanol. — 2-[2'-trans-Dekahydroisochinolino-1'-oxyäthyl]-fluorenydrochlorid, C₂₃H₃₀ONCl, F. 263—264° (Zers.), Nadeln aus absol. A. + Äther. (J. org. Chemistry 13. 608—12. Juli 1948. Bethesda. Md. Nat. Inst. of Health, Federal Security Agency.) SCHULENBURG. 2750

Ju. K. Jurjew und I. P. Gragerow, *Synthese von β-Alkylfuranidinen*. 2. Mitt. (1. vgl. (C. 1948. E. 904.) Die Synth. von β-Alkylfuranidinen ließ sich durch Einw. von Li auf β-Bromfuranidin (I) in Ae. u. Umsetzung der sich gegebenenfalls bildenden β-Lithiumverb. mit Alkylbromid nicht verwirklichen. Die Rk. von I mit Li verläuft fast völlig unter Ringöffnung u. Bldg. des Li-Alkoholats von Buten-(1)-ol-(4) (Allylcarbinol). Offenbar existiert ein Gleichgewicht zwischen β-Lithiumfuranidin u. dem Li-Alkoholat, das stark auf der Seite des letzteren liegt. Dagegen ließen sich β-Athyl-, β-Propyl-, u. β-Butylfuranidin aus I u. den Li-Alkylen in durchweg 20%ig. Ausbeute gewinnen. Als Nebenprodd. bildeten sich Furanidin u. das Dimerisierungsprod. des angewendeten Alkyls, was auf die in geringem Ausmaß eintretende Bldg. der β-Lithiumverb. hinweist. Im Falle des Propyl-Li wurde das entstandene n-Hexan, Furanidin in allen Fällen, nachgewiesen. β-Methylfuranidin ließ sich auf diesem Wege nicht herstellen. Zu seiner Gewinnung diente die Dehydratation von 2-Methylbutandiol-(1.4) nach HARRIES (Liebigs Ann. Chem. 383. [1911.] 170) (63% Ausbeute). Die Vermutung von DEMJANOW (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik.-chem. Ges.] 45. [1913.] 169), daß hierbei nicht β-Methylfuranidin, sondern unter Ringweiterung Tetrahydropyran entsteht, bestätigte sich nicht, denn das Dehydratationsprod. ließ sich in β-Methylpyrrolidin u. β-Methylthiophan überführen.

Versuche: Rk. von I mit Li-Alkylen. Aus 2,4 Grammatomen Li u. 1 Gramm. Alkylbromid wurde durch mehrstd. Einw. in äther. Lsg. das Li-Alkyl hergestellt u. nach Filtrieren in einem aliquoten Teil der Geh. durch Titrieren mit HCl festgestellt. Dann wurde I (mol. Verhältnis zum Li-Alkyl 1 : 2, bei Li-Äthyl 1 : 3) langsam hinzugegeben, 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, mit W. zers. u. fraktioniert. — β-Athylfuranidin, C₈H₁₀O, Kp.₇₁₅ 115,5—116,5°; D.₂₀ 0,8601; n_D²⁰ 1,4204; Mol.-Refr. ([MR]_D) 29,42. — β-Propylfuranidin, C₉H₁₂O, Kp.₇₁₅ 141,1—141,8°; D.₂₀ 0,8555; n_D²⁰ 1,4222; [MR]_D 33,91. — β-Butylfuranidin, C₈H₁₆O, Kp.₇₁₅ 167,1—167,8°; D.₂₀ 0,8612; n_D²⁰ 1,4323; [MR]_D 38,61. — β-Methylfuranidin, C₈H₁₀O, Kp.₇₅₀ 86—86,5°; D.₂₀ 0,8659; n_D²⁰ 1,4111; [MR]_D 24,71. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1811—15. Okt. 1948.) R. КНОВЛОС. 3061

W. D. Jassnopolski, *Zur Oxydation von Tetraphenylbutindiol mit Chromsäureanhydrid*. Das von ТИХОМОЛОВ u. ДРУШИН (Химический Журнал. Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem.] 7 (69). [1937.] 869) durch Oxydation von symm. Tetraphenylbutindiol (I) erhaltene 2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-dioxotetrahydrofuran (II) wurde durch Grignardierung mit C₂H₅MgBr in 2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-dioxy-3.4-diäthyltetrahydrofuran (III) übergeführt. Hieraus entstand durch Dehydratation 2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-diäthylidentetrahydrofuran.

Versuche: 2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-dioxy-3.4-diäthyltetrahydrofuran (III), C₃₂H₃₂O₃, F. 91—93°. Zu der Lsg. von 4 g I in 10 g Eisessig wurde unter Rühren tropfenweise die Lsg. von 2,053 g CrO₃ in 10 g 96%ig. Essigsäure hinzugefügt; das mit PAe. extrahierte II (rotes Öl; Ausbeute 67%) wurde in PAe.-Lsg. zum GRIGNARD-Reagenz aus 5 g C₂H₅Br u. 1 g Mg hinzugetropft; man zers. mit W. u. extrahiert mit Ae.; aus A. citronengelbe Tafeln; 46% (Ausbeute). — 2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-diäthylidentetrahydrofuran, C₃₂H₂₈O, F. 45—46°; durch 2std. Erhitzen von III mit 4%ig. H₂SO₄ auf dem Wasserbad; aus A. hellgelbe Tafeln; 0,25 g aus 0,5 g III. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18(80). 1789—90. Okt. 1948.) R. КНОВЛОС. 3061

Ju. Ss. Salkind und N. N. Meltewa, *Über die Wirkung von Brom und Chlor auf ein Glykol der Diacetylenreihe*. Es wird die Rk. von 2.7-Dimethyloctadiin-(3.5)-diol-(2.7) (I) mit Br₂ u. Cl₂ untersucht. Bei Zugabe einer Lsg. von 1 Mol Br₂ in Ae. oder Chlf. bei — 5 bis — 2° zu einer Suspension von 1 Mol I in Chlf. wurden, wie auch bei Verw. von 2 Moll. Br₂, keine einheitlichen Prodd. erhalten. Mit 4 Mol Br₂ verblieb nach Abdampfen des Chlf. ein gelbes Öl, aus dem sich 3.4-Dibrom-2.2-dimethyl-5-keto-2.5-dihydrofuran (II), C₆H₆O₂Br₂, F. 129—129,5°, u. durch Behandlung mit Ligroin eine Verb. C₁₀H₁₁OBr₇, F. 168 bis 169°, vermutlich 2.3.4.1'.2'.3'-Heptabrom-5.5-dimethyl-2-isobutylidihydrofuran (III) isolieren ließ. III lieferte bei Oxydation mit Cr₂O₃ in Essigsäure II. Daneben wurden aus dem Bromierungsprod. in sehr geringer Menge Verb. mit den FF. 76—78°, 101—103°

u. 137—138° isoliert, die nicht weiter untersucht werden konnten. II u. III wurden in besserer Ausbeute bei Einw. von Br₂-Dampf auf I erhalten. Bei Einw. von 1 oder 2 Moll. Cl₂ in Chlf. auf I wurden keine einheitlichen Prodd. erhalten. Bei Einw. von 4 Moll. Cl₂ entsprach das erhaltene Prod. einem Gemisch aus Tetra- u. Hexachlorid. Beim Durchleiten von Cl₂ im Überschuß durch eine Suspension von I in Chlf. wurde ein gelbes Öl erhalten, aus dem 3,4-Dichlor-2,2-dimethyl-5-keto-2,5-dihydrofuran (IV), C₈H₆O₂Cl₂, F. 81°, isoliert wurde. Bei der Dest. des Chlorierungsprod. trat Zers., teilweise unter Bldg. von *symm.* Dichloraceton (V), F. 42—43°, ein. Nach Oxidation des Chlorierungsprod. mit KMnO₄ wurden IV, V u. Ameisensäure erhalten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80), 990—1000. Mai 1948. Leningrad, Technolog. Lensowjet-Inst., Labor. für organ. Chem.)

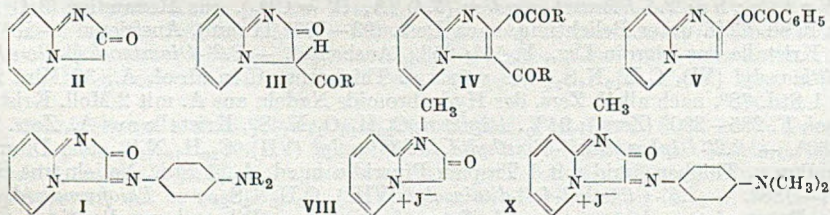
HANN S SCHMIDT. 3061

A. Ss. Broun und M. G. Woronkow, *Eine neue Methode zur Synthese von Phenylthiophenen und ihrer Homologen*. (Vgl. auch Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. [1947.] 1162.) α -Methyl- β -äthylstyrol reagiert beim Erhitzen mit S unter Ringschluß zu β -Phenyl- α' -thiotolen. Analog verhalten sich andere α,β -Dialkylstyrole. Je länger die Alkylreste sind, desto geringer sind die Ausbeuten an Thiophenderivaten. Mit kernmethoxylierten Styrolderivv. entstehen die entsprechenden β -Methoxyphenylthiophene, im Kern hydroxylierte Styrolderivv. reagieren dagegen nicht. Die Annahme, daß sich als Zwischenprodd. 2-Phenylbutadienderivv. bilden, wurde dadurch gestützt, daß bei der Rk. von 2-Methyl-3-phenylbutadien mit S β -Phenyl- β' -methylthiophen erhalten wurde. 1-Phenylbuten-(1), -(2) u. -(3) reagieren alle unter Bldg. von α -Phenylthiophen, das auch bei der Rk. mit 1-Phenylbutadien erhalten wird. Auch gesätt. Phenylalkane liefern bei der Rk., wenn auch mit geringer Ausbeute, Thiophenderivate.

Versuche: β -Phenyl- α' -thiotolen, C₁₁H₁₀S, F. 73,5—73,7°, Kp.₇₅₀ 272—274°; aus 0,25 g-Mol α -Methyl- β -äthylstyrol u. 0,75 g-Atom S durch Erhitzen auf 210° bis zur Beendigung der H₂S-Entw. (ca. 10 Std.); aus verd. A. silberglänzende Blättchen; 26,2% (Ausbeute). Hg-Acetat-Verb., F. 113,3—113,5°. — Analog wurden dargestellt: β -Phenyl- α -thiotolen, C₁₁H₁₀S, F. —0,5 bis +0,2°, Kp.₇₆₀ 258,8—260°; aus α -Äthyl- β -methylstyrol u. S; D₂₀⁴ 1,1096; n_D²⁰ 1,5971; Mol.-Ref. ([MR]_D) 53,51; 15%. Hg-Acetat-Verb., F. 126,5 bis 129°. — α -Phenylthiophen (I), C₁₀H₈S, F. 34—34,5°, Kp.₇₆₀ 256,1°; aus 1-Phenylbuten-(1) u. S neben 1-Phenylbutan (Sulfonamid, F. 94—95°); D₂₀³⁵ 1,1215; n_D³⁵ 1,6320; 35%. Hg-Verb. F. 235—236° (Zers.). I wird auch bei Rk. von 1-Phenylbuten-(2) oder -(3), 1-Phenylbutadien oder 1-Phenylbutan (35std. Erhitzen bei letzterem) mit S erhalten. — α -Phenyl- β' -thiotolen, C₁₁H₁₀S, F. 17,2°, Kp.₇₆₄ 278,6°; aus 2-Methyl-4-phenylbutan; D₂₀⁴ 1,1069; n_D²⁰ 1,6320; [MR]_D 56,61; 12%. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1293—96. 1/3. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Chem. Fakultät.)

V. WILPERT. 3071

C. F. H. Allen und J. A. Vanallan, *Einige Azomethine aus der 3a-Azaindol-2-on-Reihe*. 3a-Azaindol-2-on (II), dessen Mono- u. Diacetylderiv. (III, IV, R = CH₃), das O-(V) u. das C-Benzoylderiv. (III, R = C₆H₅) sowie die Distearoyl-Verb. (IV, R = C₁₇H₃₅) u. das 3,3-Dibrom-3a-azaindol-2-on geben bei der Umsetzung mit Nitrosaminen alle den gleichen

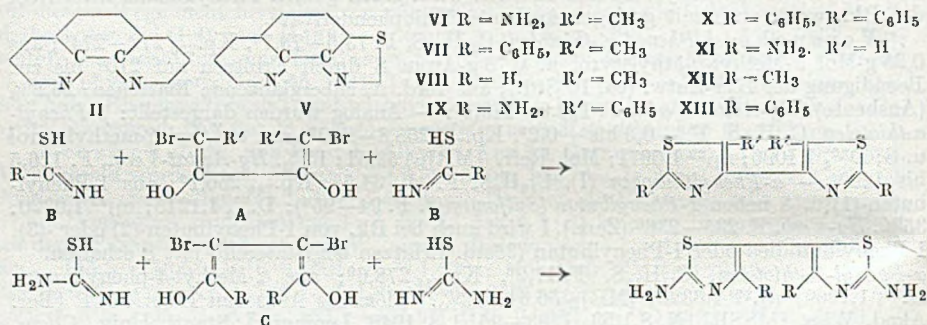


Farbstoff I. Die einzige Möglichkeit zur Variation von Azaindolkupplern besteht mithin in der Einführung von Substituenten, z. B. Methylgruppen in den 6-Ring oder Angliederung von Benzolringen. II gibt ein Jodmethylat VIII u. Perchlorat. Wird VIII mit Nitrosodimethylanilin behandelt, so bildet sich ein blauer Farbstoff, der mit einem Farbstoff aus I (R = CH₃) u. Jodmethyl ident. ist.

Versuche: Nachstehende 2-Acetoacetamido- α -methylpyridine wurden nach der früher gegebenen Vorschrift (vgl. C. 1945. II. 803) dargestellt: 4-Methyl, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 118—119°, 5-Methyl, F. 135° u. 6-Methylpyridin, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 98°. — Diacetyl-3a-azaindol-2-on, F. 198°, aus 3a-Azaindol-2-on-hydrochlorid u. Acetanhydrid durch Kochen unter Rückfluß. — Distearoyl-3a-azaindol-2-on, C₄₃H₇₄O₈N₂, durch Erhitzen von 11 g Stearinsäureanhydrid u. 1,4 g 3a-Azaindol-2-on-hydrochlorid während 30 Min. auf 120° u. anschließend 10 Min. auf 200°. Kristalle aus Xylol. Die Synth. des Farbstoffs I erfolgt aus allen substituierten Azaindolen auf die gleiche Weise aus äquivalenten Mengen

Indolon, Nitrosamin u. Pottasche in Alkohol. — *3a-Azaindol-2-on-jodmethylat* (VIII), aus 8 g Azaindolonhydrochlorid u. 4,3 g Na-Acetat in 40 cm³ sd. absol. A., Behandeln mit Norit u. Filtrieren. Dem roten Filtrat werden 40 cm³ Jodmethyl zugefügt u. das Gemisch über Nacht sich selbst überlassen. Aus A. umkrist. zeigt das Prod. F. 168—170°, ist aber noch nicht rein. Es wird deshalb in das *3a-Azaindol-2-on-methylperchlorat*, C₈H₉O₅N₂Cl, F. 174—175°, übergeführt. — *Farbstoff X*, C₁₆H₁₇ON₄J, entsteht durch 3std. Erwärmen von 2,7 g VIII, 1,4 g Nitrosodimethylanilin u. 40cm³ absol. A., F. 236—237°. *Perchlorat*, C₁₆H₁₇O₅N₄Cl, F. 230°. (J. org. Chemistry 13. 599—602. Juli 1948. Rochester, Kodak Forschungsab.) GÖTZE. 3122

H. Erlenmeyer und K. Menzi, *Stereochemische Untersuchungen bei Dithiazolylen*. 2.2'-Dipyridyl (I) u. Phenanthrolin (II) geben charakterist. Fe⁺⁺-Komplexe. 2.2'- u. 4.4'-Dithiazolyl (III bzw. IV) sowie Chinthiazol (V), die dieselbe N—C—C—N-Gruppe enthalten, geben keine vergleichbaren Komplexe. Die Winkelung zwischen den 4 Atomen, die gegebenenfalls mit der Komplexbildungsfähigkeit in Zusammenhang steht, ist abhängig von weiterer Substitution im Mol., wie es auch bei atropisomeren Verbb., z. B. Derivv. des 2-Nitro-6-carboxy-2'-methoxydiphenyls u. der Benzidin-2.2'-disulfonsäure angenommen wird. Zur Unters., ob durch Substitution von Dithiazolylen eine Beeinflussung der Winkelung der N—C—C—N-Gruppe eintritt, wurde eine Reihe von III- bzw. IV-Derivv. dargestellt. Bei Winkelungsbeeinflussung sollte Spaltbarkeit in Antipoden zu beobachten sein. Mit d-Camphersulfonsäure, 2.2'-Dioxy-3.3'-dicarboxy-1.1'-dinaphthyl u. mit d-Mandelsäure konnten keine Anzeichen einer Spaltung der neuen Verbb.



gefunden werden. — Die Synthesen der 4.4'-Dithiazolylderivv. gelangen aus α,β -Dibrom- β,γ -diketonen (A) u. Thioamiden (B); diejenigen der 5.5'-Dithiazolylverbb. aus Thioharnstoff (D) u. 1.2-Dibrom-1.2-diacetyläthanen (C). Das *Dibromacetylaceton* (XIV) konnte nicht durch Bromierung von Acetylaceton dargestellt werden, wohl aber durch Bromanlagerung an Diacetyläthylen (XV).

Versuche: *2.5-Dibromhexandion-(3.4)* (A, R' = CH₃), aus Hexandion-(3.4) mit Brom in sd. Chlf. unter Belichtung, nach Dest. (93—107°/11 mm), Ausfrieren (—15°) u. Dest. Kristalle aus Ligroin Lsg., F. 56°; 65% (Ausbeute). — *2.2'-Diamino-5.5'-dimethyl-4.4'-dithiazolyl* (VI), C₈H₁₀N₄S₂, aus vorst. u. Thioharnstoff in absol. A., 30 Min. 20°, dann 1 Std. 78°, nach alkal. Zers. des Hydrobromids Nadeln aus A. mit 2 Moll. Kristallalkohol, F. 285—290° (Zers.); 94%. *Dipikrat*, C₂₀H₁₆O₄N₁₀S₂, Kristalle aus A., Zers. 240 bis 250°. — *2.2'-Diphenyl-5.5'-dimethyl-4.4'-dithiazolyl* (VII), C₂₀H₁₆N₄S₂, aus Dibromhexandion u. Thiobenzamid mit 1 Tropfen Piperidin in sd. A., 1 Std., Nadeln aus Bzl., F. 187—188°. — *5.5'-Dimethyl-4.4'-dithiazolyl* (VIII), C₈H₈N₂S₂, aus *Thioformamid*, für dessen Darst. eine verbesserte Vorschrift gegeben wird, u. Dibromhexandion in Ae.—A. 1 Std. Rückfluß, Prismen aus PAe., F. 58—59°; 48%. — *2.2'-Diamino-5.5'-diphenyl-4.4'-dithiazolyl* (IX), C₁₈H₁₄N₄S₂, aus 1.4-Dibrom-1.4-diphenylbutandion-(2.3) (A, R' = C₆H₅) u. Thioharnstoff in sd. absol. A., 1 Std., Blättchen aus Methanol, F. 254—256°; 91%; lichtempfindlich. *Pikrat*, C₂₄H₁₇O₇N₇S₂, Kristalle aus A., F. > 360°. — *2.2'.5.5'-Tetra-phenyl-4.4'-dithiazolyl* (X), C₃₀H₂₀N₂S₂, aus Dibromdiphenylbutandion u. Thiobenzamid bei 80—100°, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 173°; 76%. — *2.2'-Diamino-4.4'-dithiazolyl* (XI), C₆H₆N₄S₂, aus symm. Dibromdiacetyl u. Thioharnstoff in sd. absol. A., 1 Std., braune Nadeln aus 50%ig. A., Zers. ca. 240°, Ausbeute als Hydrobromid 97%. — *3.4-Dibromhexandion-(2.5)* (XIV), C₈H₈O₂Br₂, aus Diacetyläthylen (XV), mit Brom in Chlf. unter Belichtung, Kristalle aus Methanol, F. 82—83°; 93%. — *2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-5.5'-dithiazolyl* (XII), C₈H₁₀N₄S₂, aus Vorst. mit Thioharnstoff in absol. A., 10 Std., 20°, Nadeln aus 75%ig. A., F. 275—276°; 72%. — *2.2'-Diamino-4.4'-diphenyl-5.5'-dithiazolyl* (XIII), C₁₈H₁₄N₄S₂, aus dem durch Bromierung von *trans-Dibenzoyläthylen* in Chlf.

hergestellten *1,4-Diphenyl-2,3-dibrombutandion-(1,4)* (C, R = C₆H₅) mit Thioharnstoff durch Röhren bei 110–150°, Nadeln aus Dioxan, F. 221–222°; 47,5%. *Dipikrat*, C₃₀H₂₀O₁₄N₁₀S₂, in Essigester dargestellt, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 252–260°, Zers. 265°. — Vers. der Spaltung in opt. aktive Komponenten führten zu den folgenden Salzen: *IX-d-Camphersulfonat*, C₃₈H₁₆O₈N₄S₄, F. 142–145°; [α]_D^{21,5} + 19 bis + 21,4° in 80%ig. Alkohol. — *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-3,3'-dicarbonsäures IX*, gelbe Nadeln aus Methanol, [α]_D²² + 89,2 ± 3° in Methanol. — *d-Mandelsäures IX*, C₃₄H₃₀O₆N₄S₂; Kristalle aus Chlf. oder Bzl., [α]_D²² + 95,9 ± 1° in Methanol. — *XIII-d-Camphersulfonat*, C₃₈H₁₆O₈N₄S₄, F. 252–260°, Zers. 265°, [α]_D^{21,5} + 21,1° (in absol. A.). — *d-Mandelsäures XIII*, F. > 300°. — *VI-d-Camphersulfonat*, C₃₈H₁₆O₈N₄S₄; Kristalle aus A.–Dioxan (1:5), [α]_D^{21,5} + 33,4 ± 1° (in Alkohol). (Helv. chim. Acta 31. 2065–75. 1/12. 1948. Basel, Univ., Anstalt f. anorg. Chemie.) OFFE. 3142

J. L. Riebsomer, *2-Phenyl-1,2,3-triazol und Derivate. 2-Phenyl-1,2,3-triazol (I)* wird durch Behandlung von Glyoxalosazon (II) mit CuSO₄ · 5 H₂O bei 75–80° in ca. 60%ig. Ausbeute erhalten. Bei der Nitrierung entstehen 2 *Mono-nitroderiv.*, von denen das eine, F. 183–184°, als die *p-Nitroverb.* (III) $\begin{matrix} \text{HC}=\text{N} \\ | \\ \text{HC}=\text{N} \end{matrix} \rangle \text{NC}_6\text{H}_5$ $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{I} \end{matrix}$ das andere als die *o-Nitroverb.* (IV), F. 126–127°, angesehen wird. Glyoxal-p-nitrophenylosazon konnte nicht in 2-[4'-Nitrophenyl]-1,2,3-triazol übergeführt werden. Auch mit Glucose-p-nitrophenylosazon gelang kein Ringschluß. — Red. von III mit Sn u. HCl führt zu 2-[4'-Aminophenyl]-1,2,3-triazol (V), das sich mit mäßiger Ausbeute diazotieren läßt. Das Diazoniumsalz kuppelt mit β-Naphthol zu α-[1,2,3-Triazolyl-(2)-benzolo-(4')]-β-naphthol (VII). Es bildet nach der BARTschen Rk. 2-[4'-Arsonophenyl]-1,2,3-triazol (VI), kann aber durch Erwärmen nicht in 2-[4'-Oxyphenyl]-1,2,3-triazol umgewandelt werden. Aus III mit p-Acetylamino-benzolsulfonsäurechlorid das *Acetylderiv.* (VIII) von 2-[p-Sulfanilamido]-phenyl-1,2,3-triazol (IX), aus dem durch Hydrolyse der Acetylrest abgespalten werden kann. — Aus I u. ClSO₃H ein Prod., das als *p-[1,2,3-Triazolyl-(2)]-benzolsulfonsäurechlorid (X)* aufgefaßt wird u. mit NH₃ bzw. Anilin Amide bildet. — Es gelang nicht, aus I mit Acetylchlorid u. AlCl₃ 2-[4'-Acetylphenyl]-1,2,3-triazol herzustellen. —

Versuche: Aus 0,8 Mol. Phenylhydrazinhydrochlorid u. 0,4 Mol. Glyoxal in Ggw. von Na-Acetat *Glyoxalosazon (II)*; hieraus mit 250 g CuSO₄ · 5 H₂O u. 1000 cm³ W. bei 75–80° in 6 $\frac{1}{2}$ Std. 33 g I, C₈H₆N₄, Kp.₂₂ 115–118°. — Nitrierung mit konz. HNO₃ + konz. H₂SO₄ unterhalb 20° gibt einen in A. unlösl. Anteil (III) C₈H₆O₂N₄, F. 182 bis 184°, u. einen lösl. Anteil 2-[4'-Aminophenyl]-1,2,3-triazol (IV), F. 126–127°. — Red. von III (Zn–HCl) gab 2-[4'-Aminophenyl]-1,2,3-triazol, Kp.₂₂ 165°. *Hydrochlorid*, F. ca. 199°. *Acetylderiv.*, C₁₀H₁₀ON₄, F. 189–190°. *Benzoylderiv.*, C₁₅H₁₂ON₄, F. 193–194°. — 2-[4'-Arsonophenyl]-1,2,3-triazol (VI), C₉H₆O₂N₄As, aus V, schmilzt bis 285° nicht. Red. zum Arsinoyd mit SO₂ mißlang. — α-[1,2,3-Triazolyl-(2)-benzolo-(4')]-β-naphthol, (VII), rote Substanz. — *Acetylderiv.* (VIII) von 2-[p-Sulfanilamido]-phenyl-1,2,3-triazol (IX), F. 209 bis 210°. Hieraus mit HCl IX, F. 212–214°. — *p-[1,2,3-Triazolyl-(2)]-benzolsulfonsäurechlorid (X)*, F. 152–153°. Hieraus mit NH₃ *p-[1,2,3-Triazolyl-(2)]-benzolsulfonsäureamid*, F. 245–247°; mit Anilin *p-[1,2,3-Triazolyl-(2)]-benzolsulfonsäureanilid*, F. 163°. — Nach der pharmakolog. Prüfung sind die Verb. gegenüber Trypanosomen (equiperdum, gambiense), Spirochäten (movyi), Tetanuserregern u. einigen Viren nicht oder kaum wirksam. (J. org. Chemistry 13. 815–21. Nov. 1948. Albuquerque N. M., Univ., Dep. of Chem.) DONLE. 3153

Frank Kipnis, Harold Soloway und John Ornfelt, *Kojisäurederivate*. In die Suspension von 2,8 g Na-Pulver in 100 cm³ Toluol (I) wurden bei 70° 10,8 g sek.-Butylmercaptan in 50 cm³ I innerhalb 15 Min. eingerührt u. 2 Std. gekocht. Bei 10° trug man 18,5 g Chlor-kojisäure (II) ein u. kochte nach Istd. Stehen bei 10° 3 Std., kühlte u. schüttelte mit 100 cm³ Eiswasser. Nach Vakuumdest. des I erhielt man 12,1 g 2-[sek.-Butylmercaptomethyl]-5-oxypyron-(4), C₁₀H₁₄O₄S, E. 93° (aus Hexan); mit wss. oder alkoh. FeCl₃ Rotfärbung. — Kojisäure wurde mit 2 Mol. SOCl₂ in Chlf. gelinde gekocht; 7,6% II, F. 166° (aus Wasser). — Die Lsg. von 9,6 g II in 100 cm³ absol. A. wurde mit 48 g Thioharnstoff 1 $\frac{1}{2}$ Std. unter Röhren gekocht. Den Nd. wusch man mit trockenem Ae. u. löste 2mal aus A. um: 6 g *S-[5-Oxypyron-(4)-yl-(2)-methyl]-isothiuroniumchlorid*, C₇H₉O₃N₂ClS, F. 155°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4264–65. Dez. 1948. Morris Plains, N. J., Amer. Home Foods, Inc.) LEHMSTEDT. 3211

Henry M. Woodburn und Max Hellmann, *Einige 2,3-Dialkylpyridine und ihre Derivate*. In Fortführung der Arbeit von FINKELSTEIN u. ELDERFIELD über 2,3-Dimethylpyridin (C. 1940. I. 211) wurden die folgenden 3-n-Propyl- u. 3-n-Butyl-2-methylpyridinderiv. dargestellt: 2-Methyl-3-n-propyl-4,6-dioxypyridin-5-carbonsäureäthylester, C₁₂H₁₇O₄N, F. 192–193°. — 2-Methyl-3-n-propyl-4,6-dioxypyridin, C₉H₁₃O₂N, F. 330–332° (Zers.). 2-Methyl-3-n-propyl-4,6-dichlorpyridin, C₉H₁₁NCl₂, Kp. 259° (korr.). 2-Methyl-

3-*n*-propylpyridin, C₉H₁₃N, Kp. 200–201°; Pikrat, C₁₅H₁₈O₇N₄, F. 130–131°. 2-Methyl-3-*n*-butyl-4,6-dioxyppyridin-5-carbonsäureäthylester, C₁₃H₁₉O₄N, F. 182–184°. 2-Methyl-3-*n*-butyl-4,6-dioxyppyridin, C₁₀H₁₅O₂N, F. 348–350° (Zers.). 2-Methyl-3-*n*-butyl-4,6-dichloropyridin, C₁₀H₁₃NCl₂, Kp. 275°. 2-Methyl-3-*n*-butylpyridin, C₁₀H₁₅N, Kp. 222–223°; Pikrat, C₁₅H₁₈O₇N₄, F. 124–125°. — α -*n*-Butyl- β -aminocrotonsäureäthylester, C₁₀H₁₉O₂N, durch Behandeln von α -*n*-Butylacetessigester mit NH₃ u. NH₄NO₃, Kp.₁₀ 116–118°, F. 41–42°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2294–95. Juni 1948. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Chemistry.) NAFZIGER. 3231

Alexander Galat, Nicotinsäureamid aus Nicotinsäurenitril durch katalytische Wasseranlagerung. Die Verseifung des Nicotinsäurenitrils (I) mit alkal. u. bes. mit sauren Reagenzien führt wegen der Bldg. von Nicotinsäure in schlechten Ausbeuten zum Nicotinsäureamid (II). Die Meth. der alkal. Verseifung kann dadurch bedeutend verbessert werden, daß man das synthet. Harz JRA-400 (III), ein hochmolekulares, wasserunlös. quaternäres Ammoniumchlorid, nach seiner Überführung in das quaternäre Ammoniumhydroxyd (mittels Alkal.) als Verseifungskatalysator verwendet. — 20 g III werden 10 Min. mit 100 cm³ 5%ig. wss. NaOH gerührt, mit CO₂-freiem W. gut gewaschen u. zur warmen Lsg. von 10,4 g I in 75 cm³ W. gegeben; 1 Std. am Rückfluß kochen, nach Filtration zur Trockne eindampfen: III, nach Umlösen aus A. Kristalle, F. 128,5–129,5°; 10–10,5 g Ausbeute). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3945. Nov. 1948. Yonkers, N. Y.) OFFE. 3231

Akiyoshi Ichiba und Sakae Emoto, Untersuchungen in der Pyridinreihe. 4. Mitt. Vff. haben ein Verf. entwickelt zur Dehydratisierung von 3-Cyano-6-methylpyridon-(2)-carbonsäureamid-(4) (I) u. 2,6-Dimethyleincheronsäurediamid (II) zu Nitrilen mit POCl₃/Pyridin, das bessere Ausbeuten liefert als die bisherigen Methoden mit Acetanhydrid oder POCl₃.

Versuche: 3,4-Dicyano-6-methylpyridon-(2), F. 238°, aus 5 g I 125 cm³ (CH₃CO)₂O u. 0,05 g Ammonmolybdat als Katalysator bei 165°; aus A., 1,1 g (Ausbeute). — 2,6-Dimethyl-4,5-dicyanopyridin, C₉H₇N₃, F. 66–67°, aus 5 g II, 25 cm³ wasserfreiem Pyridin u. 2,94 cm³ POCl₃; 30 Min. bei 20° rühren, das Gemisch erwärmt sich u. wird 3 Std. auf 60° gehalten, die rote Lsg. dann auf Eis gegossen u. mit Chlf. extrahiert. Das Lösungsm. wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand in A. aufgenommen, gekühlt u. mit wenig W. angespritzt; 3 g (74%). — Daraus 2,6-Dimethyl-4,5-diaminomethylpyridin, Trihydrochlorid, C₉H₁₃N₃Cl₃, F. 290°, durch Hydrieren (Pd-Kohle u. PtO₂, 65°, Eisessig), eindampfen u. mit 10%ig. HCl ansäuern (Kongorot); aus A. Kristalle. — Daraus mit NaNO₂ 2,6-Dimethyl-4,5-dioxymethylpyridin. Monopikrat, C₁₅H₁₈O₆N₄, F. 171°. (J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 43. 30–32. Sept. 1948. Tokyo, Inst. of Physical and Chemical Res.)

GOEBEL. 3231

C. E. Kaslow und R. D. Stayner, Substituierte Chinoline. (Vgl. C. 1951. I. 1000.) Vff. beschreiben die Darst. von 6-substituierten *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Amino-, *p*-Methoxybenzyl-4-methylcarbostyrylen, sowie die der entsprechenden Oxychinalinderivate. Nach der Meth. von KNORR-LIMPACH werden dargestellt 4-Oxychinaldin-6-essigsäureester; 5,8-Dimethoxy-4-oxychinaldin u. 6-Carbothoxy-4-oxychinaldin.

Versuche: 4-Acetoacetamid-4'-chloräthylphenylmethan, (C₁₇H₁₆O₂NCl), eine Lsg. von 4-Amino-4'-chloräthylphenylmethan (0,2 Mol) in warmem Bzl. (150 cm³) wird unter Rühren mit Diketen (0,22 Mol) versetzt, für 20 Min. gekocht, mit demselben Vol. Ligroin verd., mit Eis/W. gekühlt, abfiltriert u. mit Bzl./Ligroin gewaschen; F. 109–111°, aus Bzl./Ligroin (1:1) oder A.; 89,5% (Ausbeute). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₃H₂₀O₅N₅Cl, F. 174–176°. — Auf dieselbe Art wurden dargestellt: 4-Acetoacetamido-4'-bromäthylphenylmethan, C₁₇H₁₆O₂NBr, F. 123–126°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₃H₂₀O₅N₅Br, F. 183 bis 185°. — 4-Acetoacetamido-4'-methoxyäthylphenylmethan (I), C₁₈H₁₆O₃N, F. 95–98°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₄H₂₂O₆N₅, F. 172–174°. — 4-Acetoacetamido-4'-acetamidäthylphenylmethan, C₁₉H₂₀O₃N₂, F. 174–175°. — 6-*p*-Methoxybenzyl-4-methylcarbostyryl, C₁₅H₁₇O₂N, F. 188,5–190,5°; 61%: aus einer Lsg. von 4,5 g P₂O₅ in 50 ccm 85%ig. H₃PO₄ u. 7,9 g (0,027 Mol) I bei 2std. Erhitzen auf 125°, dann auf Eis gießen u. filtrieren. — Bei den entsprechenden Cl-, Br- usw.-Verbb. wurde der Ringschluß bei 60–65° mit H₂SO₄ erreicht: 6-*p*-Chlorbenzyl-4-methylcarbostyryl, C₁₇H₁₄ONCl, F. 238–240°. — 6-*p*-Brombenzyl-4-methylcarbostyryl, C₁₇H₁₄ONBr, F. 247–248°. — 6-*p*-Acetamidobenzyl-4-methylcarbostyryl, C₁₉H₁₈O₂N₂, F. 290–292°. — Daraus durch Verseifung 6-*p*-Aminobenzyl-4-methylcarbostyryl, C₁₇H₁₆ON₂, F. 241–243°. — β -[4-*p*-Chlorbenzylanilino]-crotonsäuremethylester, C₁₈H₁₈O₂NCl, farblose Platten, F. 87–88° (Bzl./Ligroin), 97%, aus 0,046 Mol 4-Amino-4'-chloräthylphenylmethan u. 0,052 Mol Acetessigsäuremethylester mit etwas HCl in 100 ccm Methylchlorid beim Kochen. — Analog wurden dargestellt: β -[4-*p*-Brombenzylanilino]-crotonsäuremethylester, C₁₈H₁₈O₂NBr, F. 101–102,5°. — β -[4-*p*-Methoxybenzylanilino]-crotonsäuremethylester, C₁₉H₂₁O₃N, F. 71,5–73°. — β -[4-*p*-Acetamidobenzylanilino]-crotonsäuremethylester, C₂₀H₂₂O₃N₂, F. 120–121°. — β -2,5-Dimethoxyanilino-

crotonsäuremethylester, C₁₅H₁₇O₄N, F. 59–60°. — *β-p-Nitroanilincrotonsäuremethylester*, C₁₁H₁₂O₄N₂, F. 164–165,5° (Bzl.), dargestellt in Chlf., 85–93%. — *β-p-Carbäthoxyanilincrotonsäuremethylester*, C₁₄H₁₇O₄N, F. 71–73°. — Aus p-Aminophenyllessigsäureäthylester (0,15 Mol) u. Acetessigsäuremethylester (0,18 Mol) mit etwas HCl in Methylenchlorid entsteht *β-p-Carbäthoxymethylanilincrotonsäureester*, der sofort bei 245–250° in Diphenyläther weiter umgesetzt wurde zu *6-Carbäthoxymethyl-4-oxychinaldin*, C₁₄H₁₅O₃N, F. 182,5–184° (Bzl./Isopropylalkohol); 96%. — Analog wurden dargestellt: *6-p-Chlorbenzyl-4-oxychinaldin*, C₁₇H₁₄ONCl, F. 234–235° (Alkohol). — *6-p-Brombenzyl-4-oxychinaldin*, C₁₇H₁₄ONBr, F. 252–253° (Alkohol). — *6-p-Methoxybenzyl-4-oxychinaldin*, C₁₈H₁₇O₂N, F. 218–219° (Alkohol). — *6-p-Acetamidobenzyl-4-oxychinaldin*, C₁₉H₁₈O₂N₂, F. 289–291° (A.); daraus durch Säurehydrolyse *6-p-Aminobenzyl-4-oxychinaldin*, C₁₇H₁₆ON₂, F. 225–227° (Alkohol). — *5,8-Dimethoxy-4-oxychinaldin*, C₁₂H₁₃O₃N, F. 210 bis 211° (Wasser). — *6-Nitro-4-oxychinaldin*, C₁₀H₈O₃N₂, F. > 330° (Nitrobenzol). — *6-Carbäthoxy-4-oxychinaldin*, C₁₃H₁₃O₃N, F. 255–256° (n-Butanol). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3350–51. Okt. 1948. Bloomington, Ind., Chem. Labor. of Indiana Univ.)

GOEBEL. 3231

Adrien Albert, D. J. Brown und Heinz Duewell, *Einige Synthesen in der Benzochinolin-, Benzacridin- und Phenanthridinreihe*. In früheren Unterss. (ALBERT u. Mitarbeiter, Brit. J. exp. Pathol. 26. [1945.] 160) wurde gezeigt, daß in der Acridinreihe antibakterielle Wirksamkeit u. kation. Ionisation bei p_H 7 einander proportional sind. Um zu prüfen, ob diese Beziehung auch in der Benzochinolin-, Benzacridin- u. Phenanthridinreihe gilt, wurden einige Aminoderivv. dieser Ringsysteme hergestellt. Pharmakolog. Verss. sind nicht erwähnt. Bemerkenswert ist die bei Benzacridinen noch nicht beobachtete Photopolymerisation des *9-Amino-2,3-benzacridins* (I) u. seines Tetrahydroderiv. im Sonnenlicht. Das Polymere bildet bei Berührung mit einem heißen Draht das Monomere zurück.

Versuchc: *4-Aminochinolin-Derivv.*: 2 g der entsprechenden 4-Chlorverb. u. 6–10 g Phenol oder p-Kresol wurden unter Durchleiten von NH₃ auf 180° erhitzt; dann wurde mit NaOH gegen Orange II-Papier alkal. gemacht, der Nd. wiederholt mit verd. Essigsäure ausgezogen u. die vereinigten Extrakte zur Abscheidung schwach bas. Verb. auf p_H ca. 6 gebracht; aus dem Filtrat fällt man dann das Amin durch starke NaOH aus. — *4-Amino-5,6-benzochinolin*, F. 150–151° (aus A. (75%) Ausbeute). — *4-Amino-7,8-benzochinolin*, C₁₃H₁₀N₂, F. 173–174°; aus A.; 75%. — 2 g 4-Oxy-2-methyl-5,6-benzochinolin u. 6 cm³ POCl₃ wurden 1 Std. auf 130° erhitzt; nach Abdampfen des POCl₃ im Vakuum wurde mit Eis u. überschüssigem NH₃ verrührt: *4-Chlor-2-methyl-5,6-benzochinolin* (II), C₁₄H₁₀NCl, F. 99–100°; 85%. Hieraus durch Aminierung nach der vorst. beschriebenen Meth. *4-p-Tolyloxy-2-methyl-5,6-benzochinolin*, C₂₁H₁₇ON, F. 137°, aus verd. A. farblose Kristalle (95%). Wenn aber NH₃ 4 Std. durch ein Gemisch von 5 g II, 20 g Diphenyläther u. 0,5 g CuSO₄ bei 200° geleitet wurde, erhielt man nach Ausziehen mit Ac. *4-Amino-2-methyl-5,6-benzochinolin*, C₁₄H₁₂N₂, F. 161° (aus A. oder Bzl.); 90%. — 35 g 3-Aminonaphthoesäure-(2)-äthylester wurden mit 70 cm³ Acetanhydrid (III) 10 Min. bei 90° gerührt; aus wenig A. u. dann aus Cyclohexan cremefarbige Kristalle von *3-Acetamidonaphthoesäure-(2)-äthylester* (IV), C₁₅H₁₅O₃N, F. 123–124°; 36 g. — 25 g IV erhitzte man mit 25 cm³ POCl₃ bis zur Lsg. auf 75° u. steigerte dann die Temp. in 90 Min. auf 125°; nach langsamem Einrühren in 100 cm³ W. wurde 5 Std. auf dem Wasserbade erhitzt u. nach Abkühlen filtriert; das rohe lufttrockene N-[2'-Carboxynaphthyl-(3')]-4-oxy-2-methyl-6,7-benzochinolin-carbonsäure-(3)-amid (V) wurde mit einem Gemisch aus je 75 cm³ H₂SO₄ u. W. unter Rühren 3 Std. auf 210° unter Rückfluß erhitzt; nach Verdünnen mit 150 cm³ W. u. 5std. Stehen in Eis wurde filtriert; der Nd. wurde mit sd. W., dann mit 0,5n HCl extrahiert, mit NH₃ u. Na₂CO₃ gefällt u. aus verd. A. umgelöst: *4-Oxy-2-methyl-6,7-benzochinolin* (VI), C₁₄H₁₁ON, F. 296–298° (im zugeschmolzenen Rohr), hellbraune Kristalle; 5,9 g. Die Lsgg. in 2n HCl, Eisessig oder nNaOH sind gelb u. fluorescieren grün. — Das Filtrat von VI gab beim Ansäuern (Methylorange) *3-Aminonaphthoesäure-(2)* (VII), F. 212°; 13,5 g. — Bei einem 2. Ansatz wurde das rohe V 5 Std. mit W. auf 97° erhitzt u. nach Abfiltrieren u. Trocknen mit 250 cm³ A. ausgekocht; den Rückstand (65% des ursprünglichen Gewichts) zerlegte man mit nNa₂CO₃ u. W. in einen sauren (A) u. einen nichtsauren Teil (B). A u. B gaben bei saurer Hydrolyse bei 210° gute Ausbeuten an VI u. VII. Obiges alkoh. Filtrat gab beim Eindampfen eine orange saure Substanz, die durch saure Hydrolyse (210°) VII u. Essigsäure (VIII) lieferte; sie ist vermutlich ein Anhydrid der *3-Acetamidonaphthoesäure-(2)*. A erwies sich nach Reinigung über das Na-Salz als V, C₂₀H₁₈O₄N₂ · 1/2 H₂O (bei 100° getrocknet), blaßgelb, amorph, unlösl. in üblichen Lösungsmitteln. B wurde nicht weiter untersucht. — 5 g VI u. 50 cm³ POCl₃ wurden 1 Std. auf 125° erhitzt; nach Entfernen des POCl₃ im Vakuum rührte man in ein Eis-NH₃-Gemisch ein; die blaßgelbe Cl-Verb. schmolz bei 130° (Zers.); sie

wurde aminiert u. aus Bzl. umgelöst: *4-Amino-2-methyl-6.7-benzochinolin* (IX), C₁₃H₁₂N₂, F. 180°, blaßgelbe Kristalle, leicht lösl. in A. u. Aceton mit gelber Farbe u. blauer Fluorescenz, die mit Alkali verschwindet. *Hydrochlorid*, blaßgelb. — *4-Amino-2-methyl-7.8-benzochinolin*, C₁₃H₁₂N₂, F. 149—150°, aus verd. A. Kristalle. — 3,45 g 3-Nitro-4-oxychinolin u. 20 cm³ POCl₃ (2 Std., 125°) wurden wie oben verarbeitet; der Chloroform-extrakt des trocknen Rückstandes wurde eingedampft u. mit PAe. versetzt: *4-Chlor-3-nitrochinolin*, C₉H₅O₂N₃Cl, F. 119—120°, cremefarbige Kristalle. — *3-Nitro-4-aminochinolin*, C₉H₇O₂N₃, F. 261—262°, aus A. hellgelbe Kristalle. — 9,17 g VII u. 275 cm³ nHCl wurden zum Sieden erhitzt, auf 60° abgekühlt u. in 2 Min. mit einer durch 25 cm³ 5nHCl angesäuerten Lsg. von Na-Methazonat (aus 6,03 g CH₃NO₂) verrührt: *3.β-Nitro-äthylidenaminonaphthoesäure-(2)*, F. 213° (Zers.), C₁₂H₁₀O₄N₂, aus A. gelbe Kristalle; 85%, — Hiervon wurden 5 g mit 50 cm³ III u. 2,5 g Na-Acetat 3 Min. gekocht u. auf Eis gegossen: *3-Nitro-4-oxyl-6.7-benzochinolin*, F. > 300° (Zers.); 50%. — Daraus mit POCl₃: *4-Chlor-3-nitro-6.7-benzochinolin* (X), C₁₃H₇O₂N₂Cl, F. 237° (Zers.), aus Bzl. orange Kristalle; 90%. — Hieraus *3-Nitro-4-amino-6.7-benzochinolin* (XI), C₁₃H₉O₂N₃, F. 282—283°, aus A. orange Kristalle. Das gelbe *Hydrochlorid* löste sich in W. 1: 5000. — 6,4 g XI, 23,3 g SnCl₂ · 2 H₂O, 45 cm³ konz. HCl, 15 cm³ W. u. 100 cm³ A. wurden 2 Std. unter Rückfluß erhitzt u. dann in überschüssige NaOH gegossen; der luftempfindliche Nd. wurde im Vakuum getrocknet u. in wenig verd. VIII gelöst; nach Neutralisation fällte man mit 10nHCl das salzsaure Salz u. löste es aus 2nHCl um: *3.4-Diamino-6.7-benzochinolindihydrochlorid*, C₁₃H₁₁N₃ · 2 HCl · 2 H₂O, F. ca. 310° (Zers.), hellgelbe Kristalle. Phenanthrenchinon gab ein *Azin*, F. ca. 370° (aus Bzl.). — 0,56 g des Salzes, in 5 cm³ W. gelöst, wurden mit 5 cm³ 10nHCl bei -5° gerührt u. in 2 Min. mit 0,15 g NaNO₂ in 5 cm³ W. versetzt; nach 1/2std. Rühren bei -5° machte man mit NH₃ alkal., filtrierte u. fällte mit VIII: *3.4-Triazolo-6.7-benzochinolin*, C₁₃H₈N₄, F. ca. 290° (Zers., geschlossenes Rohr), aus Aceton u. dann aus A. cremefarbige Kristalle. — Je 1 Mol 1-Chlor-2-naphthylamin u. Acetessigester wurden 5 Tage über H₂SO₄ stehengelassen; beim Abkühlen kristallisierte *β-[1-Chlornaphthylamino-(2)]-crotonsäureäthylester* aus; 90%. — Davon wurden 15 g langsam in fl. Paraffin bei 270° eingerührt u. nach 15 Min. abgekühlt; den Nd. wusch man mit PAe. u. trocknete ihn bei 115°: *8-Chlor-4-oxyl-2-methyl-6.7-benzochinolin*, C₁₄H₁₀ONCl, F. > 350°, farblose Kristalle (aus Anilin). Hieraus mit POCl₃ quantitativ die *4-Cl-Verb.* (blaßgelb, F. 159—161°), die gegen sd. 0,1nHCl beständig war. Sie wurde aminiert zu *8-Chlor-4-amino-2-methyl-6.7-benzochinolin*, C₁₄H₁₁N₂Cl, F. 179—180°, aus A. bräunlichgelbe Kristalle. — *6-Amino-4-chinolinol*, C₉H₈ON₂, F. 242° (Zers.), farblose Kristalle, aus 4-Chinolinol (XII) durch Nitrierung u. darauffolgende Red. mit SnCl₂ + HCl. KERMAK u. Mitarbeiter (C. 1941. I. 2803) hatten die Verb. nach anderer Meth. nur als braunes Öl erhalten; doch stimmen FF., Fluorescenzen u. Löslichkeiten des Dihydrochlorids u. Sulfats überein. — *1-Oxyl-4.7-phenanthrolin* (XIII), aus vorst. Verb. nach KERMAK (l. c.) oder (in geringerer Ausbeute) durch Einw. von Oxalessigester auf 6-Amino-chinolin. Daraus mit POCl₃ *1-Chlor-4.7-phenanthrolin*, das aminiert wurde; hierbei ergab ein Zusatz von Acetamid vor der Rk. ein reineres Prod.; das Gemisch wurde in nHCl gegossen u. ausgeäthert; aus der eingengten wss. Schicht fielte NaOH *1-Amino-4.7-phenanthrolin-4-aminopyrido-[3'.2'; 5.6]-chinolin*, C₁₂H₉N₃, F. 204°, hellbraune Kristalle aus W.; 85%; kalte wss. Lsgg. sind viskos. — 8 g VII u. 8 g Cyclohexanon wurden erhitzt (1/2 Std. 210°, 1 1/2 Std. 210—220°) u. darauf mit 60 cm³ Bzl. 1/2 Std. gekocht; nach Waschen mit 100 cm³ Bzl. u. 60 cm³ Ae. u. Umlösen aus Pyridin gelbe Kristalle von *9-Oxyl-5.6.7.8-tetrahydro-2.3-benzacridin*, C₁₇H₁₅ON, F. 315° (geschlossenes Rohr); 50%. — 4 g hiervon mit 25 cm³ POCl₃: *9-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-2.3-benzacridin*, C₁₇H₁₃NCl, F. 141—142°, cremefarbige Kristalle aus Aceton. — Bei der Aminierung dieser Verb. entstanden *9-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-2.3-benzacridin* (XIV), C₁₇H₁₆N₂, F. 236—238° (unscharf), orangefelbe Kristalle aus Toluol. — Aus einer 0,2%ig. wss. Lsg. des XIV-Hydrochlorids (blaßgelb, blaue Fluorescenz) schied sich bei Sonnenbestrahlung das Polymere als weißes Pulver in 2 Tagen vollständig ab; nach Umfällen aus verd. VIII + NaOH, dann aus Anilin: *polymere Base* (C₁₇H₁₆N₂)_n, F. 265° (120°, Vakuum), farblose Kristalle. — 11 g 9-Chlor-3.4-benzacridin wurden in 54 g Phenol bei 70° gelöst, in 5 Min. mit 6 g (NH₄)₂CO₃ verrührt u. dann 1/2 Std. auf 120° gehalten; aus n-VIII + NaOH *9-Amino-3.4-benzacridin*, C₁₇H₁₂N₂, F. 196—197°, gelbe Kristalle aus 21 Teilen Toluol, 90%. Für dieselbe Verb. gibt v. BRAUN (Liebigs Ann. Chem. 451. [1926.] 1) F. 94—98° an, führt aber nur eine Cl-Best. des Hydrochlorids aus. — 120 g 3-Oxynaphthoesäure-(2) (XV) u. 120 cm³ Anilin wurden 10 Std. auf 200° erhitzt, in 800 cm³ nHCl gegossen, 5 Min. bei 100° gerührt; der heiß filtrierte Rückstand wurde 10 Min. mit 2 Liter 0,5nNa₂CO₃ unter Rühren gekocht u. von den Aniliden abfiltriert; das Filtrat wurde tropfenweise mit ca. 45 cm³ 5nHCl versetzt; gelbe *3-Anilidonaphthoesäure-(2)* (XVI) unter Vermeidung der Fällung der weißen XV durch wenig HCl. XVI bei 110° getrocknet, kam aus A. in gelben

Kristallen heraus, F. 229°; 28%. Daneben 16% 3-Anilino-2-naphthanilid u. 52% 3-Oxy-2-naphthanilid unter Berücksichtigung der wiedergewonnenen XV. — Das aus 5 g XVI u. 30 cm³ POCl₃ erhaltene 9-Chlor-2.3-Benzacridin wurde durch sd. 3nHCl (1 Std.) zu 2.3-Benzacridon, F. 303°, versieft. Es wurde bei künstlichem Licht in I, C₁₇H₁₂N₂, F. 231 bis 232° (geschlossenes Rohr), übergeführt, scharlachrote Kristalle aus Toluol. Acetylierung von I (0,3 g) mit 5 cm³ III (1 Std., 105°, künstliches Licht) lieferte 9-Acetamido-2.3-benzacridin, C₁₉H₁₄ON₂ · 0,25 H₂O (im Vakuum getrocknet), F. ca. 230° (Zers.), hygroskop. orange Kristalle; 0,15 g. — 0,001 Mol der Base wurde mit 1 cm³ nHCl u. 200 cm³ W. 5 Min. im Dunkeln gekocht, filtriert, abgekühlt u. der Sonne ausgesetzt, nach 5 Min. begann Bldg. eines hellbraunen Nd., die nach 8 Std. fast vollständig war; nach Ausziehen mit sd. W. wurde der Nd. aus verd. A. ungelöst; Polymeres I-Hydrochlorid, (C₁₇H₁₂N₂ · HCl · 0,75 H₂O)_n (im Vakuum getrocknet); die freie Base (durch Itägliches Verrühren mit nNaOH) elfenbeinfarbiges Pulver, F. 310° (bei 240° eingetaucht). Acetat, in W. mäßig lösl., farblos. — 9-Amino-1.2-benzacridin, C₁₇H₁₂N₂, F. 236—237°, goldgelbe Kristalle aus Toluol. — 4 g 5-Nitronaphthylamin-(1), 8 g o-chlorbenzoesaures K, 0,1 g Cu-Bronze, 1,5 g K₂CO₃ u. 40 cm³ Cyclohexanol wurden 7 Std. auf 160—170° erhitzt u. dann mit Wasserdampf dest.; die auf 300 cm³ gebrachte Fl. wurde nach Heißfiltration mit 30 g K₂CO₃ versetzt u. am folgenden Tage filtriert; das in 40 cm³ W. gelöste Salz wurde mit VIII gefällt: 2-[5'-Nitro-α-naphthylamino]-benzoesäure, C₁₇H₁₂O₄N₂, F. 239°, hellbraune Kristalle aus Chlorbenzol (XVII). Hiervon wurden 1,4 g mit 14 g POCl₃ in 9-Chlor-1'-nitrobenzo-[2'.3'; 3.4]-acridin, F. 233°, übergeführt; 95%. — Hieraus 1'-Nitro-9-aminobenzo-[2'.3'; 3.4]-acridin, C₁₇H₁₁O₂N₃, F. 250—252° (Zers.), rote Kristalle aus XVII. Das gelbe HCl-Salz ist unlösl. in sd., das Acetat leichtlösl. in kaltem Wasser. — 1 g dieser Base wurde in 150 cm³ Aceton über RANEV-Ni hydriert: 1'-9-Diaminobenzo-[2'.3'; 3.4]-acridin, C₁₇H₁₃N₃, F. 225—226°; orangegelbe Nadeln aus XVII. Monohydrochlorid, orange. Dihydrochlorid, blaßgelb; beide gut lösl. in Wasser. — 2-Aminochinolin-Deriv.: 3 g Chlorverb., 15 g Zinkchloriddiammin u. 3 g NH₄Cl wurden im Rohr 6 Std. auf 220—240° erhitzt; dann wurde in HCl gelöst u. mit NH₃ gefällt (wiederholt, bis frei von Zn); den Nd. löste man in n-VIII u. fällte bei pH 5 unveränderte Cl-Verb. aus; die Base schied man dann durch NaOH ab. — 18 cm³ Acetessigester (XVIII) u. 0,025 g Cu-Acetat wurden auf 160° erhitzt u. mit 5 g α-Naphthylamin verrührt; nach 15 Min. (160°) u. Stehen über Nacht wurde vom XVIII im Vakuum befreit u. der Rückstand erst mit 100 cm³ W., dann mit wenig Ae. verrieben: Acetoacet-α-naphthalid, F. 106—107° (aus Bzl.); 70%. — Durch Ringschluß 2-Oxy-4-methyl-7.8-benzochinolin, F. 294—295°; 85%. Mit POCl₃ 2-Cl-Verb., aus A. F. 136—137°; 95%. Durch Aminierung 40% 2-Amino-4-methyl-7.8-benzochinolin, C₁₄H₁₂N₂, F. 133—134°, aus 35%ig. A. Nadeln. — Acetoacet-β-naphthalid wurde wie die α-Verb. gewonnen, C₁₄H₁₃O₂N, F. 102° (Bzl.) oder F. 92° (Wasser). Beide Formen cyclisierten beim Verrühren mit 9 Teilen konz. HCl (Wasserbad, 15 Min.) 100%ig, zu 2-Oxy-4-methyl-5.6-benzochinolin. Hieraus wurden 95% 2-Chlorverb. erhalten. Deren Aminierung ergab 60% 2-Amino-4-methyl-5.6-benzochinolin, C₁₄H₁₂N₂, F. 224—225° (aus A., dann aus Aceton). — 7,3 g α-Naphthylamin wurden bei 180° in 32 g Äthylmalonat eingerührt u. 15 Min. nacherhitzt; am folgenden Tage saugte man das Dinaphthalid ab u. entfernte überschüssigen Malonester im Vakuum. Das rohe Malonestermono-α-naphthalid wurde in fl. Paraffin von 260—280° in 15 Min. gerührt; aus NaOH + VIII: 2.4-Dioxy-7.8-benzochinolin, F. 320°, aus A.; 50%. — 5 g wurden 2¹/₂ Std. mit 50 cm³ POCl₃ unter Rückfluß gekocht: 2.4-Dichlor-7.8-benzochinolin, C₁₃H₇NCl₂, F. 133°, farblose Kristalle aus A.; 80%; ließ sich nicht nach den üblichen Methoden aminieren. — Durch 6std. Erhitzen von 5 g 2.7-Dinitrophenanthridon mit 50 cm³ POCl₃ u. Aufarbeitung wie bei den Chlorbenzochinolininen wurden erhalten: 9-Chlor-2.7-dinitrophenanthridin, C₁₃H₆O₄N₃Cl, F. 225°, aus Chf. cremefarbige Kristalle. — Das daraus gewonnene rohe Amin kochte man 10 Min. mit 2nHCl, filtrierte u. suspendierte den Rückstand in nNa₂CO₃: 2.7-Dinitro-9-aminophenanthridin, F. 321—322°, gelbe Kristalle aus Anilin; 85%. — Diese Verb. (1,9 g) wurde bei 100° mit 13 g SnCl₂ · 2 H₂O in 14 cm³ konz. HCl red. (1 Std.) u. dann in NaOH gegossen; aus 2nVIII + NaOH, dann aus 20%ig. A. 2.7.9-Triaminophenanthridin, C₁₃H₁₂N₄, F. 200°, cremefarbige Kristalle; 70%. Acetat, löst sich in W. blaßgelb mit grüner Fluoreszenz, die Lsg. in 3n HCl ist farblos ohne Fluoreszenz. — 5,01 g IX wurde mit 8,4 cm³ III 5 Min. bei 155° unter Rückfluß, dann mit 8,4 cm³ Benzaldehyd 3 Std. erhitzt; nach Dampfdest. wurde der Rückstand mit 20 cm³ Methanol (XIX) verrieben, mit 200 cm³ W. verd. u. filtriert: 4-Acetamido-2-styryl-6.7-benzochinolin, C₂₃H₁₈ON₂ · 1/2 H₂O, F. 244°, hygroskop. gelbe Kristalle aus XVII. — In eine Lsg. von 4,2 g der Base in 80 cm³ Pyridin u. 16 cm³ W. wurden 5,3 g KMnO₄ in 1 Std. bei < 20° eingerührt; dabei fügte man nach u. nach 30 cm³ W. zu, verd. mit 100 cm³ W. u. machte alkal. gegen Phenolphthalein; den Filterrückstand kochte man mit W. aus u. dest. die Filtrate (250 cm³) mit Wasserdampf; dann wurde mit 10 g NaOH 2 Std. gekocht; beim

Ansäuern fielen hellgelbe Kriställchen von 4-Amino-6.7-benzochinolincarbonsäure-(2) aus. — 1 g dieser Säure wurde mit 60 cm³ fl. Paraffin bei 280° ± 2° genau 3 Min. verrührt u. nach Kühlung mit nVIII extrahiert; die Filtrate wurden nach Abscheidung von Verunreinigungen bei pH 6 in 5n NaOH gegossen: 4-Amino-6.7-benzochinolin (XX), C₁₃H₁₀N₂, F. 233° (geschlossenes Rohr), hellgelbe Kristalle aus Toluol u. dann aus Aceton; 50%. — 1,14 g 4-Chlor-2-methyl-6.7-benzochinolin wurden mit einer Lsg. von 0,23 g Na in 15 cm³ XIX 2 Std. unter Rückfluß gekocht, filtriert u. eingedampft: 4-Methoxy-2-methyl-6.7-benzochinolin (XXI), C₁₅H₁₃ON, F. 103—105°, gelbe Kristalle aus verd. XIX. — 1 g dieser Verb., 2 cm³ Benzaldehyd u. 0,05 g gepulvertes ZnCl₂ wurden 1 Std. auf 135—140° u. nach Zugabe von weiteren 0,05 g ZnCl₂ noch 1 Std. erhitzt; nach Wasserdampfdest. zog man den Rückstand mit nNaOH aus u. trocknete ihn im Vakuum: das rohe 4-Methoxy-2-styryl-6.7-benzochinolin (1,3 g, F. 128°) wurde wie die Acetamidoverb. oxydiert; beim Ansäuern (Methylorange) der Filtrate fiel 4-Methoxy-6.7-benzochinolincarbonsäure-(2) als gelbes Pulver aus, F. 255° (Zers.). Sie wurde durch 3std. Erhitzen (210°) mit H₂SO₄/W. entmethyliert. Die Oxysäure verrührte man 3 Min. bei 270° mit fl. Paraffin; der Nd. wurde mit 0,5n HCl extrahiert u. aus dem Filtrat die Base mit Na₂CO₃ gefällt. Reinigung durch Umlösen des Hydrochlorids: 0,2 g 4-Oxy-6.7-benzochinolin, C₁₃H₉ON, F. 272—273° (geschlossenes Rohr) aus A. cremefarbige Kristalle. Daraus über die Chlorverb. XX. — Eine Lsg. von 3 g X in 600 cm³ Chlf. mischte man mit 2 g p-Toluolsulfonhydrazid in 90 cm³ Chlf. u. filtrierte nach 24 Std. das 3-Nitro-6.7-benzochinoly-p-toluolsulfonhydrazid (F. ca. 170°, Zers.) ab. Es wurde in 450 cm³ 0,5n NaOH gelöst u. 1½ Std. auf 80° erhitzt (N₂-Entw.), das Prod. wurde mit 300 cm³ 5n HCl ausgezogen; beim Eingießen in 10n NaOH fiel 3-Nitro-6.7-benzochinolin aus, C₁₃H₉O₂N₂, F. 206°, orange Kristalle aus A. oder Bzl., fast unlösl. in nHCl; 60%. — Diese Base wurde ähnlich XI red. u. die Lsg. in 5n NaOH gegossen (Orange II-Papier); den alkoh. Auszug des Nd. dampfte man ein u. löste die gelbbraunen Kristalle aus Toluol um: 3-Amino-6.7-benzochinolin, C₁₃H₁₀N₂, F. 240—241°. — 1 g 9-Bromphenanthridin in 30 cm³ A., ca. 3 g RANEX-Ni u. eine Lsg. von 0,5 g KOH in 10 cm³ A. wurden bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂ hydrert; zum auf 15 cm³ eingengten Filtrat fügte man W. bis zur Kristallisation: Phenanthridin, F. 107—108° (aus A.); 95%. — 2 g Phenanthridon u. 0,9 g NaOH wurden in 150 cm³ A. gelöst, mit 50 cm³ W. vermischt u. bei 85° in 1½ Std. mit 200 g 2,5%ig. Na-Amalgam bei Durchleiten von CO₂ stark gerührt; nach 1½std. Erhitzen auf 100° wurde der A. abdest. u. das feste Prod. ausgeäthert: 1 g Hexahydrophenanthridon, C₁₃H₁₅ON, F. 176 bis 178°, farblose Kristalle aus Bzn. (Kp. 90—100°). — 9,7 g 5-Nitro-2-[α-naphthylamin]-benzoesäure (Herst. verbessert durch Anwendung von Cyclohexanol statt Glycerin) wurde mit POCl₃ cyclisiert; das Prod. kochte man 5 Std. mit 350 cm³ 2n HCl: gelbes 7-Nitro-3.4-benzacridon; 95%. Hiervon wurden 2,9 g in 150 cm³ A. u. 0,9 g NaOH gelöst, mit 150 cm³ heißem W. verd. u. bei 85° innerhalb 2 Std. mit 200 g 2,5%ig. Na-Amalgam verrührt, während CO₂ hindurchperlte; nach weiteren 2 Std. wurde der A. abdest. u. der Rückstand mit 200 cm³ 1,5n HCl ausgekocht; nach 4std. Luftdurchblasen bei 95° filtrierte man in 150 cm³ 2,5n NaOH: 7-Amino-3.4-benzacridin (XXII), C₁₇H₁₂N₂, F. 165°, hellbraune Kristalle aus wenig A. u. dann aus Toluol; 50%. — 9 g VII, 15 g p-Bromnitrobenzol, 7,5 g K₂CO₃, 0,3 g Cu-Pulver u. 45 cm³ Nitrobenzol wurden 1½ Std. auf 150° u. 2 Std. auf 180° erhitzt; nach Dampfdest. wurden die roten Kristalle aus heißem W. + Säure umgelöst: 3-p-Nitroanilinonaphthoesäure-(2), C₁₇H₁₂O₄N₂, F. 260°, aus Bzl. gelbe Kristalle; 60%. — Nach Ringschluß durch POCl₃ u. Hydrolyse mit HCl 7-Nitro-2.3-benzacridon, C₇H₁₀O₃N₂ · 0,5 H₂O (bei 120° getrocknet), F. 360°, gelbbraune Kristalle aus Pyridin; 95%. — Durch Red. mit Na-Amalgam 7-Amino-2.3-benzacridin, C₁₇H₁₂N₂, F. 285—286°, hellrote Kristalle aus 30%ig. Pyridin; 60%. — 2,1 g 3-Chlornaphthoesäure-(2), 2,8 g K₂CO₃, 25 cm³ Amylalkohol u. 0,1 g Cu-Pulver wurden erhitzt, bis die Temp. des Dampfes 128° war, dann fügte man 2,1 g m-Nitranilin zu, erhitzte 18 Std. auf 140° u. dest. mit Dampf: 3-m-Nitroanilinonaphthoesäure-(2), C₁₇H₁₂O₄N₂, F. 226 bis 227° (gereinigt über das schwerlösl. K-Salz), gelbe Nadeln aus XVII; 15%. — 12 g β-Naphthol u. 5 g N-Methylen-bis-p-aminoacetanilid wurden 1 Std. auf 170° erhitzt u. dann 4mal mit 0,2n NaOH ausgekocht; der Rückstand war 7-Acetamido-1.2-benzacridin, F. 272° (Lit. 255°), aus A. blaßgelbe Kristalle. Hiervon wurden 2 g mit 60 cm³ A. u. 25 cm³ konz. HCl 2 Std. gekocht: 7-Amino-1.2-benzacridin, F. 237—238°, gelbe Kristalle aus XVII; 70%. — 2.3-Benzacridon, konnte mit derselben Menge Na-Amalgam wie XXII red. werden, das Rohprod. (2.3-Benzacridan) wurde durch 2std. Kochen mit 6,1 g FeCl₃ · 6 H₂O in 2,5 Liter 1,5n HCl oxydiert u. das violette Hydrochlorid aus HCl + NH₃ gefällt: 2.3-Benzacridin, F. 223°, aus A. orange Kristalle. — 1 g 1'2'3'4'-Tetrahydro-6.7-benzochinolin wurde in 5 cm³ Diphenyläther mit 0,5 g 10%ig. Pd-Kohle unter Durchleiten von CO₂ 3 Std. auf 270° erhitzt; gefällt wurde als Nitrat: 6.7-Benzochinolin, F. 116°, cremefarbige Kristalle; 15%. — 7,9 g 4-Nitro-1-naphthylamin, 17 cm³ konz. HCl u.

6,8 cm³ Paraldehyd wurden nach 1std. Erhitzen mit 1,5 Liter 0,3nHCl verd., $\frac{1}{2}$ Std. gekocht u. heiß filtriert. Den Rückstand zog man noch 3mal mit je 1,5 Liter HCl aus. Die mit NH₃ aus den Filtraten gefällte Base wurde 15 Min. mit 6 Liter 0,3nHNO₃ gekocht, heiß filtriert u. gleich durch NH₃ gefällt. Sie wurde dann in 4 Teilen Bzl. gelöst u. mit 30 Teilen Bzn. (Kp. 60–90°) vermischt: 6-Nitro-2-methyl-7,8-benzochinolin (XXIII), C₁₄H₁₀O₂N₂, F. 141–142° (geschlossenes Rohr), hellgelbe Kristalle. — XXIII gab bei der Hydrierung (Aceton, RANEY-Ni) 6-Amino-2-methyl-7,8-benzochinolin, C₁₄H₁₂N₂, F. 128 bis 129° (geschlossenes Rohr), hellbraune Kristalle aus XVII-Bzn. (2:3), Monosalze gelb, Disalze farblos. — Ähnlich wurde aus 5-Nitro-1-naphthylamin das 1'-Nitro-2-methyl-7,8-benzochinolin, C₁₄H₁₀O₂N₂, F. 155°, gewonnen. Dabei wurde die HNO₃-Behandlung durch Umlösen aus A. ersetzt; farblose Kristalle. Daraus 1'-Amino-2-methyl-7,8-benzochinolin, C₁₄H₁₂N₂, F. 141,5°, hellbraune Kristalle aus XVII-Bzn.; Salze wie beim Isomeren. — XXIII wurde ähnlich wie XXI mit Benzaldehyd kondensiert: 6-Nitro-2-styryl-7,8-benzochinolin, C₂₁H₁₄O₂N₂, F. 142–143°, gelbe Kristalle aus Isoamylalkohol; 50% (J. chem. Soc. [London] 1948. 1284–95. Sept. Sidney, Univ.) LEHMSTEDT. 3231

S. R. Patel, K. S. Nargund und K. C. Kshatriya, *Acridinderivate als Antimalariamittel*. 1. Mitt. 9-Aminoderivate von 2,7-Dimethoxyacridin. 2. Mitt. 9-Aminoderivate von 2,7-Dimethoxy-8-chlor- und 2,7-Dimethoxy-6-chloracridin. 3. Mitt. 9-Aminoderivate von 7-Methoxy-3,6-dichlor- und 7-Methoxy-3,8-dichloracridin. 4. Mitt. 9-Aminoderivate von 7-Methoxy-6-chloracridin. 5. Mitt. Derivate von 3,6-Dichloracridin. Es wurden 9-Aminoderivate des Acridins synthetisiert, die wie Chinin, Plasmochin u. Atebrin in p-Stellung zum Ringstickstoff durch OCH₃ u. zum Teil in m-Stellung — wie Atebrin — durch Cl substituiert sind. Die Synth. erfolgte durch Cyclisierung einer substituierten Diphenylamin-carbonsäure-(2) (I) mittels POCl₃ zu einem 9-Chloracridin u. Austausch seines Cl-Atoms gegen einen Aminorest. Während bei 2'- oder 4'-substituierten I der Ringschluß eindeutig verläuft, kann er bei 3'-substituierten in o- oder p-Stellung vor sich gehen u. zu 1- oder 3-substituierten 9-Chloracridinen führen. — 3'-Chlor-4,4'-dimethoxydiphenylamin-carbonsäure-(2) (II) gab 2,7-Dimethoxy-3,8-dichloracridin (III) neben 2,7-Dimethoxy-6,9-dichloracridin (IV), deren Konst. durch Synth. von IV aus 4,4'-Dimethoxy-3-chlordiphenylamin-carbonsäure-(2) (V) bewiesen wurde. — 4'-Methoxy-3,3'-dichloridiphenylamin-carbonsäure-(6) (VI) (KSHATRIYA, PATEL u. NARGUND, J. Univ. Bombay [N. S.] 15. [1946.] Teil 3, 42) lieferte 7-Methoxy-3,6(?) 9-trichloracridin (VII, F. 208–209°) u. 7-Methoxy 3,8(?) 9-trichloracridin (VIII, F. 180–181°). Konst. VII u. VIII wurde aus der Beobachtung abgeleitet, daß die Prodd. des p-Ringschlusses höher zu schmelzen pflegen (BRADBURY u. LINNELL, C. 1943. I. 840.) — 3'-Chlor-4'-methoxydiphenylamin-carbonsäure-(2) (IX) führte zu 7-Methoxy-6,9-dichloracridin (X) u. 7-Methoxy-3,8-dichloracridin. Nur X konnte krist. erhalten u. auch durch Ringschluß von 4'-Methoxy-5-chlordiphenylamin-carbonsäure-(2) (XI) synthetisiert werden. — 3,3'-Dichloridiphenylamin-carbonsäure-(6) (XII) gab beim Ringschluß mit POCl₃ viel 3,6-Dichloracridin (XIII) neben wenig 3,6,9-Trichloracridin (XIV).

Versuche: 9-Chloracridine: I-Derivv. wurden mit 6 Teilen POCl₃ 2 Std. auf 120° (Bad) erhitzt u. nach Entfernen von POCl₃ im Vakuum mit eiskalter 10%ig. NH₃-Lsg. stehen gelassen. Pulver, das aus trockenem Toluol umgelöst wurde. — 9-Aminoacridine: Aus den vorigen durch 15 Min. Erhitzen mit 8 Teilen Phenol auf 80–90°, Zusetzen von 1 Mol Amin u. weiteres 3std. Erhitzen (manchmal sind 90–100° nötig). Einleiten von HCl in die trockne Ätherlsg. fällte die HCl-Salze aus, die aus A. umkrist. wurden. — 4,4'-Dimethoxydiphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid, C₁₅H₁₁O₃NCl, F. 92° (Bzn.), aus Säure u. SOCl₂ in Benzin. — 9-Chlor-2,7-dimethoxyacridin (XVI), vgl. KSHATRIYA u. Mitarbeiter (l. c.). — 9,10-Dihydro-2,7-dimethoxyacridin, C₁₅H₁₅O₂N, durch Red. des entsprechenden Acridons durch Na in Amylalkohol. — 2,7-Dimethoxyacridin (XV), C₁₅H₁₃O₂N, F. 195°, aus Vorigem durch FeCl₃ in Methanol-W., Pikrat, C₂₁H₁₆O₉N₄, F. 242°, aus W. — Folgende 2,7-Dimethoxyacridine wurden dargestellt: 9-Phenoxy-, C₂₁H₁₇O₃N, F. 151 bis 152°, aus XVI durch Erhitzen mit Phenol; aus A. Tafeln. — 9-Amino-, C₁₅H₁₄O₂N₂, F. 259 bis 260° (A.) aus XVI u. (NH₄)₂SO₄ bei 80° u. Einleiten von HCl in die Ätherlsg. über das Hydrochlorid, C₁₅H₁₁O₂N₂·HCl, F. 290–291° (Alkohol). — Analog 9-Phenylamino-, C₂₁H₁₈O₂N₂, F. 231°, aus XVI u. Anilin; gelbe Tafeln (Alkohol). Hydrochlorid, C₂₁H₁₈O₂N₂·HCl, F. 291° (Zers.), rote Nadeln (Alkohol). — 9-p-Methoxyphenylamino-, C₂₂H₂₀O₃N₂, F. 194–195°, aus XVI u. p-Anisidin; gelbe Tafeln (50%ig. Alkohol). Hydrochlorid, C₂₂H₂₀O₃N₂·HCl, F. 281° (Zers.). — 9-p-Diäthylaminophenylamino-, C₂₇H₂₇O₂N₃, F. 210 bis 211° (Zers.) aus XVI u. p-Diäthylaminoanilin, rote Tafeln (Alkohol). Dihydrochlorid, C₂₂H₂₇O₂N₃·2 HCl, F. 244° (A. + Ae.); gelbes Pulver. — 9-p-Chlorphenylamino-, C₂₁H₁₇O₂N₂Cl, F. 209–210°; aus XVI u. p-Chloranilin; gelbe Nadeln (Alkohol). Hydrochlorid, C₂₁H₁₇O₂N₂Cl·HCl, F. 294–295°, gelbe Nadeln (Alkohol). — 9-m-Chlorphenylamino-, C₂₁H₁₇O₂N₂Cl, F. 199–200°, aus XVI u. m-Chloranilin; grünlichgelbe Nadeln (Alkohol). —

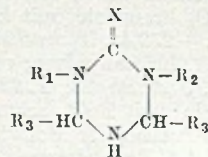
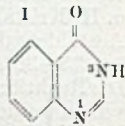
säure-(6) (VII), Chlorid, $C_{13}H_9ONCl_3$, F. 99°; aus XII u. $SOCl_2$. — Methyl ester, $C_{14}H_{11}O_3NCl_3$, F. 66–67°, aus Chlorid u. Methanol. — 3,6,9-Trichloracridin (XIV), $C_{13}H_6NCl_3$, F. 223°, aus XII u. $POCl_3$. — 3,6-Dichloracridon, (XIII), $C_{13}H_7ONCl_2$, F. > 350°, aus XIV mit verd. HCl. — 3,6-Dichlor-9-phenoxyacridin, $C_{19}H_{11}ONCl_2$, F. 176°, aus XIV u. Phenol; gelbe Nadeln. (J. Univ. Bombay [N. S.] 17. Sect. A. 13–24. Nov. 1948. Ahmedabad, Gujarat Coll.) LEHMSTEDT. 3231

Nelson J. Leonard und William V. Ruyle, Reaktionen von 4-Chinazolon. 4. Mitt. Substitutionen in der 3-Stellung. (3. vgl. C. 1948. E. 746.) Die 3-NH-Gruppe des Chinazolons-(4) (I) wird durch Erhitzen von I mit Anilin (II), Butylamin (III) oder Hydranzinhydrat (IV) durch NC_6H_5 , NC_4H_9 oder NNH_2 ersetzt. In der Reihe NH, NC_6H_5 , NNH_2 – NC_4H_9 kann jede Gruppe eine vorhergehende verdrängen. NNH_2 u. NC_4H_9 sind dabei einander gleichwertig. Während 3-Amino chinazolons-(4) (V) bei 24 Std. Erhitzen (150°) mit II unverändert bleibt, wird 3-Butylchinazolons-(4) (VI) durch IV (120°, 24 Std.) teils zu Anthranilsäurehydrasid (VII), teils (wenig) zu N-[2-Aminobenzoyl]-butylamin (VIII) aufgespalten. VIII kann durch Formamid (IX) zu VI cyclisiert werden. Die Synth. von I nach NIEMEN-TROWSKI, welche auf dem Ringschluss von Anthranilsäure mit IX beruht, wurde auf N-Methylanthranilsäure (X) ausgedehnt; es wurde 1-Methylchinazolons-(4) (XI) erhalten.

Versuche: (FF. korrigiert.) Anthranilsäureanilid (XII), $C_{13}H_{12}O_2N$, F. 130 bis 131°. 4 g 3-Phenylchinazolons-(4) (XIII) u. 1,1 g III wurden 24 Std. im Rohr auf 150° erhitzt; dann wurde im Vakuum dest., wobei 0,6 g II überging; den viskosen Rückstand zog man mit PAe. aus u. löste den Rückstand 3mal aus PAe. um: 0,38 g (Ausbeute). — Aus den PAe.-Auszügen wurden 1,33 g VI, F. 71–72° u. ca. 1,5 g viskoses Öl erhalten. — 3-Phenylchinazolons-(4) (XIII), F. 136,5–137,5°, 5 g I u. 9,5 g II wurden 24 Std. auf 200–210° erhitzt (NH_3 -Entw.), die Benzolextrakte wurden im Vakuum eingedampft, der Rückstand aus Ae. u. A. umgefällt: farblose Täfelchen; 26%. — 3-Amino chinazolons-(4), F. 209–210° (A.), beim Rückflüßerhitzen von 20 g I mit 55 g 85%ig. IV; 16,2 g; auch aus XIII u. IV, $\frac{1}{3}$ Std., 120°, Rückflüß; 89%, erhältlich. Analog wurden erhalten: 3-Butyl chinazolons-(4) (VI), F. 72–73°, aus I u. III, 24 Std., 150°, Rohr; 36%; oder aus III u. XIII, 24 Std., 150°, Rohr; 36%. Bei der 2. Rk. als Nebenprod. XII; 10%. — 2-Methyl-3-phenylchinazolons-(4), F. 145–146°, aus 2-Methylchinazolons-(4) u. II, 24 Std., 200°, Rückflüß, 17%. — Anthranilsäurehydrasid (VII), F. 121–122°, aus VI u. IX, 24 Std., 120°, Rückflüß; 37%; daneben N-[2-Aminobenzoyl]-butylamin (VIII), F. 85–86°; 5%. — 3-Amino-2-methylchinazolons-(4), F. 147–148° (Bzn., A.), aus 2-Methylchinazolons-(4) u. IV, $2\frac{1}{2}$ Std., 120°, Rückflüß; 29%. — N-[2-Nitrobenzoyl]-butylamin (XIV), $C_{11}H_{14}O_3N_2$, F. 55–57°, aus 2-Nitrobenzoesäure nach LEONARD (l. c.) analog N-[2-Nitrobenzoyl]-piperidin, farblose Prismen; 73%. — Hydrierung von 44,2 g XIV in 200 cm³ A. in Ggw. von 0,2 g PtO₂ (25°, 3–4 at) lieferte 34,5 g (Rohprod.) VIII. — Beim Erhitzen von 5 g VIII u. 3 g IX (170°, 6 Std.) wurden nach Zugabe von 20 cm³ W. u. einigen Tropfen NH₃ zum erkalteten Gemisch 4,6 g VI erhalten. — 1-Methylchinazolons-(4) (XI), $C_9H_8ON_2$, F. 136–137°, 10 g X u. 6,25 g IX wurden nach 18 Std. Erhitzen auf 130° bei 7 mm dest.; der nach 2 tägigem Stehen im Eisschrank teilweise krist. Rückstand wurde mit 10 cm³ kaltem Bzl. gewaschen u. in einem sd. Gemisch von 20 cm³ Bzl. u. 5 cm³ A. gelöst; mit 15 cm³ PAe. Ausscheidung eines bei Kühlung erstarrenden Öls; sehr zerfließliche Prismen aus Bzl.–Ae. u. Bzl.; 0,86 g Pikrat, $C_{13}H_{11}O_8N_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 246–247° (Zers.). Hydrochlorid, $C_9H_8ON_2 \cdot HCl$, Prismen aus A., F. 245–246°. Aus den Mutterlaugen von XI wurden noch 1,54 g Hydrochlorid u. 2,68 g Pikrat gewonnen; Gesamt-ausbeute an XI 30%. — Wenn der gleiche Ansatz nur 4 Std. auf 125° erhitzt wurde, erhielt man 0,72 g einer Verb. von je 1 Mol X u. XI, $C_{17}H_{17}O_3N_2$, F. 135–136°, aus A. u. Bzl., graustichige Kristalle. (J. org. Chemistry 13. 903–10. Nov. 1948. Urbana, Ill., Univ.) LEHMSTEDT. 3272

A. Max Paquin, Neuartige Umsetzungsprodukte von Harnstoff mit Aldehyden und Ammoniak oder Aminbasen. Aldehydammoniakverb. reagieren mit Harnstoffen, Thioharnstoffen, Guanidinen u. ihren Substitutionsprodd. unter Bldg. von Triazinderiv. I. Die Umsetzungen können auch mit Aminen, Aldehyden u. Harnstoffen durchgeführt werden. Die Prodd. können durch Nachbehandlung weiter modifiziert werden.

Versuche: Umsetzung von Harnstoff (II) mit braunem zers. Acetaldehyd-Ammoniak durch Verrühren bei ansteigender Temp. bis 125° gibt braunes, mit 10–15% W. verflüssigbares Harz (Schaummittel). — 1-Keto-3,5-dimethylheptahydro-2,4,6-triazin (IV), $C_7H_{11}ON_3$, F. 190° (Zers.) aus II u. frisch hergestelltem Acetaldehyd-Ammoniak (III) in W. bei 55–75°, nach Abkühlen auf 0° u. Absaugen



X = O, S, NH
R₁, R₂ = H oder Alkyl
R₃ = Alkyl oder Cycloalkyl

Kristalle aus A. + 20% Aceton; 71% (Ausbeute). — *1-Thio-3,5-dimethylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_8H_{11}N_3S$, F. 180° (Zers.) analog aus III u. Thioharstoff (V), Kristalle aus W., 87%. — *1-Imino-3,5-dimethylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_8H_{12}N_4$, F. 156—157°, analog aus III u. Guanidinitrat, Kristalle aus W.; 54%. — *1-Keto-2,3,5,6-tetramethylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_7H_{15}ON_3$, analog aus III u. symm. Dimethylharnstoff, Kristalle aus A.; 55%. — *1-Keto-3,5-dipropylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_9H_{19}ON_3$, aus Butyraldehyd-Ammoniak u. II in A. + W. bei 50—70°, Kristalle aus A.; 74%. — *1-Keto-3,5-dimethyl-3,5-diphenylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_{17}H_{19}ON_3$, analog aus Phenylacetaldehyd-Ammoniak u. II, Kristalle aus A.; 68%. — *symm. Bis- $[\alpha$ -aminoäthyl]-harnstoff*, durch Eintragen von Acetaldehyd in 25%ig. NH_3 bei 8—10°, erwärmen auf 25° u. Zugabe einer wss. Lsg. von II bei 35—38°, nach Ausschütteln mit Ae. u. Abdampfen bleibt die krist. Verb. zurück. Das Reaktionsgemisch gibt beim Verrühren bei 60—70° IV. — Aus den beschriebenen Triazinen werden beim Erhitzen auf 125° braune spröde Harze erhalten. — *Verb. $C_8H_{20}N_3S_2$* , F. 177° (Zers.), aus V, NH_3 u. CH_2O -Lsg. durch Verrühren bei 20—25°, Kristalle aus W.; 87%. — *1-Keto-4-methylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_6H_9ON_3$, F. 199° (Zers.), aus II, CH_3NH_2 u. CH_2O durch Rühren in W. bei 55°, Kristalle aus A.; 68%. — *1-Keto-4-propylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_6H_{13}ON_3$, F. 182°, analog aus II, Propylamin u. CH_2O bei 10 bis 20°, Nadeln aus A.; 62%. — *1-Keto-4-isobutylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_7H_{15}ON_3$, F. 194°, analog aus II, Isobutylamin u. CH_2O , Kristalle aus A.; 51%. — *1-Keto-4-cyclohexylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_9H_{17}ON_3$, F. 205° (Zers.), analog aus Cyclohexylamin (VI), Kristalle aus A.; 64%. — *1-Thio-4-methylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_4H_9N_3S$, F. 169° (Zers.), analog aus V, CH_3NH_2 u. CH_2O , Kristalle aus A. + Bzl.; 63%. — *1-Thio-4-isobutylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_7H_{15}N_3S$, F. 142°, analog aus V, Isobutylamin u. CH_2O , Kristalle aus A.; 68%. — *1-Thio-4-cyclohexylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_9H_{17}N_3S$, F. 176°, analog aus V, VI u. CH_2O , Kristalle aus A.; 72%. — *1-Keto-4-aminoäthylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_8H_{12}ON_4$, F. 176—177°, aus II, Äthylendiamin (VII) u. CH_2O in W. bei 20—25°, Kristalle aus W. + A. (3:1); 68%. — β,β' -*Bis-[1-ketohexahydro-2,4,6-triazinyl-(4)]-diäthylamin*, aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 185—190°. — *1-Thio-4- β -aminoäthylhexahydro-2,4,6-triazin*, $C_6H_{12}N_4S$, F. 140° (Zers.), aus V, VII u. CH_2O bei 20—25°, Kristalle aus W.; 54—88%. — β,β' -*Bis-[1-Thiohexahydro-2,4,6-triazinyl-(4)]-diäthylamin*, aus vorst. Verb. durch Erhitzen über den F., Kristalle. — *Bis-[1-thiohexahydro-2,4,6-triazinyl-(4)]-äthylen*, $C_8H_{16}N_4S_2$, F. 209—210°, aus V, VII u. CH_2O bei 20—25°, Kristalle aus A.; 75%. — *1-Keto-4- β -oxyäthylhexahydro-2,4,6-triazin*, aus II, Aminoäthanol u. CH_2O bei 20°, nicht krist. Substanz. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 267—71. Okt. 1948. Frankfurt/Main.)

K. FABER. 3313

W. W. Kisselew und R. A. Konowalowa, *Über die Alkaloide der wildwachsenden Mohngarten*. 3. Mitt. *Alkaloide des Papaver bracteatum*. (7. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 10. (72.) [1940.] 641.) Aus der in Transkaukasien wildwachsenden Mohngart Papaver bracteatum (Alkaloidgeh. 0,15—0,18%) wurden *Isothebain* (I), *Oripavin* (II) sowie 2 bisher unbekannt Alkaloide isoliert, die von Vff. *Bractein* (III) u. *Bractamin* (IV) genannt wurden. Die Trennung gelang durch die verschied. Löslichkeit der Alkaloide oder deren Hydrochloride in A., Aceton, Ae., Chlf. oder Laugen. III erwies sich als Isomeres des Corytuberins. Der Drehwert läßt vermuten, daß es den Aporphinalkaloiden der Glaucingruppe nahesteht. IV ist ein opt.-inakt. Isomeres des Corypalin.

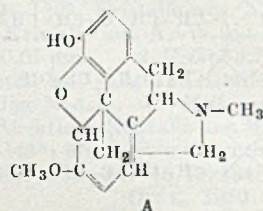
Versuche: *Isothebain* (I), $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 203—204°, lösl. in verd. A.; die Lsg. sowie I selbst werden an der Luft grün; mit konz. HNO_3 dunkelviolette, später rotbraun werdende Färbung; reagiert in A. u. Aceton alkal.; $[\alpha]_D$ in A. + 276,5°. *Hydrochlorid*, Zers. bei 213—214°. *Perchlorat*, F. 255° (Zers.). *Jodmethylat*, $C_{19}H_{21}O_3N \cdot CH_3J$, F. 237° (Zers.). — *O-Acetylisothebain*, $C_{21}H_{23}O_4N$, F. 143—145°; aus I u. $(CH_3CO)_2O$ in Ggw. von Pyridin durch Istd. Erhitzen auf dem Wasserbad; aus PAe. gelbliches Kristallpulver; $[\alpha]_D$ in Chlf. + 197,3°. — *O-Acetyl-N-acetylisothebain*, F. 60—70°; aus I u. $(CH_3CO)_2O$ im Überschuß durch Istd. Kochen. — *Oripavin* (II), $C_{18}H_{19}O_3N$, F. 201—202°; mit konz. H_2SO_4 braune, mit konz. HNO_3 gelbe, mit $FeCl_3$ schmutzgrüne Färbung; $[\alpha]_D$ in Chlf. — 232,4°. *Hydrochlorid*, F. 258—259° (Zers.). — *Bractamin* (IV), $C_{11}H_{15}O_2N$, F. 216°; aus A. Kristallpulver; reagiert in A. alkalisch. *Hydrochlorid*, F. 143°. *Pikrat*, F. 184 bis 186°. *Jodmethylat*, F. 220—221°. — *Bractein* (III), $C_{19}H_{23}O_4N$, F. 230° (Zers.); aus A. Nadeln; mit $FeCl_3$ schmutzgrüne Färbung; $[\alpha]_D$ in A. + 120°. *Hydrochlorid*, F. 258° unter vorheriger Schwärzung u. Erweichung. *Perchlorat*, F. 231—232° (Zers.). *Jodmethylat*, Erweichung bei 190°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 142 bis 150. Jan. 1948. Inst. für Pharmakol., Chemotherapie u. pharmazeut. Chemie, Abt. für Alkaloide.)

v. KUTEPOW. 3500

R. A. Konowalowa und W. W. Kisselew, *Über die Alkaloide der Pflanzen der Familie Papaveraceae*. 9. Mitt. *Über den Bau von Oripavin*. (8. vgl. vorst. Ref.) Die Methylierung von Oripavin (I) mit Diazomethan lieferte *Thebain* (II). Unter Zugrundelegung der von

SCHÖFF (Liebigs Ann. Chem. 452. [1927.] 211) für II aufgestellten Formel konnte I die Struktur A oder eine A isomere Struktur mit vertauschter OH- u. OCH₃-Gruppe (B) haben, die der Enolform des Kodeinons entsprechen würde. Da die Verseifung von I kein Thebenin ergab, das aus B (u. aus II) bei Verseifung hätte entstehen müssen, kann für I Struktur A als gesichert gelten.

Versuche: *Oripavinmethyläther* (*Thebain*) (II), C₁₉H₂₁O₃N, F. 191—192°; aus *Oripavin* (I) u. *Diazomethan* (1 : 3) in Ae.; feine Täfelchen aus A.; [α]_D — 225,0°; mit konz. HNO₃ fahlgelbe, mit konz. H₂SO₄ blutrote, dann gelbe, beim Erwärmen schmutziggelblich werdende Färbung. *Pikrat*, aus A. F. 214°. — Beim Kochen von I mit 5%ig. HCl (5 Min.) amorphes Pulver, F. (unscharf) 214—224°, dessen Misch.-F. mit Thebeninhydrochlorid starke Depression zeigt. — *Thebenin*, Hydrochlorid; analog aus II; gelbe Kristalle aus W., F. 231—235°; mit konz. H₂SO₄ blaue, mit Alkalien gelbe, langsam dunkelnde Lösungen. — *O-Methyl-N-methylmetathebeninmethosulfat*, F. 265—266°, unter Erwärmen bei 258°; aus Thebeninhydrochlorid in wss. NaOH u. Dimethylsulfat aus A. Kristalle. *Jodmethylat*, aus vorst. Verb. in heißem W. mit KJ; Kristalle aus A., F. 243—244°. (Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 855—58. Mai 1948.)



A

E. Späth und M. Pailer, *Zur Konstitution des Emetins*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 979 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 348—61. 1948. Wien, Univ., II. Chem. Labor.)

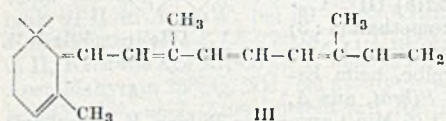
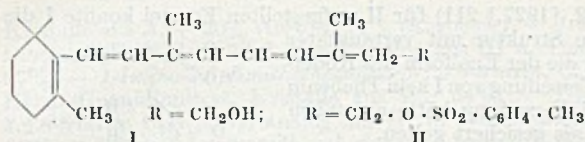
HERR. 3500

F. Šorm und L. Urbánek, *Über Terpene*. 4. Mitt. *Die Konstitution von Carotol*. (3. vgl. Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12. [1947.] 554.) *Carotol*, ein Sesquiterpenalkohol, welcher schon von ASAHINA u. TSUKAMOTO (C. 1926. I. 1820) aus dem äther. Öl von *Daucus carota* isoliert worden war, enthält wahrscheinlich ein hydriertes 1.7-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalin-Skelett mit einer Doppelbindung zwischen 2 tert. C-Atomen. Es bildet eine Ausnahme auch vom Standpunkt der Isoprenregel unter den bisher isolierten natürlich vorkommenden Substanzen. Die physikal. Konstanten des von Vff. isolierten Prod. stimmen nicht ganz mit den von ASAHINA gefundenen überein. Ein von ihm beschriebenes *Dibromid* konnte nicht isoliert werden, aber die Doppelbindung wurde durch Hydrierung bewiesen. An dem analog ASAHINA erhaltenen *Triol* wurde durch Oxydation mit HJO₄ nachgewiesen, daß die drei Hydroxylgruppen nicht vicinal liegen. Das isolierte *Diketon*, das kein Semicarbazon lieferte u. auf Grund polarograph. Unters. keine aliph. Aldehydgruppe aufwies, war Beweis für die Lage der Doppelbindung im Kern. Ein auf anderem Wege als nach ASAHINA erhaltenes Oxyd wird als ein *α-Epoxyd*, ident. mit *Dawcol*, angesehen.

Versuche: Das gelbbraune äther. Öl von *Daucus carota*, [α]_D¹⁸ 1,2° ± 0,2 (c = 3,932); D₄²⁰ 0,9541; VZ. 27,5, wurde mit geheizter WIDMER-Kolonne in 5 Fraktionen zerlegt, die Fraktionen Kp._{0,41-0,48} 91—111° wurden nochmals fraktioniert. Die Fraktion Kp._{0,25} 97—98° enthielt *Carotol* (I), C₁₅H₂₆O, [α]_D¹⁸ + 6,9° ± 0,1 (c = 8,213; A.); n_D²⁰ 1,4997; D₄²⁰ 0,9702; Mol.-Refr. [MR]_D 67,4; 29% (Ausbeute). — *Dihydrocarotol*, C₁₅H₂₈O. I wurde in Eisessig in Ggw. von PtO₂ bei 20° hydriert; Kp.₁₁ 131—133°; [α]_D¹⁸ 3,1° ± 0,1 (c = 4,111; A.); n_D 1,4900; D₄²⁰ 0,9541; [MR]_D 68,01. — *Carotoloxyd*, C₁₅H₂₆O₂. I wurde mit einer äther. Perphthalsäurelsg. 3 Tage bei —3° aufbewahrt. Die äther. Lsg. wurde mit NaOH u. W. gewaschen, der Rückstand aus Bzl. u. Hexan umkrist.; F. 118° (nach Sublimation im Vakuum); [α]_D¹⁸ — 24,0° ± 0,5 (c = 8,900; A.); 29,1%. — *Triol*, C₁₅H₂₆O₃, (im Original C₁₅H₂₆O₃; der Referent). Eine Lsg. von I in Eis-Aceton wurde mit einer wss. KMnO₄-Lsg. versetzt, MnO₂ abfiltriert, nach Konzentrieren im Vakuum mit Chlf. extrahiert u. mit NaOH gewaschen, F. 142° (Heptan-Bzl. 1 : 1); [α]_D¹⁸ — 1,4 ± 0,35 (c = 2,835; A.); 36,5%. — Bei der Oxydation vorst. Verb. wurde I Mol HJO₄ verbraucht; C₁₅H₂₆O₃, F. 98° (Bzl.); [α]_D¹⁸ + 12,6 ± 0,2 (c = 2,666; A.); dabei bildeten sich weder HCHO noch Aceton. — Die Dehydrierung von I über Pd-Kohle, 27 Std. bei 270—280° im CO₂-Strom, lieferte neben gasförmigen Prodd. *Azulen*, C₁₅H₁₈. Das Rohprod. wurde fraktioniert u. ein blaues Öl erhalten, Kp._{0,73} 100—120°, welches über das H₃PO₄-Anlagerungsprod. u. durch Chromatographieren u. Sublimation gereinigt wurde. — Aus der azulenfreien Fraktion durch Fraktionieren u. Chromatographieren an Al₂O₃ wurde ein Naphthalinderiv. isoliert, dessen *Pikrat*, C₂₁H₂₁O₇N₃, F. 91° (absol. A.), durch Erhitzen in Heptan zerlegt u. chromatographiert in 60%ig. Ausbeute einen *KW-stoff*, C₁₅H₁₈, F. 60°, ergab; *Styphnat*, C₂₁H₂₁O₈N₃, F. 120° (Alkohol). (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 13. 49—56. Jan./Febr. 1948. Prague, Techn. Univ. Dep. of Organ. Technology.)

FAASS. 3600

P. Karrer und R. Schwyzer, *Überführung von Vitamin A in Anhydrovitamin A und ein Carotinoid, wahrscheinlich identisch mit β-Carotin*. Bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäurechlorid auf das *K-Salz des Vitamins A* (I) bildet sich zum kleineren Teil der ent-



eine einzige chromatograph. Trennung zur Reinigung genügt. Neben III entstehen in geringen Mengen Verb. vom Charakter der Carotinoid-Farbstoffe, darunter eine Substanz, deren Absorptionsbanden, CARR-PRICE-Spektr. u. deren biol. Aktivität für β -Carotin spricht. Die partielle katalyt. Red. von III läßt etwas *Azerophen* entstehen.

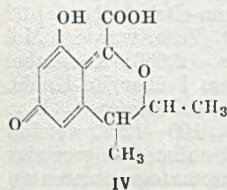
Versuche: (Alle Operationen in N₂-Atmosphäre.) *p*-Toluolsulfonsäureester des Vitamin A (II): Kristallines Vitamin A in Toluol tropft man auf kristallines Kalium-tert.-Amylat, versetzt die tiefrote Lsg. nach $\frac{1}{2}$ Std. mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Toluol u. läßt über Nacht bei -10° stehen; dann verd. man mit Ae., wäscht mit Sodalg., schüttelt die Ae.-Schicht mit K₂CO₃ u. entfernt mit frisch gefälltem Ag-Carbonat den größten Teil des überschüssigen Chlors. Zur vollständigen Entfernung des Chlors verdampft man den Ae., nimmt den Rückstand in PAe. u. CH₃OH auf u. entmischt mit 2 Tropfen NH₃-Lsg.; die PAe.-Schicht enthält ein Öl, das ca. 30% II u. hauptsächlich *Anhydrovitamin A* (III) enthält. CARR-PRICE-Rk. blau, 623 $m\mu$. — Umsatz mit NaJ: Das vorst. beschriebene Öl wird in Aceton gelöst, mit NaJ versetzt u. auf 60° erhitzt (45 Min.). Dabei scheidet sich toluolsulfonsaures Na aus. Man erhält ein Öl, das aus PAe. an Ca(OH)₂ chromatographiert wird. Der gelbe Durchlauf u. die unterste gelbrote Schicht des Chromatogramms ergeben nach nochmaliger Chromatographie ein Prod., das Absorptionsbanden bei 452 u. 484 $m\mu$ (PAe.) zeigt (β -Carotin?). — *Anhydrovitamin A* (III): Die gelben Öle, die sich mit PAe. sehr leicht durch die Absorptionssäulen durchwaschen lassen, werden aus Hexan an Al₂O₃ chromatographiert. Der Durchlauf ergibt ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl, das aus Pentan bei -80° krist. (3 Tage); orangegelbe Kristallbüschel, F. 75° . — Katalyt. Red. von III (A., 2%ig. Pd-CaCO₃, Zimmertemp., n. Druck). Das Reduktionsprod. wird nach dem Abdampfen des Lösungsm. an Al₂O₃ absorbiert. Die erste Fraktion davon wird aus Pentan an Al₂O₃ nochmals chromatographiert. Der Geh. an *Azerophen* der einzelnen Fraktionen wird spektroskop. festgestellt. (Helv. chim. Acta 31. 1055–62. 15/6. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

MOHR. 3800

T. S. Gore, T. B. Panse und K. Venkataraman, *Die Konstitution des Citrinins*. Die von COYNE, RAISTRICH u. ROBINSON (C. 1932. I. 1108) dem Citrinin zugeschriebene Konst. ist nicht im Einklang mit dem Verh. seiner Abbauprod.; das beim Abbau erhaltene Resorcinderiv. gibt eine Bisbenzolazoverb., die auf Grund ihres Absorptionsspektr. als ein 4,5-dialkylsubstituiertes Resorcinderiv. erkannt wurde. Da das Abbauprod. (F. wasserfrei 98–99°) mit dem nach SHAH u. ROBINSON (J. Chem. Soc. [London] 1934. 1491) synthetisierten 5-Methyl-4-äthylresorcin, F. $79-82^\circ$, nicht ident. ist, muß es 4-Methyl-5-äthylresorcin (II) sein. 2,6-Bisbenzolazo-5-methyl-4-äthylresorcin u. das Bisbenzolazoderiv. von I haben eine Absorptionsbande mit $\lambda_{\max} \sim 415m\mu$; $\epsilon_{\max} \sim 60000$, während 4,6-Bisbenzolazoresorcin u. 4,6-Bisbenzolazo-2-äthylresorcin 2 Absorptionsbanden haben: $\lambda_{\max} \sim 415m\mu$; $\epsilon_{\max} \sim 20000$ u. $\lambda_{\max} \sim 340m\mu$; $\epsilon_{\max} \sim 36000$. Nach COYNE u. Mitarbeitern (l. c.) sollen die durch Oxydation des Dimethyläthers von I entstehenden Säuren vom F. 142 bis 146° u. 98–99° keine Anthrachryson-Rk. geben. Demgegenüber stellen Vff. fest, daß die II entsprechende synthet. gewonnene 3,5-Dimethoxy-2-methylbenzoesäure eine positive Anthrachryson-Rk. gibt. Vff. schreiben daher dem Citrinin die gleiche Formel (IV) zu wie CRAM (C. 1948. II. 84) (J. Amer. chem. Soc. 70. 2287. Juni 1948. Bombay, Univ.)

OHLE. 3950

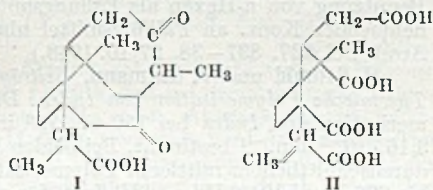
Th. M. Meijer und H. Schmid, *Über die Konstitution des Eugenins*. Aus wildwachsenden Gewürznelken (*Eugenia aromatica*) (vgl. MEIJER, Rec. trav. Chim. Pays Bas 65. [1946.] 843) war Eugenon (I) (SCHMID u. MEIJER C. 1949. II. 645) u. Eugenin (II) isoliert worden. I ist 2,4,6-Trimethoxybenzoylacetone, für II wurde jetzt die Konst. als 2-Methyl-5-oxy-7-methoxychromon bewiesen u. durch Synth. bestätigt. Durch Behandlung des bekannten 2-Methyl-5,7-dioxychromons (III) mit äther. Diazomethan wird die OH-Gruppe am C-5 erfahrungsgemäß kaum angegriffen. Es entstand bei dieser Behandlung II.



Versuche: Isolierung des II aus 955 g Nelken durch Verteilungs-, Extraktions- u. Kristallisationsverfahren ergab 1,5 g II, $C_{11}H_{10}O_4$, F. 119–120°, Kristalle aus A., $FeCl_3$ -Rk. in wss. A. rotviolett. — *Eugeninacetat*, $C_{13}H_{12}O_5$, Kristalle aus A.–W. oder Essigester-PAe., F. 152,5–153,5° nach Sublimation bei 135°/0,01 mm. — *2-Methyl-5,7-dioxychromon* (III), $C_{10}H_8O_4$, F. 278–279°, aus II mit HJ, 1,5 Std., 150°; aus A. Kristalle. *Diacetat*, $C_{14}H_{12}O_6$, F. 139,5–140,5°, aus A. oder Bzl.–PAe. seidige Nadeln. — *4-Methoxy-2,6-dioxyacetophenon*, $C_9H_{10}O_4$, aus II mit wss. KOH, 1 Std. Rückfluß, Kristalle aus W. oder Ae.–PAe., nach Sublimation bei 110°/0,01 mm, F. 141–143°; Misch-F. mit synth. Material 140–141,5°, Farbrrk. gleich. (Helv. chim. Acta 31. 1603–07. 15/10. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) OFFE. 3950

Peter Reichard, *Verteilungschromatographie der Ribonucleoside an Stärke*. Die Säule bestand aus gewöhnlicher Kartoffelstärke des Handels, die 24 Std. im Soxhlet mit CH_3OH extrahiert worden war. Länge der Säule 200 mm, Durchmesser 23 mm. Lösungsm.: mit W. gesätt. Butanol. Durchlaufgeschwindigkeit 5–7 cm³/Std. Spektrophotometr. Best. der Ribonucleoside bei $\lambda = 262 m\mu$. (für Uridin u. Adenosin), bei 248 $m\mu$ (für Guanosin) u. 270 $m\mu$ (für Cylidin). Mischungen von je 5 mg der 4 reinen Nucleoside lassen sich unter diesen Bedingungen glatt trennen. Dauer ca. 80 Std. Ausbeute 90–100%. (Nature [London] 162. 662. 23/10. 1948. Stockholm, Karolinska Inst.) OHLE. 3950

R. B. Woodward, F. J. Brutschy und Harold Baer, *Die Struktur der Santonsäure*. Vff. diskutieren u. geben eine neue tricycl. Strukturformel für *Santonsäure* (I) an. Sie erhärten ihre Annahme bes. durch oxydative Abbau zu *Santorsäure* (II) u. damit, daß sie unter Einbeziehung einer MICHAEL-Reaktion einen weiteren, wahrscheinlich für gesätt. cycl. Säuren allg. anwendbaren Reaktionsverlauf mit Alkali annehmen, der von II zu *Santoronsäure* (III) führt, die Vff. mit synthet. erhaltenem *2,3,6-Tricarboxyheptan* ident. fanden.



Versuche: *Santorsäure* (II) wurde aus I (F. 165–168°, UV-Spektr.: λ_{max} 301 $m\mu$, ϵ_{max} 1,56) durch Oxydation mit 5%ig. $KMnO_4$ in Sodalg. in 16%ig. Ausbeute dargestellt; Kristalle aus Ae./ $CHCl_3$, F. 181 bis 182°. — II gab durch Schmelzen mit NaOH bei 280° in 15 Min. *Santoronsäure* (III), $C_{10}H_{16}O_6$, Kristalle aus Ae., F. 125–127°. — *2,5,6-Tricarboxyheptan*, $C_{16}H_{22}O_6$, dargestellt nach den Methoden von CORNUBERT u. BORRELL (Bull. Soc. Chim. [4] 47. [1930.] 301) u. RUZICKA u. STEINER (Helv. chim. Acta 17. [1934.] 614), Kp._{0,2} 142–143°, gab bei Hydrolyse mit 20%ig. alkoh. NaOH in 24 Std. ein *2,3,6-Tricarboxyheptan*, Kristalle aus Ae./PAe., F. 133–134°, bei Hydrolyse mit konz. HCl in 6 Std. u. anschließendem Schmelzen mit NaOH bei 280° aber ein isomeres *2,3,6-Tricarboxyheptan*, $C_{10}H_{16}O_6$, Kristalle aus Ae., F. 126–129°, Misch-FF. mit dem synthet. dargestellten Isomeren 104 bis 121°, mit III dagegen 125,5–127,8°. — I wurde in 22%ig. Ausbeute nach WEDEKIND u. JÄCKH (J. prakt. Chem. 139. [1934.] 131) in *Aposantonsäure*, F. 156–158°, übergeführt, die mit Benzoesäure in $CHCl_3$ bei 0° in 48 Std. in 90%ig. Ausbeute ein *Oxylacton*, $C_{14}H_{20}O_4$, gab, Kristalle aus $CHCl_3$, F. 193–194,5°. Letzterer lieferte mit Acetanhydrid ein kristallines *Acetylacton*, $C_{16}H_{22}O_5$, F. 160–163°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4216 bis 4221. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) LINDENBERG. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

P. Debye and A. M. Bueche, *Intrinsicviscosität, Diffusion und Sedimentationsgeschwindigkeit von Polymeren in Lösung*. (Vgl. C. 1948. II. 175.) Durch eine Verallgemeinerung der EINSTEIN'schen Theorie für impermeable Kugeln werden Intrinsicviscosität (intrinsic viscosity), Diffusion u. Sedimentationsgeschwindigkeit von Polymeren in Lsg. berechnet. Das geknäulte polymere Mol. wird als Kugel angenommen, welche den Flüssigkeitsfluß durch ihr Inneres behindert, u. zwar nur bis zu einem Grad, der abhängig ist von der mittleren D. im Raum des polymeren Mol. in Lösung. Das Ausmaß der Abschirmung (shielding) des Flüssigkeitsflusses bestimmt den Exponenten in der bekannten Exponentialgleichung zwischen Intrinsicviscosität, Diffusion oder Sedimentationsgeschwindigkeit u. Molekulargewicht. An Hand eines Beispiels wird gezeigt, wie man die Dimensionen des linearen Mol. aus den experimentellen Viscositätsdaten ableiten kann. Ein Vgl. dieser Werte mit denen aus Interferenzmessungen ergab befriedigende Übereinstimmung. Die Beziehung zwischen Intrinsicviscosität u. Mol.-Gew. ist ziemlich indirekt und hängt wesentlich von dem Typ des polymeren Mol. ab. In den meisten Fällen sind die polymeren Moll. entschieden starrer u. nehmen daher in Lsg. einen größeren Raum ein, als

man ihn aus Modellen mit freier Rotation um die Bindungen erwarten müßte. (J. chem. Physics 16. 573—79. Juni 1948.) GOTTFRIED. 4000

J. W. Breitenbach und **H. Schneider**, *Die Kinetik der Verzögerung von Polymerisationsreaktionen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 34 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 1—12. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) HERR. 4000

H. Benoit, *Berechnung der Abweichung des quadratischen Mittels zwischen den Enden von verschiedenen molekularen Ketten der üblichen Art*. Rein theoret. Arbeit. Die Berechnung wird für den Fall frei rotierender aliphater Ketten durchgeführt. Bei Vorliegen von ster. Hinderung oder von Wechselwirkg. zwischen den einzelnen Gruppen können nur Teilsgg. angegeben werden. Speziell Anwendung auf aliphate Ketten, Cellulosederiv., Polypeptidketten u. naturgummähnliche Substanzen. (J. Polymer Sci. 3. 376—88. Juni 1948. Straßburg, Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire.) FUCHS. 4000

Egbert Kunst, *Die bevorzugte Adsorption und die Diffusion des Lichtes in makromolekularen Lösungen binöser Gemische*. Bei der Best. des Mol.-Gew. nach der Lichtstreuungsmethode wird häufig eine Abhängigkeit des Mol.-Gew. von der Zus. der Mischung gefunden, die durch bevorzugte Adsorption des Lösungsm. durch die polymere Substanz hervorgerufen wird. An Polystyrolen vom bekannten Mol.-Gew. ($0,65 \cdot 10^6$ u. $1,75 \cdot 10^6$) werden die Änderungen des Abstandes R der Knäuelenden in Abhängigkeit von verschied. Fällungsmitteln untersucht. Mit A. findet man bei allen Lösungsmitteln bevorzugte Adsorption, u. zwar abnehmend in der Reihenfolge C₆H₆; CHCl₃, CCl₄. Dagegen findet bei Benutzung von n-Hexan als Fällungsmittel keine bevorzugte Adsorption statt. Mit zunehmender Konz. an Fällungsmittel nimmt der Abstand R ab. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 837—38. 27/10. 1948.) W. KAUFMANN. 4010

H. Schmid und **V. Gutmann**, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 1. Mitt. *Thermische Polymerisation von Inden*. Die Geschwindigkeitskonstante der therm. Polymerisation von Inden bei 150 u. 175° in Abwesenheit von O₂ wird zu $6,0 \cdot 10^{-6}$ bzw. $3,16 \cdot 10^{-5}$ min.⁻¹ bestimmt. Bei beiden Polymerisationstemp. entstehen Polymere von durchschnittlichem mittleren Polymerisationsgrad 3,9 bzw. 3,7. (J. Polymer Sci. 3. 325 bis 336. Juni 1948. Wien, TH, Inst. für physikal. Chemie.) LANTZSCH. 4010

F. Pass, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 2. Mitt. *Die Verteilungsfunktion der thermischen Polymeren des Indens*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch therm. Polymerisation bei 157,5° unter N₂ hergestelltes Polyinden wird durch Ausfällen mit Butylalkohol aus Bzl. oder mit Methylalkohol aus Ä. in Fraktionen von Mol.-Gew. von 200—1200 zerlegt. Diese Werte werden benützt, um die Verteilungsfunktion dieser Polymeren mit extrem niederen Mol.-Gew. zu berechnen. (J. Polymer Sci. 3. 327—35. Juni 1948.) LANTZSCH. 4010

V. Gutmann, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 3. Mitt. *Über den Einfluß molekularen Sauerstoffes auf die Indenpolymerisation*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Polymerisation von Inden, die rein therm. bei 30 bzw. 40° überhaupt nicht stattfindet, verläuft unter dem Einfluß von O₂ mit beachtlicher Geschwindigkeit. Hierbei wird O₂ absorbiert unter Bldg. eines „Oxydpolymeren“ oder „Polyindenperoxyds“. Das n. Polymere kann durch Ausfällen mit Methanol abgetrennt werden. (J. Polymer Sci. 3. 336 bis 344. Juni 1948.) LANTZSCH. 4010

V. Gutmann, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 4. Mitt. *Über Polyindenperoxyde*. (3. vgl. vorst. Ref.) Versetzt man die in Ggw. von O₂ aus Inden erhaltenen Polymerisationsprodd. mit Methanol, so fällt Polyinden aus. In Lsg. bleibt ein sauerstoffhaltiges Polymeres, das aus Bzl. mit PAc. umgefällt werden kann. Fraktionierung führt zu Substanzen mit Mol.-Gew. von 300—3000. Bromtitration deutet darauf hin, daß die niedrigmol. Proben ca. 1 Doppelbindung pro Polymermol. enthalten. Die qualitative Prüfung auf Peroxyd ist positiv, aber jodometr. Titration gibt nur 42,5% des unter der Annahme, daß jedes Oxypolymeres eine endständige Peroxydgruppe enthält, berechneten akt. Sauerstoffgehalts. (J. Polymer Sci. 3. 518—24. Aug. 1948.) LANTZSCH. 4010

F. Halla und **W. Schützner**, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 5. Mitt. *Reaktionskinetik der Indenvulkanisation*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. von Inden mit S führt zu einem Polymeren, das 1 Schwefelatom pro Indeneinheit enthält. Angabe des Brechungsindex u. des Absorptionsspektr. des Polymeren. Unters. der Kinetik der S-Rk. mit u. ohne Zusatz von Beschleunigern (N-cyclohexyldithiocarbaminsaures Cyclohexylamin u. piperidinodithiocarbonsaures Piperidin), um den Einfl. der Beschleuniger auf die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Temperaturabhängigkeit der Rk. festzustellen. (J. Polymer Sci. 3. 525—34. Aug. 1948.) LANTZSCH. 4010

F. Halla und **W. Schützner**, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 6. Mitt. *Weiterpolymerisierung von Indenfraktionen*. (5. vgl. vorst. Ref.) Herst. von Polyinden durch therm. Polymerisation bei 175°. Zerlegung in 9 Fraktionen vom Mol.-Gew. 300 bis 800 durch fraktionierte Fällung aus Ac.-Lsg. mit Methanol. Die Beobachtung von

WHITBY u. KATZ (J. Amer. chem. Soc. 50, [1928.] 1160), daß Bromtitration zu einer Doppelbindung pro Polymermol. führt, wird bestätigt. Diese Doppelbindung ist aber nicht mehr zur Polymerisation fähig, da sich die Mol.-Geww. verschied. Fraktionen nicht wesentlich ändern, wenn sie Polymerisationsbedingungen (500 Std. in N₂-Atmosphäre bei 125°) ausgesetzt werden. (J. Polymer Sci. 3. 535—38. Aug. 1948.) LANTZSCH. 4010

V. Gutmann, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 7. Mitt. *Die Beschleunigung der Indenpolymerisation durch die Oxypolymeren des Indens*. (6. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten unter reinem N₂ den Einfl. von *Polyindenperoxyd* (I, Polymerisationsgrad ca. 6) auf die Polymerisationsgeschwindigkeit v von *Inden* (II). Die Konz. c an I betrug 10^{-4} , 10^{-3} u. 10^{-2} Mol I/Mol II, die Versuchstemp. 120°. v ist um so größer, je höher c . Ferner läuft die Rk. mit I schneller als die rein therm. Polymerisation von II. Der Polymerisationsgrad P des II-Polymerisates steigt von ca. 5 für $c = 10^{-2}$ auf 7 für $c = 10^{-1}$. Die Gesamtrk. läßt sich in bezug auf II nach der 1. Ordnung darstellen. Die beschleunigende Wrkg. von I ist jedoch bedeutend geringer als die von Benzolperoxyd. I wird während der Rk. verbraucht, wobei pro Mol. II-Polymerisat 1,2—1,3 O-Atome eingebaut werden. Die Verss. zeigen, daß I nur sehr langsam therm. zerfällt. (J. Polymer Sci. 3. 642—45. Okt. 1948.) FUCHS. 4010

V. Gutmann, *Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation*. 8. Mitt. *Bemerkung zur Polymerisationsbeschleunigung durch Sauerstoff*. (7. vgl. vorst. Ref.) Bei der Polymerisation von *Inden* in Ggw. von O₂ bei 40° werden rund 2 O-Atome pro Mol. Polyinden (Polymerisationsgrad 4—5) in das Polymerisat eingebaut. Wahrscheinlich werden prim. hochaktive peroxyd. Zwischenprodd. gebildet. (J. Polymer Sci. 3. 646. Okt. 1948.) FUCHS. 4010

A. Ja. Pawluschina und M. W. Poljakow, *Einfluß der Oberfläche auf die Polymerisation von Vinylacetat*. Es wird die Vermutung geprüft, daß bei der Polymerisation von *Vinylacetat* die Größe der Gefäßwandung eine Rolle spielt. Arbeitsweise vgl. frühere Mitt. von POLJAKOW u. Mitarbeiter (C. 1949. II. 739). Gemessen wird der zeitliche Temperaturanstieg infolge der exothermen Rk. von den Anfangstemp. 60, 65 u. 71° aufwärts mit der Maßgabe, daß in einer 2. Versuchsreihe die Oberfläche durch Verwendung eines Einsatzes aus Glasperlen der gleichen Glassorte, aus der das Reaktionsgefäß besteht, vergrößert wird. Als Polymerisationsmittel diente Benzoylperoxyd. Es zeigte sich, daß die Induktionsperiode, die durch Erhöhung der Anfangstemp. verkürzt wird, bei Vergrößerung der Oberfläche eine weitere Verkürzung erfährt, die der Vergrößerung der Oberfläche direkt proportional ist. Auch die (in Bzl. bestimmte) Viscosität der Polymerisationsprodd. ist abhängig von der Oberfläche der festen Phase; sie ist durchweg höher bei größerer Oberfläche. Da die Induktionsperiode dem autokatalyt. Stadium der Rk. vorangeht, ist der Schluß auf einen heterogen-homogenen Mechanismus des Prozesses berechtigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 297 bis 299. 21/11. 1948.) R. KNOBLOCH. 4010

M. Yenson, *Verfolgung der Amylolyse durch Fällung mit Invertseifen*. Lösliche Stärke gibt bei pH 9,2 mit Invertseifen eine starke Trübung, während Dextrine nur geringe Trübungen geben. Bei pH 14 hingegen gibt Stärke eine geringe Trübung, während hochmolekulare Dextrine starke Fällungen geben. Der Stärkeabbau kann also durch Fällung mit Invertseifen nephelometr. verfolgt werden. ([Istanbul Univ. Tip. Fak. Mecmuasi] [Bull. Fac. Méd. Istanbul] 11. 121—28. 1948. Istanbul, Univ., Biochem. Inst.) STARY. 4050

V. J. Frilette, J. Hanle und H. Mark, *Der Austauschgrad der Cellulose in schwerem Wasser*. Cellulose tauscht einen Teil der H-Atome ihrer OH-Gruppen sehr schnell gegen D-Atome aus, wenn für eine ausreichende Bewegung des W. in dem Cellulosebausch durch Zusammendrücken u. Auflockern desselben gesorgt wird. Der Austauschgrad hängt von der Natur der Cellulosepräpp. ab. Der Austausch erfolgt in 2 Abschnitten: Er erfolgt im 1. Abschnitt, etwa innerhalb 1/2 Std., sehr schnell. Danach verläuft die Austauschgrad-Zeit-Kurve linear mit sehr kleinem Neigungswinkel. Der nach 1 Woche erreichte Wert unterscheidet sich nur wenig von dem nach 4 Std. erreichten. Durch Verlängerung dieser den 2. Reaktionsabschnitt darstellenden Geraden bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate (Austauschgrad) erhält man einen charakterist. Grenzwert für die schnell verlaufende 1. Reaktionsstufe, der aber größeren Schwankungen unterliegt als der nach 4 Std. ermittelte Austauschgrad. Vff. betrachten nun die schnelle Rk. als den Austausch aller derjenigen OH-Gruppen, an die die Deuteriummoleküle leicht herankommen können, d. h. also solcher OH-Gruppen, die an den ungeordneten Teilen der Cellulosefasern vorhanden sind, während die in den kristallinen Bereichen der Fasern liegenden infolge der dichteren Packung der Celluloseketten nur schwer mit dem Deuteriumoxyd reagieren. Demgemäß wird der während der 1. Reaktionsstufe erreichte Austauschgrad (4 Std.-Wert)

als Maß für die Zugänglichkeit der OH-Gruppen und mithin für den Prozentsatz der amorphen Bereiche der Cellulosefasern angenommen. Dieser 4 Std.-Wert ist fast unabhängig von kleinen Temp.- u. pH-Änderungen, welche überhaupt einen verhältnismäßig geringen Einfl. auf den Verlauf der Austauschgrad-Zeit-Kurven haben. Die prozentualen Zugänglichkeiten sind für verschied. Cellulosepräpp.: Baumwolle 21, Lintar 46, Holz-zellstoff 46, Viscosekunstseide 66. Die Werte sind von ähnlicher Größenordnung wie die von HENGSTENBERG u. MARK (C. 1929. I. 3088) durch Dichtebest. ermittelten Werte, während die durch Oxydation nach NICKERSON (C. 1942. II. 533), nach CONRAD u. SEROGGIE (C. 1945. II. 1854) u. die durch Periodatoxydation (GOLDFINGER, SIGGIA, MARK, Ind. Eng. Chem. 35. [1943.] 1082) ermittelten Werte viel niedriger liegen. Die noch tiefer liegenden Werte, die von ASSAF, HAAS u. PURVES (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 59) aus der Umsetzung von Cellulose mit Thalloäthylat errechnet wurden, werden darauf zurückgeführt, daß die Umsetzung in einem nichtquellenden Lösungsm. erfolgte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1107—13. März 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)

OHLE. 4050

G. R. Savur und A. Sreenivasan, Isolierung und Charakterisierung des Tamarinden-samen-Polysaccharids. Das Samenmehl von *Tamarindus indica* L. ist früher (GHOSE u. KRISHNA, Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. [1942.] 114; KRISHNA u. RAO, Chem. and Ind. 66. [1946.] 101; GHOSE, KRISHNA u. RAO, J. Sc. Ind. Res. 4. [1946.] 705) wegen seiner gelbildenden Eigg. als pektinreich bezeichnet u. als Ersatz für Pektin vorgeschlagen worden. Das Mehl enthält indessen kein echtes Pektin, sondern ein Polysaccharid, das frei von Estergruppen u. Galakturonsäure ist u. bei der Hydrolyse lediglich 28,42% Xylose, 16,19% Galaktose u. 55,36% Glucose liefert. Ein geringer Uronsäuregeh. (3,44%) wurde zwar festgestellt, aber nicht identifiziert. — Analyse des Samenmehls: Feuchtigkeit 10,80 bis 12,64%, Asche 8,09—10,55%, Polysaccharid 58,47—63,30%, rohe Proteine 15,28 bis 15,69% (1,1% Prolamin, 8,5% Albumin, 5,45% Glutelin), Ac.-Extraktstoffe 6,50—8,19%, Rohfaser 1,46—4,93%, Zucker 0%, Tannin 0—0,83%. — Das Polysaccharid wurde mit viel sd. W. extrahiert u. nach starken Einengen der Lsg. mit dem gleichen Vol. A. gefällt. Zur Abtrennung der Proteine wird die Lsg. des rohen Polysaccharids stark mit W. (1 : 100) verd. u. über Nacht stehengelassen, wobei der größte Teil der Proteine koaguliert. Das Polysaccharid red. FEHLING'sche Lsg. nicht u. gibt nicht die Pektinrk. von CARRE u. HAYNES. Es gibt dagegen flockige Ndd. mit Cu-, Ca- u. Ba-Salzen in alkoh. Medium. Mit kleinen Mengen Borax entsteht ein hochviscoses, gelatinöses Prod. ähnlich wie Tragacanth-Gummi. Von Pektinesterase oder Pektinase wird es nicht angegriffen. Takadiastase hydrolysiert es dagegen zum größten Teil unter Bldg. von 86% red. Zucker. (J. biol. Chemistry 172. 501—09. Febr. 1948. Bombay, Univ.)

OHLE. 4050

T. G. Halsall, E. L. Hirst, J. K. N. Jones und F. W. Sansome, Der Amylosegehalt der Stärke von wachsenden Kartoffelknollen. Die Stärke, die aus den beiden Kartoffelsorten Golden Wonder u. King Edward isoliert wurde, enthält im Mittel 17% Amylose. Änderungen des Amylosegeh. während des Wachstums der Kartoffelknollen lagen bei beiden Sorten innerhalb der Versuchsfehler. Das Amylopektin beider Kartoffelsorten enthielt 1 Endgruppe auf 24—26 Glucoseeinheiten. Best. des Amylosegeh. der Kartoffelstärke durch potentiometr. Jodtitration. Endgruppenbest. durch Oxydation mit KJO₄ u. Best. der HCOOH. (Biochem. J. 43. 70—72. 1948. Manchester, Univ.)

OHLE. 4050

Allene Jeanes, C. A. Wilham und J. C. Miers, Darstellung und Charakterisierung von Dextran aus *Leuconostoc mesenteroides*. Vff. beschreiben die Wrkg. des pH, der Zus. des Kulturmediums u. der Inkubationszeit auf die Ausbeute u. Eigg. des wasserlösl. *Dextrans*, das in hoher Reinheit u. einheitlich hoher Viscosität (auch hohe opt. positive Rotation) aus Kulturen von *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512 auf ungepuffertem, nicht kohlen-saurem Sacrosemedium dargestellt wurde. Die maximale Viscosität des Kulturmediums koinzidierte mit dem Ende der Dextranbldg.; danach nahm die Viscosität des Mediums u. des *Dextrans* ab. Der pH-Wert änderte sich von 7,0 über 4,6 (Maximum der Viscosität) bis 3,7 bei sehr geringer Viscosität. Wurde das Kulturmedium kohlen-sauer gehalten u./oder mit CaCO₃ gepuffert, so trat keine Erhöhung der Ausbeute oder Viscosität des *Dextrans* ein. Ferner zeigten die Ergebnisse, daß die Löslichkeiten des wasserlösl. *Dextrans* aus *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512 u. des wasserunlösl. aus L. m. NRRL B-523 Polysacchariden eigene, von deren N-Geh. unabhängige Eigg. zu sein scheinen. Ein Auftreten von anderen Polysaccharid-Fractionen neben *Dextran* in L. m. B-512-Medium wurde beobachtet. (J. biol. Chemistry 176. 603—15. Nov. 1948. Peoria, Ill., Northern Reg. Res. Labor.)

LINDENBERG. 4050

Allene Jeanes, N. C. Schielts und C. A. Wilham, Molekularverbindung in Dextran und in verzweigten stärkehaltigen Kohlenhydraten. (Vgl. vorst. Ref.) Während verzweigt-kettige Polysaccharide einschließlich des wasserlösl. *Dextran* aus *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512, Korn-Amylopektin u. klebrige Kornstärke bei Röntgenstrahlanalyse

Molekularverbb. anzeigten, taten dies Glykogen u. β -Amylase-Dextrin aus klebriger Kornstärke nicht. Vff. setzen die Neigung zu geordneter Molekularassoziatiön in Beziehung zur physikal. u. chem. Konst. der betrachteten Polysaccharide. Mit dem Steigen des Ordnungsgrades war eine Abnahme der Fähigkeit zu verzeichnen, wasserlösl. Dextran, säurehydrolysiertes Dextran u. stärkehaltige Substanzen in W. zu lösen. Das Hydratationsverh. unter Bedingungen 100%ig. relativer Feuchtigkeit bei 25° wurde untersucht u. Linien u. Intensitäten einer Reihe typ. Pulveraufnahmen (vgl. Original) zur Charakterisierung von Dextranen verschied. Herkunft tabelliert. Lange Fasern konnten aus wss. Pasten von Dextran aus L. m. NRRL B-512 hergestellt werden. (J. biol. Chemistry 176. 617—27. Nov. 1948. Peoria, Ill., Northern Reg. Res. Labor.) LINDENBERG. 4050

Hannes Sihtola und The Svedberg, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Solvatationsgrades von Makromolekülen*. Beim Lösen einer Substanz in einer Mischung aus Lösungsm. u. Nichtlösungsm. adsorbieren die Moll. des gelösten Stoffes Lösungsmittelmoll. unter Bldg. einer prim. Solvathülle. Beim Ultrazentrifugieren sedimentieren die Makromoll. mit ihrer Solvathülle, u. es bildet sich oberhalb der Sedimentationsgrenze eine Schicht, die keine gelösten Moll. enthält, u. in der die Konz. an Nichtlösungsmittelmoll. größer ist als ursprünglich. Best. des Brechungsindexgradienten nach der LAMMSchen Skalenmeth. u. Berechnung der Brechungsindex-Differenzen zwischen den beiden Schichten. Hieraus läßt sich der Solvatationsgrad der gelösten Moll. ermitteln. Beispiele: verschied. Nitrocellulosen in 4 verschied. Lösungsmittelgemischen. Bestätigung der Tatsache, daß die Solvatationszahl (Zahl der Lösungsmittelmoll. pro Ketteneinheit) von Nitrocellulose in organ. Lösungsmitteln proportional dem Nitrierungsgrad ist. Hieraus folgt, daß die OH-Gruppen an der Solvatation von Nitrocellulose in organ. Lösungsmitteln nicht beteiligt sind. — Übereinstimmung der so erhaltenen Solvatationszahlen mit den nach anderen Methoden ermittelten. In Butylacetat scheint die Solvatationszahl auch vom Nichtlösungsm. abzuhängen. (Acta chem. scand. 2. 474—85. 1948. Uppsala, Univ., Inst. für Physikal. Chemie.) LANTZSCH. 4050

Richard S. Bear und Orvil E. A. Bolduan, *Die Natur der Ordnung großer Bereiche von Kollagenfibrillen*. Um die vorherrschenden Kleinwinkelbeugungseffekte zu erklären, die man von trocknen Sehnenfasern erhält, muß man für die typ. aufbauende Fibrille ein Modell annehmen, das die folgenden charakterist. Eig. besitzt: die Faser bildet angenähert einen glatten Zylinder von endlicher Breite (Durchmesser ca. 1000 Å) u. besitzt vorherrschend eine longitudinale period. Struktur u. ist zusammengesetzt aus kleinen subfibrillaren Fäden (Durchmesser ca. 100 Å), deren longitudinale Struktur ihrerseits die Beugungseffekte niederer Ordnung bedingt. Regellose kleine longitudinale Verschiebungen der Fäden verursachen fortschreitend, daß ihre Beugungen aus der Phase fallen, bis bei höheren Ordnungen die Interferenzeffekte wieder die der individuellen Fäden werden. Änderungen in den effektiven Radien des Materials, das bei den höheren Ordnungen gebeugt wird, deutet darauf hin, daß die Fäden nicht glatt sind, sondern einen period. sich ändernden Durchmesser besitzen. (Amer. Mineralogist 33. 749—50. Nov./Dez. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Hans Joachim Bogen, *Untersuchungen über Hitzetod und Hitzeresistenz pflanzlicher Protoplaste*. Die Hitzeresistenz (I) der Protoplaste wird an Schnitten von der Blattepidermis von *Rhoeo discolor* u. der Stengelepidermis von *Gentiana cruciata* untersucht, indem festgestellt wird, nach welcher Zeit in 50% der Zellen bei 53—60° die anthocyanhaltigen Vakuolen entfärbt sind. Die Werte der einwertigen Kationen Li, Na, K, Rb, Cs zeigen, daß I gemäß der lyotropen Reihe herabgesetzt wird, die Anionen SCN⁻, NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, C₂O₄⁻, SO₄⁻ folgen der Adsorptionsreihe. Bei Einw. mehrwertiger Kationen (Mg, Ca, Ba, Al) erhält man zweigipflige Kurven, woraus zu schließen ist, daß sie zweierlei Wrkgg. ausüben. KCl-Lsgg. vermindern I, MgSO₄-Lsgg. steigern I, proportional der Salzkonzentration. Bei Verwendung von Gemischen verschied. Salzlsgg. treten keine antagonist. Wrkgg. auf. Werden die Epidermisschnitte vor der Prüfung auf I gewässert, dann wird I herabgesetzt. Vorbehandlung mit KCl oder MgSO₄ hat dieselbe Wrkg. wie die Einw. der Salze während der Prüfung auf I. Der osmot. Wert bei Grenzplasmolyse liegt bei mol/6. Rohrzucker. Vorbehandlung mit hypoton. Lsgg. haben keinen Einfl. auf I, geringe hyperton. Lsgg. steigern I, starke setzen I herab. Bringt man Schnitte aus hypoton. Lsgg. in Leitungsw. von 60° (Deplasmolyse), so bleibt I unbeeinflusst. Aus hyperton. Lsgg. tritt dann sofort der Zelltod ein. Als Arbeitshypothese wird die Vorstellung entwickelt,

daß I durch die Beständigkeit der Molekülform bestimmt wird. Jede Moleküldeformierung führt zu Strukturzerstörung und dann zum Zelltod. (Planta 36. 298—340. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Botan. Inst.) MOEVUS. 4150

E. Chargaff und E. Vischer, *Nucleoproteine, Nucleinsäuren und verwandte Substanzen*. Übersichtsbericht. — 256 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 201—26. 1948.) K. MAIER. 4150

André Boivin, *Die Nucleinsäuren in der cytologischen Struktur und im Leben der Bakterienzelle*. (Vgl. C. 1948. II. 1198.) Übersichtsbericht. Die beiden bakteriellen Nucleinsäuren; Existenz eines Bakterienkerns auf der Basis von Desoxyribonucleinsäure; Verh. des Kerns; Phänomen der gelenkten Bakterienmutationen; Desoxyribonucleinsäuren als Träger der Erbeigg. der Bakterien u. der Organismen überhaupt. Diskussionsbemerkungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1258—75. Okt. 1948. Centre National de la Recherche Scient., Inst. de Bacteriol. de la Faculté de Med. et Labor. de Biol. bacterienne.) K. MAIER. 4150

P. N. Mehra und T. N. Khoshoo, *Chromosomenzahl und Wirkung von Colchicin auf die Chromosomen von Colchicum luteum*. Die Chromosomenzahl von *Colchicum luteum* betrug 38. Die Chromosomenzahl von anderen 10 Spezies der gleichen Gattung schwankte zwischen 36 u. 54. Behandlung der Wurzeln mit *Colchicin*-(I)-Lsgg. (2—4%ig.) durch 1—62 Tage ergab makroskop. keine Veränderungen; das Wurzelwachstum war völlig n. geblieben. Das mkr. Präp. zeigte, daß die Mitose trotz I-Einw. (2 Monate) ebenfalls völlig n. geblieben war. *Colchicum autumnale* wurde durch I ebenfalls nicht beeinflusst. (Current Sci. 17. 242—43. Aug. 1948. Amritsar, Univ., Botany Dep.) IRRGANG. 4150

E. Urbani, *Die Colchicinbehandlung und die Sauerstoffaufnahme, untersucht am Ei von Bufo vulgaris im Entwicklungszustand*. Noch ungeführte Eier von *Bufo vulgaris* werden in Lsgg. von *Colchicin* (I) in Leitungsw. mit Konz. von 1 : 3000 bis 1 : 50000 gelegt. Die durch das Colchicin bewirkte Furchungshemmung ist etwa der Konz. proportional. Bei 1 : 3000—5000 bildet sich zunächst eine Morula mit 8—32 Blastomeren, die dann aber verschmelzen, bei 1 : 30000 treten noch Anomalien in der Gastrulation auf, bei 1 : 50000 entwickeln sich die Eier zu Embryonen, die aber Mißbildungen u. Entwicklungshemmungen aufweisen. Der O₂-Verbrauch (im Blindvers. 0,02365 µl) beträgt bei 1 : 50000 0,02421, bei 1 : 30000 0,02221, bei 1 : 10000 0,01581, bei 1 : 5000 0,00798 µl. Bemerkenswert ist die bei den niedrigsten Konz. beobachtete prakt. unveränderte oder sogar leicht erhöhte O₂-Aufnahme. Vf. hält jedoch eine Deutung dieser Befunde für verfrüht. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 219—28. Febr. 1948. Rom, Univ., Inst. f. vergl. Anatomie „G. B. Grassi“.) R. K. MÜLLER. 4150

E. Urbani, *Die Behandlung mit Chinonen und die Sauerstoffaufnahme, untersucht am Ei von Bufo vulgaris und Bufo viridis im Entwicklungszustand*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. läßt aus alkoh. Stammlsgg. von 1,4-Naphthochinon (I) u. 9,10-Phenanthrenchinon (II) hergestellte verd. wss. Lsgg. auf die Eier von *Bufo vulgaris* u. *Bufo viridis* einwirken. Die angewandten Konz. liegen bei I zwischen 1 : 500000 u. 1 : 4000000, bei II zwischen 1 : 100000 u. 1 : 500000. Beide Chinone verursachen bei genügender Konz. das Verschwinden der Zellgrenzen zwischen den Blastomeren der Eier im Furchungsprozeß, sowie schon während der ersten Furchungen eine erhöhte O₂-Aufnahme, die bei II höhere Werte erreicht u. länger anhält als bei I. Diese Verstärkung der Atmung steht im Gegensatz zu den mit *Colchicin* erhaltenen Befunden. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 480—89. April 1948.) R. K. MÜLLER. 4150

P. J. Gaillard und W. L. C. Veer, *Die Wirkung von Adrenochrom auf Fibroblastenzellen in vitro*. Die Wrkg. von *Adrenochrom* (I), einem Oxydationsprod. des *Adrenalins*, auf die Auswanderung von Zellen u. die mitot. Zellteilung wurde an Fibroblasten in der Gewebekultur untersucht. Der mitot. Zellteilungsprozeß wurde in verschied. angewandten Konz. im Moment des Mitosebeginns gehemmt. Dieses Phänomen wurde geringer mit der Abnahme der zugesetzten Konz. u. zeigte keine Beziehung zur Wrkg. der Zellauswanderung. Mkr. Unters. ergaben, daß die Mitosen der Zellen absol. n. waren, so daß I sicher nicht als karyotox. Substanz wirkt im Sinne des Colchicins. Jedoch lassen zahlreiche untersuchte Stadien der Pro-, Meta-, Ana- u. Telophase annehmen, daß I in einer bestimmten Konz. fähig ist, die Dauer der Metaphase zu verlängern im Vgl. zur Dauer der anderen Phasen. (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 807—17. Sept. 1948. Leyden, Holland, Univ., Labor. f. exp. Histologie u. Pathologie.) HOHENADEL. 4150

P. Dustin jr., *Gene, Virus und Krebs*. Es werden die Beziehungen zwischen den Genen, Viren u. Krebs hinsichtlich ihrer ähnlichen physikal. (Kristallbildg.) u. chem. Eigg. (Nucleinsäuren) besprochen. Diese Erkenntnisse beziehen sich auf Unters.: über die Gene an den Riesenchromosomen der Speicheldrüsen von Dipteren, über die Gene u. ihre enzymat. Eigg., die den Viren analog sind, ebenso über das Verh., sich nur in der lebenden Zelle zu vermehren; über die Bedeutung der cytoplasm. Einschlüsse (Mikro-

somen), von denen angenommen wird, daß sie bei der Synth. der *Fermente* mitwirken; über den Einfl. der Gene u. analogen Faktoren in der Genese u. Entw. maligner Tumoren; über den BITTNERschen *Milchfaktor*, der in vielen Eigg. einem Virus gleicht; über die *Pflanzenviren* u. ihr Verh., sich wie Moll. in Netzen anzuordnen u. zu kristallisieren; über die Unterschiede der Filtrierbarkeit von Geflügelsarkomen, je nachdem, ob sie durch ein Virus oder *cancerogene KW-Stoffe* erzeugt wurden; über andere Beziehungen zwischen Viren u. malignen Tumoren; über die „*somatische Mutation*“ u. Strahlenkrebs. Aus diesen Erkenntnissen werden spekulative Schlüsse auf die zu erwartenden Fortschritte gezogen. Die Unters. der kristallisierten Viren haben gezeigt, daß keine definitive Grenze zwischen der lebenden u. unbelebten Materie besteht; sie hat auch die Ähnlichkeit zwischen Viren, Genen u. Plasmagenen hinsichtlich ihrer chem. u. physikal. Eigg. ergeben. (Ann. Bull. Soc. roy. Sci. méd. natur. Bruxelles 1. 78—94. 1948. Brüssel, Univ., Labor. d'Anatomie Pathologique.) HOHENADEL. 4150

H. P. Rusch und G. A. Le Page, *Die Biochemie der Krebsbildung*. Induktion der Tumoren, Stoffwechsel der Cancerogene (I), die Krebsentstehung beeinflussende Faktoren, Wirkungsweise von I, Stadien der Carcinogenese, Gewebeveränderungen bei Neoplasma. — 197 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 471—94. 1948.) K. MAIER. 4160

Jorgen Rojel, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Syphilis und Carcinom*. Pinselungsverss. mit verschied. konz. Lsgg. von 9.10-Dimethyl-1.2-benzanthracen (I) in Bzl. bei Kaninchen zeigen, daß eine 1%ig. Lsg. die frühesten u. bei Ausdehnung der Verss. über längere Zeit die größten malignen Tumoren erzeugt. 33 männliche, mit Syphilis infizierte Kaninchen u. 30 weibliche Kontrollen werden 16 Wochen lang mit einer 1%ig. Lsg. von I in Bzl. gepinselt. Nach 9 Wochen zeigten 24 männliche u. 19 weibliche Tiere maligne Tumoren. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Feststellungen von CASTIGLIONI (Tumori 7. [1933.] 434) u. a., wonach experimentelle Hautcarcinome bei mit Syphilis infizierten Tieren schneller entstehen sollen als bei gesunden. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 405—13. 1948. Kopenhagen, State Serum Inst.) REISS. 4160

H. Hinglais und M. Hinglais, *Untersuchung des Einflusses von Östrogenen in hohen Dosen in einem Fall von malignem Chorionepitheliom*. Über die Erzeugung von Gonadotropin chorialen Ursprungs und über die Entwicklung des Tumors. Die Entw. eines Tumors konnte von seiner Entstehung bis zum Tode des Kranken infolge Herzinsuffizienz durch die laufende Best. des Prolan-B-Geh. des Blutserums verfolgt werden. Ein Rückgang des Tumors wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf eine Behandlung mit großen Dosen der synth. Östrogene: *Hexöstrol* (I) u. *Stilböstrol* (II) zurückgeführt, u. zwar 5 mg I 2 Tage; 10 mg I 3 Tage; 25 mg II 10 Tage; 50 mg II 15 Tage. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 173—76. Febr. 1948. Krankenhaus Foch.) BRAUKMANN. 4160

Stig Kullander, *Behandlung von Chorionepitheliom mit Stilböstrol*. Nach günstigen Erfahrungen bei einer mit 3 mg *Stilböstrol* täglich begonnenen u. bis 1000 mg/Tag durchgeführten Behandlung einer Patientin mit Chorionepitheliom nach Hysterektomie (Rückgang der Metastasen in der Lunge, erst bei größeren Dosen auch in der Scheide) nimmt Vf. an, daß sich noch bessere Ergebnisse erzielen lassen, wenn man die Dosis von Anfang an so groß wählt, daß der Geschlechtshormonspiegel im Urin n. oder wenigstens so niedrig wie möglich gehalten wird. (Lancet 254. 944—45. 19/6. 1948. Lund, Schweden, Jubiläumsklinik u. Gyn. Abt.) R. K. MÜLLER. 4160

Th. Hryntschak, *Hormonale Behandlung des Prostatacarcinoms*. 102 Fälle. Vf. berichtet über 3 unterschiedliche *Hormon*(I)-Therapien zur Behandlung des Prostatacarcinoms: a) akt. I-Therapie mit intramuskulärer Verabreichung von weiblichem I (*Cyren B forte*, *Retalon*, *Diäthylstilböstrol*); b) passive Therapie mit Entfernung der Gonaden; c) Kombination beider Therapieformen. Ausgezeichnete bis gute Erfolge in a) 85%, b) 95%, c) 83% der Fälle; unbefriedigende: a) 15%, b) 5%, c) 17%. Eingehende Besprechung der Therapien, vor allem wird auf den günstigen Einfl. der I-Therapie auf die Schmerzen durch Skelettmetastasen hingewiesen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 874—76. 11/9. 1948. Wien, Städt. Poliklinik.) DOSSMANN. 4160

W. R. Merz, *Testosteronpropionat bei kachektischen Tumorstadien der Frau*. Prüfung der klin. Wrkg. von massiven Testosteron (*Perandren*, Ciba) (I)-Dosen bei 25 fortgeschrittenen Fällen mit verschied. Carcinomen im inoperablen Kachexiestadium. Dosierung durchschnittlich 1200 mg, verteilt über Wochen bis Monate. Verabreichung von I in öliger Lsg. in Ampullen zu 25 u. 50 mg oder Kristallampullen mit 50 u. 100 mg in physiol. NaCl-Lsg. I hat sich bewährt: durch Hebung des Allgemeinzustandes, selten durch direkte Hemmung des Tumors, bei Knochenmetastasen von Mammacarcinom durch Verkalkung. (Schweiz. med. Wschr. 78. 893—95. 18/9. 1948. Basel, Univ., Frauenklinik.) DOSSMANN. 4160

—, *Behandlung von Blasenpapillomen mit Podophyllin*. Da Podophyllin (I) auf Papillome der äußeren Sexualorgane offenbar eine Wrkg. ausübt, wurde es bei Blasenpapillomen angewandt. Ausführliche Beschreibung der Anwendungstechnik. Bei 3 Patienten wurden nach einigen Einführungen von I die Schäden vermindert, bei einem 4. wurde die Atrophie der Neubildung deutlich. Diese Beispiele veranlassen zu neuen Verss. mit Stoffen, die eine ähnliche Wrkg. wie das I haben, wie Colchicin, Auramin, Urethan u. Na-Kakodylat. (Presse méd. 1948. 569. 14/8.) HOHENADEL. 4160

Karl Lennert, *Über Morphologie und Mechanismus der Urethanwirkung*. Urethan (I) greift offenbar in den Stoffwechsel der Tumorzellen selbst ein, wodurch die Zellen zugrunde gehen. Bei Myelosen greift I an den Stellen der physiol. Leukocytenzerstörung an, in Lymphknotenschnitten wurde nie Mitosevermehrung, sondern immer Zelluntergang festgestellt. Es scheint, daß dem Fermentgeh. der myeloisch-leukäm. Leber u. Milz eine gewisse Bedeutung für die I-Wrkg. zukommt. (Klin. Wschr. 26. 735—36. 1/12. 1948. Erlangen, Univ., Pathol. Inst.) DOSSMANN. 4160

J. A. Horster, *Zur Frage der Urethanbehandlung des Plasmocytoms*. Über die Wrkg. einer 6tägigen Behandlung mit Urethan (täglich 4 g intravenös) wird berichtet. Neben dem Absinken der Leukocytenzahl wurde eine vorübergehende Verminderung der Plasmocytomzellen beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß verschied. Plasmocytome auf Urethan ansprechen. (Med. Mschr. 2. 256—57. Juli 1948. Düsseldorf, Med. Akademie, Med. Klin.) HORST BAGANZ. 4160

Hans Goldeck, *Urethanwirkung bei Paramyeloblastosen (akuten Myeloblastenleukämien und Retotheliose)*. Auf Grund der guten Wrkg. von Urethan auf chron. Myelosen, interessierte sich Vf. dafür, ob auch akut leukäm. Erkrankungen dadurch beeinflusst werden können. In Übereinstimmung mit anderen Autoren wurde festgestellt, daß bei Myeloblastenleukämie nur eine vorübergehende Veränderung eintritt. Stets wurde die Gesamtleukocytenzahl gesenkt. In mehreren Tabellen wird die Urethanwrkg. auf die einzelnen Faktoren des Blutes gekennzeichnet. (Ärztl. Wschr. 3. 490—92. 30/8. 1948. Hamburg-Eppendorf, Med. Univ.-Klin. u. Poliklin.) HORST BAGANZ. 4160

Richard Merk, *Die Stickstoffsenfgasbehandlung der Lymphogranulomatose*. Besprochen wird die Chemie von *N*-Lost (I) u. die Möglichkeit der Synth. eines I-verwandten Körpers, von dem noch spezifischere Wrkg. auf die erkrankten Zellen zu erwarten sind, als es bereits bei I der Fall ist. 23 Fälle mit Lymphogranulomatose u. Lymphosarkom; 13 erhielten I allein, 4 I + Urethan (II), 6 I + II + Röntgenbestrahlung. Dosierung 1—2 mg I pro Einzelgabe, maximal 6 mg im Abstand von 2—3 Tagen. In insgesamt 20 Fällen Drüsenrückgang, zum Teil völliges Verschwinden, Verkleinerung von Milztumoren. Mit Hilfe von Bluttransfusionen konnte das rote Blutbild gebessert werden. Besprechung der Nebenerscheinungen. (Med. Klin. 43. 629—33. Nov. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Med. Klinik.) DOSSMANN. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

J. B. Sumner, *Nichtoxydationsfermente*. Übersichtsbericht. — 208 Literaturzitate (Annu. Rev. Biochem. 17. 35—66. 1948.) K. MAIER. 4200

G. Mall, *Zur klinischen Bedeutung der spezifischen und unspezifischen Abwehrfermente*. Aus 1651 Blutfermentbestimmungen nach **ABDERHALDEN** wurden Statistiken aufgestellt. Es wurden 52% monospezif. Rkk., 24% zweifach spezif. Rkk. gezählt. Von den abgebauten Substraten steht die Keimdrüse an der Spitze, ihr folgen Schilddrüse u. Hypophysenvorderlappen. Es wird weiter der Standpunkt der strengen Spezifität der **ABDERHALDEN**-Rk. beibehalten. Scheinbare Abweichungen werden auf Mitbeteiligung des Gesamtendokriniums zurückgeführt. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 1. 397—407. 1947/48, ausgegeb. 15/3. 1948. Tübingen, Univ., Nervenclin.) LOCH. 4200

A. Kleinzeller, *Synthese von Lipoiden*. Übersichtsbericht über biol. Synth. von Fettsäuren aus Kohlenhydraten u. deren Beeinflussung durch O₂, Temp., pH, Phosphat, Salze, Substratkonz., Vitamine usw.; ferner über Zus. der Fette u. die diese beeinflussenden Faktoren, sowie über Synth. von Phospholipoiden, Sterinen u. einigen Wachsen. (Advances in Enzymol. 8. 299—341. 1948. Prag, State Inst. of Health.) HESSE. 4200

Albert E. Zeller, *Enzyme der Schlangengifte und ihre biologische Bedeutung*. Übersicht über neuere Arbeiten, bes. des Vf., betreffend Cholinesterase, Hyaluronidase, l-Ophioaminosäureoxydase u. Proinvasin I u. deren biol. Bedeutung in Schlangengiften (vgl. C. 1949. II. 1204). (Advances in Enzymol. 8. 459—95. 1948. Basel, Univ.) HESSE. 4210

K. Umrath und **H. F. Hellauer**, *Das Vorkommen der sensiblen Substanz und von Aktionssubstanzen abbauenden Fermenten*. Durch Extraktion von sensiblen Nervengewebe mit 0,6% NaCl + 0,01% CaCl₂ lassen sich Lsgg. gewinnen, die kapillarerweiternd wirken. Der Nachw. wird durch Rötung am entnervten Kaninchenohr nach Injektion erbracht. Die akt. Substanz wird für die Aktionssubstanz der sensiblen Nerven gehalten. In Leber,

Niere, Muskel, Sympathicus u. motor. Nervengewebe war sie nicht oder nur in geringer Menge vorhanden. Durch Hypophysenhinterlappenextrakt wurde ihre Wrkg. antagonist. gehemmt. Ein die Aktionssubstanz abbauesendes Ferment ist in höherer Konz. in sensiblen Nerven vorhanden. Hier ist der Geh. an *Cholinesterase* (I) gering. Hoher I-Geh. in anderen Geweben ging mit geringem Geh. an Abbauf ferment parallel. Aus Nervengewebe, das in Ae. abgestorben war, ließ sich nur noch wenig Aktionssubstanz extrahieren, so daß angenommen werden kann, sie liege nicht frei vor, sondern werde erst durch Reizwrkg. bei der Extraktion gebildet. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 250. 737—46. 1948. Graz, Univ., Zool. u. Physiol. Inst.)

Locn. 4210

H. Walter Jones jr., Bertram J. Meyer und Leonard Karel, *Über die Beziehung der Cholinesterasehemmung zu der Toxizität einiger organischer Phosphorverbindungen*. Die allg. Beziehung zwischen *Cholinesterasehemmung* u. Toxizität organ. P-Verbb. ist seit langem bekannt u. von vielen zitierten Autoren erörtert worden. Vff. gelang es, für diese rein qualitative Beziehung einen quantitativen Ausdruck zu ermitteln u. damit zugleich zu beweisen, daß der Angriffspunkt der 5 geprüften verschiedenartigen Verbb. zufolge der gleichartigen quantitativen Relation der gleiche sein muß. Nach Maßgabe der vorliegenden Unterss. ist der Log. der DL_{50} in Mikromol. dem negativen Log. der Konz. Wirksubstanz in Mol., die eine 50%ig. Cholinesterasehemmung bewirkt, direkt proportional. Geprüft wurden *Tetraäthylpyrophosphat*, die Verb. $[(C_2H_5O)_2PO]_2POCH_3$, *Diisopropylfluorophosphat*, *Diisopropylchlorophosphat* u. *p-Chlorphenyläthoxyphosphinoxid*. Die Verbb. wurden weißen Mäusen intraperitoneal appliziert; die Cholinesterasehemmung mit der Modifikation einer Meth. von AMMON gemessen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 215—20. Okt. 1948. Maryland, Army Chem. Center, Med. Div.) C. O. LAUBSCHAT. 4210

J. Brachet und R. Jeener, *Untersuchungen über die alkalische Phosphatase der Kerne*. Es wird der Geh. der Zellkerne an alkal. Phosphatase (I) nach der Meth. von GOMORI (C. 1945. II. 1191) bestimmt [Einw. auf 2%ig. Glycerophosphat in Veronalpuffer (2 Std., 37°)]. Überführen der freigesetzten Phosphorsäure in Ca-Phosphat, das durch aufeinanderfolgende Behandlung der Schnitte mit Co-Nitrat u. Ammoniumsulfid sichtbar gemacht wird. Die Ergebnisse werden an Mikrophotos gezeigt für: Darm, Testikel, Milz, Niere, Gehirn, gestreifte Muskulatur u. Leber der Maus. Der Geh. an I variiert stark mit den Organen u. scheint in einem konstanten Verhältnis zur Geschwindigkeit der Erneuerung des P der Thymonucleinsäure zu stehen. (Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) 2. 423 bis 430. Okt. 1948. Brüssel, Univ. libre.)

Hesse. 4210

F. Gros und S. Jeulin, *Einfluß von Antibiotica auf die Aktivität der Urease der Soja*. Bei pH 7 wird die Wrkg. der *Urease* aus Sojabohnen durch Ggw. von Penicillin (I), Streptomycin (II) oder Tyrothricin (III) nicht beeinflusst. Dagegen findet man bei pH 8 Hemmung durch I u. II, aber keine Wrkg. von III. Wahrscheinlich werden durch die Antibiotica SH-Gruppen der Urease reversibel blockiert. (Ann. Inst. Pasteur 75. 237—41. Sept. 1948. Paris, Inst. Pasteur.)

Hesse. 4210

Jesse P. Greenstein, *Dehydropeptidasen*. *Dehydropeptide* sind α -Iminosäuren vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot C(=NCOR') \cdot COOH \rightleftharpoons R \cdot CH=C(NHCOR') \cdot COOH$, welche als Zwischenprod. bei Einstellung des von NEUBAUER zuerst beobachteten Gleichgewichtes zwischen α -Aminosäure einerseits und α -Ketosäure + NH_3 andererseits auftreten. Diese Verbb. (gekennzeichnet durch die α,β -C-Doppelbindung, die in tautomerem Gleichgewicht mit der benachbarten C=N-Bindung steht) können von pflanzlichen u. tier. Geweben mittels Dehydropeptidasen (BERGMANN) unter Bldg. von 1 Mol α -Ketosäure + 1 Mol NH_3 + 1 Mol Säure aus dem Acylrest gespalten werden. Vf. bespricht, meist nach eigenen Arbeiten, die Darst. u. die Eigg. der Dehydropeptide u. verwandten Verbb. sowie deren enzymat. Hydrolyse. (Advances in Enzymol. 8. 117—69. 1948. Bethesda, Md., Nat. Cancer Inst.)

Hesse. 4210

D. Neville-Jones und R. A. Peters, *Weitere Beobachtungen über die proteolytischen Enzyme in der Rattenhaut*. Die Proteinase, welche in Extrakten aus mit Aceton getrockneter Rattenhaut vorhanden ist, u. die Proteinase, welche nach FRUTON (C. 1946. I. 2079) aus Extrakten von frischer Haut hergestellt wurde, zeigen gewisse Unterschiede: in dem erstgenannten Präp. ist hohe Aktivität an Proteinase u. niedrige Wrkg. von Dermo- u. Aminopeptidase bei geringer Aktivierbarkeit durch Mn nachweisbar. In den Extrakten aus frischer Haut findet man starke Wrkg. der Peptidase u. nur geringe Wrkg. der Proteinase. — Die Wrkg. gegen *Leucylglycin* wird durch Mn^{++} aktiviert (Optimum: 0,002 mol.); Co^{++} u. Mg^{++} aktivieren ebenfalls. (Biochem. J. 43. 303—08. 1948. Oxford, Univ.)

Hesse. 4210

E. Marchetti, *Die Schwankungen der im Magen von Schweinen enthaltenen Pepsinmenge in den verschiedenen Monaten des Jahres*. Bei der Pepsin (I)-Gewinnung aus Schweinemägen fiel es auf, daß die Ausbeute jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen waren. Eine genauere Unters. zeigte, daß die auf 1 kg Magenschleimhaut (genauer: Schweine-

magenboden) berechneten I-Einheiten im Dezember 672000, Januar 587000, Februar 509000, März 353000, April 276000, Mai 250000, Juni 226000, Juli 201000 u. im August 192000 betrogen. Die Schwankungen werden darauf zurückgeführt, daß die Schweine in der Winterhälfte eiweißreicherer Futter erhielten u. demzufolge ein erhöhter Bedarf an I bestand. Den Befunden wird auch Bedeutung für die menschliche Ernährung beigegeben. (Rass. Clin., Therap. Sci. affini 47. 1—3. Jan./Febr./März 1948. Roma, Ist. Sero. Labor. Biologici.)

LOCH. 4210

Sune Bergström und Ralph T. Holman, *Lipoxydase und die Autoxydation von ungesättigten Fettsäuren*. Übersicht über neuere Arbeiten, bes. der beiden Vff. (C. 1948. I. 1128; 1949. II. 669). (Advances in Enzymol. 8. 425—57. 1948. Lund, Univ., u. Texas, Agric. u. Mechanical College of Texas.)

HESE. 4210

F. Grumbach, B. Sureau und F. Boyer, *Die Penicillinase-Herstellungsbedingungen. Untersuchung der Aktivität. Penicillinase (I)* wurde durch Züchtung (4 Tage) von *B. subtilis* (Stamm UNGAR) in Nährbouillon, Neutralisation, Zentrifugieren u. Filtration derselben hergestellt. Zusatz von 2⁰/₁₀₀ liefert die besten I-Ausbeuten. Die I-Bldg. hängt, außer von der Zus. des Nährmediums von dessen Vol., freier Oberfläche, Alter, der Temp. u. dem Wachstum der Kultur ab. Die Hemmung von Penicillin durch I entspricht keiner einfachen chem. Rk., I verhält sich wie ein Enzym. (Ann. Inst. Pasteur 74. 12—18. Jan. 1948.)

K. MATER. 4210

S. J. Folley und A. L. Greenbaum, *Bestimmung der Arginasewirkung von Homogenaten aus Leber und Brustdrüse: Einfluß von pH und Substratkonzentration und besonders der Aktivierung durch zweiwertige Metallionen*. (Vgl. Biochem. J. 41. [1947.] 261.) Beim pH-Optimum (9,45) u. Überschuß an Substrat (0,227 mol. *l*-Argininmonohydrochlorid) ist für die Arginase (I) die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 10 Min. annähernd linear, so daß unter der Voraussetzung, daß nicht zuviel Substrat hydrolysiert wird, die bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten Mengen Harnstoff den Anfangsgeschwindigkeiten proportional sind; man kann so Arginaseeinheiten ermitteln, ohne eine Eichkurve zu benötigen. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei pH 9,1 u. 0,071 mol. Substrat erhalten. — Bei beiden untersuchten Geweben wurden die gleichen optimalen Bedingungen gefunden; bei beiden war das Optimum unbeeinflusst durch volle Aktivierung mit Mn⁺⁺. Erhöhung der Substratmenge auf 0,071 mol. Konz. änderte das pH-Optimum prakt. nicht. — Unter optimalen Bedingungen erfolgte keine Hemmung der I durch Überschuß an Substrat; bei pH 9,1 wurde jedoch bei Überschreiten der Menge von 0,071 starke Hemmung gefunden. — In Abwesenheit von Mn⁺⁺ tritt Inaktivierung ein, die mit der Verdünnung der Lsgg. zunimmt. Dies kann durch Zusatz von Mn⁺⁺ wieder aufgehoben werden. — Mn⁺⁺ kann nicht durch Co⁺⁺ ersetzt werden. Nur Mn⁺⁺ bildet den wirksamen Enzymkomplex. — In vivo existiert I nicht immer in vollaktiviertem Zustand. — Die I aus den beiden untersuchten Geweben können als ident. angesehen werden. — Für die Best. der I in Gewebehomogenaten wird eine einfache Meth. angegeben, bei der nur 5 Min. lange Einw. nach voller Aktivierung mit Mn nötig ist. (Biochem. J. 43. 537—49. 1948. Univ. of Reading, Nat. Inst. for Res. in Dairying.)

HESE. 4230

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

J. Solomides, *Nachweis von Wuchsstoffen für einige Bakterien im Eigelb*. Im Eigelb (I) kommen Stoffe vor, die das Wachstum verschied. Mikroorganismen, wie Staphylokokken, Pneumokokken u. Streptokokken fördern. I wirkte noch in n. Bouillon in Verdünnungen von 1 : 2000 bis 1 : 20000. (Ann. Inst. Pasteur 74. 70—71. Jan. 1948. Inst. Pasteur, Labor. de Recherches sur la Tuberculose.)

K. MATER. 4310

A. Lutz, *Untersuchung eines Bacillus der Gattung Mycobacterium*. 1. Mitt. *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin*, Wachstumsfaktor für den Bacillus. (Vgl. C. 1949. I. 510.) Wie die bereits untersuchten gelbgefärbten, säure- u. alkoholfesten u. rotgefärbten nicht säure- u. alkoholfesten Bacillienstämme der Gattung *Mycobacterium* benötigt der von VAN DEINSE 1941 aus Erde isolierte weiße Stamm als exogenen Wachstumsfaktor *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin*, während er *4-Methyl-5-[β-oxäthyl]-thiazol* ausreichend synthetisiert. Der neue Stamm bestätigt erneut das Prinzip der Unabhängigkeit der teilweisen Heterotrophie von der Stellung der Organismen im System. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 330—36. Mai/Juni 1948. Inst. Pasteur, Labor. de Recherches sur la Tuberculose.)

K. MATER. 4310

A. Lutz, *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin, ein Wachstumsfaktor für Mycobacterium agreste*. (Vgl. C. 1948. E. 764. 765.) Der untersuchte, nicht säure- u. alkoholfeste *M. agreste*-Stamm benötigt *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin* als Wachstumsfaktor. *2-Methyl-4-amino-5-thioformylaminomethylpyrimidin* wird als Pyrimidinquelle relativ gut verwertet, ebenso *Thiochrom* in hohen Konz. (50—100 · 10²⁵ cm³). *M. agreste* stellt eine

Zwischenstufe der Entw. zur Heterotrophie dar, die schließlich zu völligem Verlust der Fähigkeit zur Aneurinsynthese führt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1229—32. Okt. 1948.) K. MAIER. 4310

Keatha K. Krueger und W. H. Peterson, *Die Verwertung von Biotin und Oxybiotin durch Lactobacillus pentosus 124-2. dl-Oxybiotin* (I) hatte bei *L. pentosus 124-2* 50% der Biotin (II)-Aktivität, *d*-I war gleich wirksam. Desthiobiotin war unwirksam, wirkte aber nicht als Inhibitor für I oder II. Die Wachstumsgeschwindigkeit von *L. pentosus* in Ggw. abgestufter I- u. II-Mengen wurde bestimmt. Zwischen I u. II bestand kein merklicher Unterschied in der Aktivität. Bei Zufuhr geringer Mengen von I oder II konnte die gesamte Aktivität in den Zellen nachgewiesen werden. Erst bei einem Überschuß von I oder II konnten diese im Medium nachgewiesen werden. Bei Steigerung der I- oder II-Konz. in der Kultur über die für maximale Entw. u. Säurebildg. erforderliche Konz. (0,0001 γ /cm³) nahm die in Zellen u. Kutlurmedium nachweisbare I- u. II-Menge bis auf 10—15% der zugesetzten ab. I wurde als solches von *L. pentosus* assimiliert u. nicht in II umgewandelt. (J. Bacteriol. 55. 693—703. Mai 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4310

I. C. Gunsalus, *Bakterienstoffwechsel*. Inhaltlich identisch mit der C. 1948. E. 928 referierten Arbeit. — 177 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 627—56. 1948.) K. MAIER. 4320

B. Nisman und M. Thouvenot, *Untersuchung des Aminosäurestoffwechsels bei Anaerobiern der Cl. sporogenes-Gruppe*. Vff. untersuchten die Desaminasen (I) der *Cl. sporogenes*-Gruppe, welche 13 Species strikter Anaerobier umfaßt. Diese zeigen alle die Rk. von STICKLAND. Die bevorzugt abgebauten Aminosäuren sind: *dl*-Serin, *d*-Arginin, *dl*-Methionin (II), *dl*-Threonin, *l*-Cystein u. zum Teil Ornithin. I von *Cl. sporogenes* u. *Cl. mitelmani* werden bei Wachstum auf einem Nährboden mit 2,5% Glucose (III) nicht in dem Maße gehemmt wie I von *E. coli* (GALE u. Mitarb.). III hemmt die Enzyme, welche die STICKLAND-Rk. bewirken, folgender Anaerobier: *Cl. mitelmani*, *Cl. histolyticum*, *Cl. aerofoetidum* u. *Cl. carnofoetidum*. Durch Papierchromatographie wurden beim Abbau von Arginin mittels *Cl. sporogenes* (A) u. *Cl. mitelmani* (B)-Suspensionen folgende Verb. nachgewiesen: mit A Aminosäure mit *Prolin* entsprechendem Rf, mit B *Ornithin*. A-Suspensionen bilden aus II in Ggw. von Na-Arsenit die entsprechende α -Ketosäure. Die Suspensionen von *Cl. histolyticum*, *Cl. aerofoetidum* u. B enthalten alle *l*-Aminosäureoxydasen. Die Bakterien der Gruppe *Cl. botulinum* zeigen eine vollkommene Analogie des Stoffwechsels mit dem der *Cl. sporogenes*-Gruppe u. rechtefertigen ihre Eingliederung in eine gemeinsame biochem. Gruppe. (Ann. Inst. Pasteur 75. 310—19. Okt. 1948. Inst. Pasteur, Annexe de Garches, Labor. de Chimie bactérienne.) K. MAIER. 4320

A. Lutz, *2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin als Wuchsfaktor für die S- und R-Form eines Paratuberkelbacillusstammes*. Die R- u. S-Formen eines Paratuberkelbacillusstammes vermochten *4-Methyl-5-(β -oxyäthyl)-thiazol* ausreichend zu synthetisieren, hatten jedoch die Fähigkeit zur Bldg. des für *Aneurin* erforderlichen *Pyrimidin*-derivats verloren. Die beiden Formen stellen ein Zwischenstadium der Entw. zur Heterotrophie dar. (Ann. Inst. Pasteur 74. 91—98. Febr. 1948. Paris, Inst. Pasteur, Labor. de la Tuberculose.) K. MAIER. 4320

Max Visconti, Raymond Gavard und Jaqueline Millet, *Die Wirkung der p-Aminobenzoylglutaminsäure und der Oxymethylpterine auf Lactobacillus casei*. *L. casei* vermag nicht aus *Benzoylglutaminsäureäthylester* u. *2-Amino-6-oxo-8-oxymethylpterin* oder *2-Amino-6-oxo-9-oxymethylpterin Folsäure* (I) zu synthetisieren. Demnach dürfte die I-Bldg. nicht aus *Pterinen*, *p*-Aminobenzoesäure u. *Glutaminsäure* erfolgen. (Ann. Inst. Pasteur 74. 113 bis 117. Febr. 1948. Inst. Pasteur, Labor. de Chimiothérapie et Service des Fermentations.) K. MAIER. 4320

Germaine Cohen-Bazire, Georges N. Cohen, Bention Nisman und Marcel Raynaud, *Die hemmende Wirkung von Natriumarsenit auf die Bildung von Buttersäure aus Pyruvat bei Cl. saccharobutyricum*. *Na-Arsenit* (I) hemmt in 0,001 mol. Konz. vollständig die Bldg. von *Buttersäure* aus *Pyruvat* durch gewaschene Suspensionen von *Cl. saccharobutyricum* (A), Stamm GR₄, während die Bldg. von *Essigsäure* n. erfolgt. Die *A*-Desaminasen von *Serin*, *Asparaginat*, *Arginin*, *Histidin* u. *Methionin* werden durch I zu 10—40% gehemmt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1221—22. Okt. 1948. Inst. Pasteur, de Garches, Labor. de Chimie bactérienne.) K. MAIER. 4320

Clarence F. Schmidt, *Die Wirkung von radioaktivem Phosphor auf eine Suspension von Escherichia coli*. Zur Prüfung der Möglichkeit einer schonenden Sterilisation von Konserven durch radioakt. Stoffe wurde radioakt. ³²P (I) als Phosphat zu einer Suspension von *E. coli* in Phosphatpuffer gegeben. I hat einen deutlichen letalen Effekt, der konzentrationsabhängig ist. Jedoch wurde selbst mit höchsten Konz., die geprüft

wurden, keine vollständige Keimfreiheit erzielt. Die Kurve der überlebenden Bakterienzellen zeigt, daß anfänglich ein rasches Absterben stattfindet u. daß ein kleiner Prozentsatz der resistenteren Zellen überlebt. Demnach scheint dieses Verf. zur Keimfreimachung ungeeignet zu sein. (J. Bacteriol. 55. 705—10. Mai 1948. Chicago, Ill., Continental Can. Co.)

Ong Sian Gwan, *Die Hemmwirkung von Metallen auf das Wachstum von B. tuberculosis*. 7. Mitt. *Mangan und Rhenium*. (6. vgl. C. 1950. I. 429.) Rhenium hatte keine Hemmwirkg. auf das Wachstum von *B. tuberculosis*, während *Mn* u. *MnSO₄* selbst in Ggw. von Serum eine starke Hemmwirkg. zeigten. (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 910—18. Sept. 1948. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) K. MAIER. 4330

Hermann Dold und Alfred Broscheit, *Untersuchungen über die Wirkung des Sulfonamidpräparats Supronal (bisher De-Ma genannt) auf Typhusbakterien*. Durch Zusatz von Supronal (I) zu Nähragar, der mit Typhuskeimen beimpft wurde, wurde eine der I-Konz. proportionale Wachstumshemmung hervorgerufen. Makroskop. u. mkr. ließen sich Degenerationserscheinungen erkennen, die jedoch beim Überimpfen auf n. Nährböden verschwanden. Antigen-Antikörperreak. sowie die chem. Leistungen der Typhusbakterien wurden durch die I-Zusätze nicht geändert. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 406—09. 1948. Freiburg/Br., Univ., Hyg. Inst.) LOCH. 4330

L. A. Binswanger, H. Erlenmeyer, E. Sorkin und E. Suter, *Über die tuberkulostatische Wirkung des 8-Oxychinolins und des 4-Oxybenzthiazols*. 8-Oxychinolin (I) zeigt in vitro eine starke Wirksamkeit gegenüber *Mycobacterium tuberculosis*. Bei vergleichender Prüfung wurde gefunden, daß dem isosteren 4-Oxybenzthiazol (II) diese Wirksamkeit nicht zukommt. Dagegen ist II dem I ähnlich in der Fähigkeit, Metallkomplexe zu bilden; es bestehen nur Unterschiede gegenüber einigen Ionen. (Helv. chim. Acta 31. 1975—77. 1/12. 1948. Kreuzlingen u. Basel, Univ., Anst. f. anorgan. Chemie u. Hygien. Inst.) OFFE. 4330

René Wolff, *Über die Wirkung des Thiouracils auf das Wachstum von Lactobacillus casei*. (Vgl. C. 1948. E. 766.) Die antagonist. Wrkg. von Uracil (I) u. Thiouracil (II) auf das Wachstum von *L. casei* zeigt einen competitiven Charakter. Vf. berichtet über eine Unters., die zeigen soll, 1. ob der Antagonismus von II sich gegen I allein richtet oder gegen gewisse Ketten, die wahrscheinlich bei der Synth. der Nucleoproteide entstehen, einschließlich des I (Ribonucleinsäure, Uridinsäure u. Uridin); 2. ob in dem vorliegenden Fall ein solcher Antagonismus wirklich competitiven Charakter zeigt oder nicht. Verss. wurden an *Lactobacillus casei* (Nr. ATCC 7469) durchgeführt. Die Rk. der Nucleinsäure u. ihrer teilweisen Hydrolysate u. die Wrkg. von II werden besprochen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 968—70. 15/3. 1948.) KORTE. 4330

W. Jaddasohn, E. Cherbuliez, P. Boymond und H. Isler, *Bemerkungen über unlösliche Antibiotica*. Bei der Prüfung der antibiot. Aktivität unlösl. Penicillin-G (I)-Salze mit Staphylokokken auf Agarplatten wurde festgestellt, daß selbst bei einem Verhältnis von 100 Atomen Metall zu 1 Mol I die Fe-, Ag-, Cu-, Au- u. U-Salze noch volle Wirksamkeit besitzen. Ebenso entfaltet das wasserunlösl. Oleat des Streptomycins große antibiot. Wrkg. u. könnte wegen seiner Depotwrkg. therapeut. Verwendung finden. (Experientia [Basel] 4. 225—26. 15/6. 1948. Genève, Univ., Clin. dermat. et Labor. de chimie pharmac.) LOCH. 4340

Knud Riewerts Eriksen, *Eruorbene Penicillinresistenz von pathogenen Kokken*. Pneumokokken, Streptokokken u. Staphylokokken, die einige Zeit auf fl. Nährböden bei Ggw. steigender Mengen von Penicillin (I) wachsen, erwerben eine Resistenz gegen I, die allg. nur bei den Staphylokokkenstämmen durch Weiterzüchtung auf I-freien Nährböden weitgehend aufgehoben werden kann. Die Virulenz der Stämme, die mit wachsender Resistenz abnimmt, erreicht nach einigen Mäusepassagen wieder den Ausgangswert. Der Mechanismus u. die klin. Bedeutung der Resistenzentw. werden diskutiert. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 249—54. 1948. Kopenhagen, Univ., Inst. of general Pathol.) RUTKOWSKI. 4340

G. Oderberg und P. Bonet-Maury, *Untersuchung der Wirkungsweise von Penicillin in Gegenwart von Substosan*. Vff. untersuchten photometr. den Einfl. von Substosan (I, 25%ig. Polyvinylpyrrolidon-Lsg.) auf die Wirkungsweise von Penicillin (II) gegenüber *Staph. aureus* in Trübe-Medium. Steigende I-Mengen (Konz. $\geq 2,5\%$) verlangsamen in Abwesenheit von II das n. Wachstum geringfügig. 10% I wirken mäßig synergist. auf II, 1% I bleiben ohne Einfl. auf die II-Aktivität. Da bei Injektion von I-II-Kombinationen die I-Konz. im Organismus weit unter 1% liegt, wirkt I nicht unmittelbar auf II, sondern verlangsamt nur seine Ausscheidung. (Ann. Inst. Pasteur 75. 187—88. Aug. 1948. Inst. Alfred Fournier, Labor. de Biophysique et Radiobiol.) K. MAIER. 4340

Michel Faguet, *Antipenicillinwirkung von Natriumnucleinat und Vergleich der Geschwindigkeit seiner Wirkung mit der von Antisulfonamiden und bekannten Antipenicillinen*.

Na-Nucleinat aus Hefe zeigt bei *Staph. aureus* in Pepton-Glucose-W. Antipenicillinwrkg., die manchmal jedoch sehr gering ist. Die Latenzzeit von Kulturen mit *Penicillin* (I)-*Nucleinsäure* ist länger (6–8 Std.) als bei solchen mit I-*Penicillinase* (ca. 2 Std.) u. mit *Sulfonamid-p-Aminobenzoesäure* bei *E. coli*, wo sie völlig verschwindet. (Ann. Inst. Pasteur 74. 75–79. Jan. 1948. Inst. Pasteur, Service du Bactériophage.) K. MAIER. 4340

F. Gros, M. Macheboeuf und Simone Jeulin, *Untersuchungen über die biochemische Wirkungsweise von Streptomycin auf den Stoffwechsel eines Bacteriums: Clostridium sporogenes*. Vff. untersuchten die Einw. von *Streptomycin* (I) auf verschied. Stoffwechselprozesse von nichtproliferierenden *Cl. sporogenes*-Zellen. I (1000 E./cm³) steigert den Austritt von Phosphationen (II) ins umgebende Medium nicht u. unterscheidet sich damit von lyt. wirkenden Stoffen, wie *Tyrothricin*, die einen raschen Übergang von II in die Umgebung bewirken. Ferner hemmt I die Dephosphorylierung bestimmter organ. Phosphorsäurederivate. Der *Glucose* (III)-Abbau (anaerob, 37°) wird durch I (1000 E./cm³) nicht beeinflußt. Die *Dehydrogenasen* des Zuckerstoffwechsels erfahren durch I (1000 E./cm³) keine Hemmung. I beeinflußt die Abnahme anorgan. Phosphats während der III-Vergärung, sowie den Charakter der Umphosphorylierungen nicht. Demnach scheint die Hemmwirkg. von I nicht beim Zuckerstoffwechsel einzusetzen. Die Befunde von MASSART, wonach aus I u. *Ribonucleinsäuren* (IV) bestehende Komplexe der Einw. von *Ribonucleopolymerase* widerstehen, wurden bestätigt. I verlangsamt die Ausnutzung von IV durch *Cl. sporogenes*. Jedoch hemmen selbst hohe I-Konz. die IV-Umwandlung nicht völlig. Außerdem verhindert I in starkem Maße die Spaltung der *Purinmononucleotide* (V) (*Guanylsäure*, *Adenylsäure*) durch *Cl. sporogenes*-Suspensionen. V bilden mit I oder mit depolymerisierter Nucleinsäure keine unlösl. Fällungen. Die Wirkungsweise von I beruht anscheinend auf Hemmung der IV-Umwandlung, wodurch die Zelle nicht ausreichend Nucleotide (VI) für lebenswichtige Prozesse erhält, u. auf Blockierung der bereits vorhandenen VI. (Ann. Inst. Pasteur 75. 242–53. Sept. 1948. Inst. Pasteur, Labor. de Chimie biol.) K. MAIER. 4340

V. Bonifas und Y. Chesni, *Streptomycinbestimmung durch eine Verdünnungsmethode mit Klebsiella pneumoniae Nr. 41 in synthetischem Monod Milieu*. Auf einem Nährboden nach MONOD mit Rohrzucker als Kohlenhydrat, der auf pH 9–9,5 eingestellt ist, lassen Vff. den Stamm *Klebsiella pneumoniae* in Ggw. von *Streptomycin* verschied. Konz. anwachsen. Das eben noch eintretende Wachstum kann bereits nach 2 Std. an der Säuerung des Nährbodens erkannt werden. (Experientia [Basel] 4. 355–56. Sept. 1948. Genf, Hygien. Inst.) IRRGANG. 4340

Charles Rivière, Louis und Léone Salomon, Maurice Thely und Gabriel Gauron, *Untersuchung der bakteriostatischen Eigenschaften von Clitocybin*. Die bakteriostat. Wrkg. in vitro von *Clitocybin* (I), dem antibiot. Prinzip aus *Clitocybe candida*, wurde bei zahlreichen grampositiven u. -negativen, säurefesten, aeroben u. anaeroben Mikroorganismen bestätigt u. genauer festgelegt. Außerdem zeigte I antibiot. Wrkg. auf Maul- u. Klauenseuchevirus 0 (Vallée) u. einige Infusorien, wie *Didinium nasutum*, *Frontonia leucas*, *Ophryoglena pectans*, *Paramecium caudatum*, *Stylonychia mytilus*. In vivo konnte wegen der Toxizität der I-Extrakte im Blute der Versuchstiere keine ausreichende bakteriostat. wirksame Konz. erreicht u. demnach kein Heileffekt, jedoch in 2 Fällen eine günstige Beeinflussung, erzielt werden. Ein wesentlicher Teil der Giftigkeit der I-Extrakte dürfte den antibiot. wirksamen Substanzen selbst zuzuschreiben sein. Die Verss. wurden mit der ätherlösl. I-Fraktion, die frei von CNH war, ausgeführt. Als bakteriostat. Wirkungseinheit diente die *Penicillin-OXFORD-E.*, die in 50 cm³ Bouillon das Wachstum von *St. aureus* (OXFORD-Stamm) hemmte. (Ann. Inst. Pasteur 74. 118–23. Febr. 1948.) K. MAIER. 4340

Donald M. Reynolds und Selman A. Waksman, *Grisein, ein von verschiedenen Streptomyces griseus-Stämmen gebildetes Antibioticum*. *Grisein* (I), ein von *Streptomycin* (II) verschied. Antibioticum, wird von mehreren *Streptomyces griseus*-Stämmen in organ. oder synthet. Nährsgg. in Ruhe- oder submerser Kultur gebildet. Die I-Bldg. wird durch Fe-Verbb. stark gefördert. Dagegen bewirkt Zusatz von Fe-Salzen zum Testmedium eine beträchtliche Verminderung der antibakteriellen I-Wirkung. Zur I-Best. im Kulturmedium eignet sich ein II-resistenter *Escherichia coli*-Stamm, da hierdurch eine mögliche Verunreinigung durch II nicht erfaßt wird. Zur Darst. roher I-Präpp. wird I nach Filtration der Kulturfl. an *Norit A* (8 g/Liter) adsorbiert, dieser mit 95%ig. A. bei 45° eluiert, das Eluat bei 55° im Vakuum auf 1/50 eingengt. Nach Zusatz von CH₃OH bis zur beginnenden Fällung u. Einrühren der Suspension in Aceton fällt die akt. Substanz als Nd. aus, der im Vakuum getrocknet u. bei 6° aufbewahrt wird. Rohe I-Präpp. lösen sich leicht in W., wenig in 95%ig. A., nicht in absol. A., Ae. u. Aceton. I ist hitzebeständig (100°, 10 Min., wss. Lsg.) u. verträgt 20std. Behandlung mit 0,2n HCOOH in 50%ig. wss. CH₃OH (pH 2,2). Die I-Aktivität hängt ähnlich wie jene von II von der H⁺-Ionenkonz. ab. Sulphydrylverb.

u. Carbonylreagenzien beeinflussen I im Gegensatz zu II nicht. Gegen II u. *Streptothricin* resistent gewordenen *E. coli*- u. *St. aureus*-Kulturen sind I-empfindlich. Andere II-resistente Bakterien, wie der BODENHEIMER Organismus, sind auch I-resistent. Zusatz kleiner I-Mengen zu II-Lsgg. bewirken einen synergist. Effekt auf Bakterien, die I- u. II-empfindlich sind. Die Entw. resistenter Zellen wird hierdurch weitgehend unterdrückt. I ist hochakt. gegen verschied. *Salmonella*- u. *Shigella*-Arten u. *Micrococcus lysodeikticus*, unwirksam gegen Pilze. Dosen von 800—1600 E. I schützten Mäuse gegen Infektionen durch *Salmonella schottmülleri* u. *Staph. aureus*. Die Toxizität von I ist gering. 500000 E./kg werden gut vertragen. (J. Bacteriol. 55. 739—52. Mai 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Agric. Exp. Station.) K. MAIER. 4340

L. D. Balantschuk, *Über die antibiotische Wirkung des Saftes von Knoblauch und anderen Pflanzen auf den Tuberkelbacillus*. Die flüchtigen Fraktionen von Knoblauch (I), Zwiebel (II), Meerrettich (III) u. Rettich (IV) übten auf die Entw. der virulenten Kulturen BK u. BC G keinen Einfl. aus. Die nativen Säfte von II, III, IV u. Citrone hemmten das Wachstum von BK nicht. I-Saft unterdrückt in einer Verdünnung von 1 : 5000 die Lebensfähigkeit virulenter BK-Kulturen vom Typ *humanus* u. Typ *bovinus*, d. h. er wirkt baktericid. Beim Kochen sowie längerem Aufbewahren an der Luft bewahrt I-Saft die baktericide Wrkg. gegenüber BK-Kulturen. (Проблеми Туберкулеза [Probleme Tuberkulose] 1948. Nr. 3. 63—65. Mai/Juni. Ukrain. Tuberkulose-Inst., Bakteriolog. Abt.) K. MAIER. 4340

Hans Knothe und Willy Maassen, *Über eine Modifikation der Gramfärbung mit Borsäure als Vorbeize und Pikrinsäure-Sublimat-Natriumacetat-Wasser-Gemisch statt Lugolscher Lösung als Hauptbeize*. Durch 3 Min. Färben mit 10% gesätt. alkoh. Gentianaviolettlg., der 1,5% Borsäure zugesetzt sind, läßt sich das schwer beschaffbare Phenol bei der GRAM-Färbung entbehren. Nach kurzem Spülen wird 3 Min. mit einer Lsg. aus 1% Pikrinsäure, 5% Sublimat u. 0,4% Na-Acetat behandelt. Hierdurch läßt sich die LUGOLSche Lsg. ersetzen. Es wird 2—5 Sek. mit A. differenziert u. mit Fuchsinlg. gegengefärbt. GRAM-positive Bakterien erscheinen hierbei blauviolett, GRAM-negative treten leuchtend rot hervor. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 402—05. 1948. Kiel, Univ., Hyg. Inst.) LOCH. 4350

Jay V. Beck, *Eine mikrobiologische Methode zur Adeninbestimmung*. *Clostridium acidurici* (A) zersetzt Purine (I), wie Guanin, Xanthin u. Hypoxanthin, jedoch spezif. nicht Adenin (II), unter Bldg. von NH₃, Essigsäure u. CO₂. Die Überführung von I-N in NH₃ erfolgt zu ca. 95%. Da A-Glycin u. vielleicht auch andere N-haltige Verb. unter NH₃-Bldg. abbaut, werden die freien I nach Hydrolyse des Materials (z. B. Hefenucleinsäure, III) mit nHCl nach HITCHINGS u. FISKE (J. Biol. Chem. 140. [1941.] 491) abgetrennt u. mit einer Zellsuspension bei p_H 7,2 u. 35° 14 Std. bebrütet. II-N wird aus der Differenz Gesamt-I-N u. korr. NH₃-N (Faktor 0,95) erhalten. In einigen Fällen liegen I oder I-Derivv. vor, die als Cu-Komplexe fällbar sind u. nicht von A zersetzt werden. Spaltbare I, einzeln oder in binären Mischungen mit II können auf Grund des Verhältnisses von NH₃, CO₂ u. Essigsäure identifiziert werden. Das Verhältnis I-N : Pyrimidin-N wurde für III zu 1,93 ermittelt, in guter Übereinstimmung mit dem durch die Polytetra-nucleotidformel geforderten Wert 2,0. (J. biol. Chemistry 176. 1169—75. Dez. 1948. Pennsylvania, State Coll., Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4360

Joseph Neumann und Jean Lavallay, *Eine Wirkung von p-Aminobenzoesäure auf Aspergillus niger: Bildung von 2,6-Dichlorphenolindophenol reduzierenden Substanzen*. *Aspergillus niger* bildet bei 34° auf verschied. Fl., p-Aminobenzoesäure (I) enthaltenden Nährmedien eine oder mehrere reduzierende Substanzen (Blaufärbung mit BEZSSONOFF-Reagens, Red. von Fehling'scher Lsg. oder essigsaurer AgNO₃-Lsg. in der Kälte) mit einem Reduktionsvermögen gegenüber 2,6-Dichlorphenolindophenol bei p_H 4 wie *Ascorbinsäure* (II). Es erreicht innerhalb 196 Std. Werte, die bis zu 49 mg II/100 cm³ Kulturflsg. entsprechen; es nimmt mit der I-Konz. u. der Züchtungsdauer zu, u. ist um so größer, je niedriger der *Glucosegehalt* ist. Das C/N-Verhältnis scheint ohne Einfl. zu sein, ebenso die Art des N (ammoniakal. oder Nitrat-N). Als C-Quelle kann auch Glycerin oder Stärke dienen. o- u. m-Aminobenzoesäure sind unwirksam. p-Aminophenylsulfamid bewirkt keine Bldg. reduzierender Stoffe. Parallel zu letzteren werden gelbe Farbstoffe gebildet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 373—75. 2/8. 1948.) K. MAIER. 4380

James W. Moulder, *Der Stoffwechsel der Malaria Parasiten*. Übersichtsbericht (Dez. 1947). Untersuchungsmethoden, O₂-Transport, Rolle von CO₂, Atmung, Kohlenhydratstoffwechsel, Eiweißstoffwechsel, Wrkg. von Antimalariamitteln auf den Stoffwechsel. — 66 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 101—20. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Bacteriol. and Parasitol., u. Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4380

E. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Erwin Bünning, Liselotte Haag und Georg Timmermann, *Weitere Untersuchungen über die formative Wirkung des Lichtes und mechanischer Reize auf Pflanzen*. Das Längenwachstum der Hypokotyle von *Sinapis alba* wird durch intermittierendes Licht stärker gehemmt als durch kontinuierliches. Intermittierendes Licht wirkt um so stärker, je länger die Pausen sind (Abklingen des Refraktärstadiums). Bei Blattstielen u. Blättern ist dieser Unterschied nicht mehr stark ausgeprägt. Ähnliches gilt auch für mechan. Reize (vgl. C. 1949. I. 216). (Planta 36. 178—87. 1948. Tübingen, Botan. Inst.) MOEWUS. 4404

K. O. Renkonen, *Untersuchungen über Hämagglutinine in Samen einiger Vertreter der Familie der Leguminosen*. Samenextrakte von 99 verschied. Leguminosenarten wurden auf Agglutinationswrkg. geprüft. 62 Arten sind unwirksam, bei 31 sind die Anti-O-Agglutinine etwas stärker als die Anti-A- u. Anti-B-Agglutinine. Extrakt von *Vicia Cracca* enthält Anti-A₁-Agglutinine, Extrakt von *Cytisus sessilifolius* Anti-O- u. Anti-A₂-Agglutinine. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 26. 66—72. 1948. Helsinki, Univ., Dep. of Serol. and Bact.) MOEWUS. 4420

J. Bouman, *Aneurinbestimmung in Kartoffeln*. Vf. fand bei der Aneurin(I)-Best. in Kartoffeln mit der üblichen Meth. eine störende fluorescierende Substanz, die in verdorbenen (verschimmelten)Kartoffeln enthalten ist, u. deren Fluorescenz durch $K_3[Fe(CN)_6]$ abgeschwächt wird. Ausführung nach der neuen Meth.: gesäuberte Kartoffeln 40 Min. dämpfen u. hiervon 20-g-Proben entnehmen. Extraktion mit 40 ml 25%ig. NaCl in 0,25%ig. Essigsäure gelöst, einer Probe wird zur Kontrolle I (45 γ) zugesetzt. Es werden 25 mg Papain u. 12 mg Takadiastase sowie 1 ml Toluol zugefügt, worauf die Proben 16 Std. bei 40° belassen werden. 20 ml der zentrifugierten Suspension werden 2 Min. mit 4 Tropfen HCl (konz.) u. 20 ml Isobutanol geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren werden der unteren Schicht 2 ml entnommen u. 2 ml Methanol zugegeben. Dann wird unter Durchleiten von Luft, Zugabe von 1 ml 30%ig. NaOH, 0,25 ml 5%ig. $K_3[Fe(CN)_6]$ oxydiert, das Thiochrom in 13 ml Isobutanol aufgenommen u. die Fluorescenz gemessen. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 386—93. 1948. Netherland Inst. of Nutr.) LOCH. 4425

James W. Cameron und H. J. Teas, *Die Beziehung zwischen Nicotinsäure und Kohlenhydraten in einer Serie von Mais-Endosperm-Genotypen*. In verschied., genet. genau definierten Maisendospermen wird der Geh. an Stärke (I) u. Nicotinsäure (II) festgestellt. Während bei Zuckermaisarten mit einem I-Geh. zwischen 19,2 u. 51,5% pro Gramm lufttrockenes Gewebe 50,5 mg II vorhanden sind, findet man bei Stärketypen einen I-Geh. von 58,6—80,7% u. einen II-Geh. von 24,2 mg. Der II-Geh. scheint gegenüber genet. Veränderungen weniger empfindlich zu sein als der I-Gehalt. Zuckertypen haben die doppelte Menge II wie Stärketypen. Die Bestimmungen von Thiamin u. Biotin ergeben, daß beide im Stärkemais weniger vorhanden sind als im Zuckermais. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 390—98. Aug. 1948. Riverside, Univ. of California, Citrus Exp. Stat.; Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) MOEWUS. 4425

E. C. Wassink, *Photosynthese*. Bericht über neuere Ergebnisse u. Entwicklungen auf dem Gebiet der Photosynthese. — 170 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 559 bis 578. 1948.) K. MAIER. 4460

Walter Baumeister, *Über die Atmung verschiedener Kartoffelsorten in Abhängigkeit von den Klima- und Bodenverhältnissen der Anbaugebiete*. 6 Kartoffelsorten von verschied. Anbaugebieten werden auf Lagerfähigkeit u. Atmung (bei 6 u. 28°) untersucht. Beste Haltbarkeit ist mit niedrigster Atmung verbunden. Entscheidend sind die Sorte u. das Klima, nicht aber die Bodenart bei gleichen Klimaverhältnissen. (Planta 36. 214—29. 1948.) MOEWUS. 4462

H. Burström, *Die anorganische Ernährung der Pflanzen*. Übersicht über Probleme der Pflanzenernährung: Nutzbarkeit anorgan. Nährstoffe im Substrat, Mechanismus der Ionenabsorption, unentbehrliche Elemente, ihre Wirkungen u. Funktionen. — 91 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 579—91. 1948.) K. MAIER. 4470

P. W. Zimmerman und A. E. Hitchcock, *Pflanzenhormone*. Übersichtsbericht. — 117 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 601—26. 1948.) K. MAIER. 4485

P. Pohl, *Ein Beitrag zur Analyse des Streckungswachstums der Pflanzen*. Werden wuchsstoffarme Haferkoleoptilen der Einw. von *Heteroauxin* (I) ausgesetzt, so erreichen die Zuwachswerte schlagartig einen 4—6fach höheren Wert gegenüber den Kontrollen. Mit Hilfe eines modifizierten Koleoptil-Zylinder-Testes wird gezeigt, daß niedriges pH , hohe Pufferkonz. u. geringe eigene Pufferkraft der Zellen größte Streckungswerte ergeben. Von pH 4,3 u. tiefer tritt eine Wachstumshemmung ein. Die durch hohe Wasserstoffionenkonz. ausgelöste erhöhte Zellstreckung kann nicht prim. durch eine Änderung der Wandlegg. der Zellen erklärt werden. Die Ursache ist eine Permeabilitäts-erhöhung für Wasser. Bei pH 4,3 geht diese in eine Permeabilitäts-erniedrigung über. In Pufferlsgg. mit hohem pH läßt sich durch Zugabe von I die Wrkg. der Wasserstoffionen ersetzen. Bei

niedrigen Konz. von I ($80-100 \gamma/\text{Liter}$) kommt es zu einer Permeabilitätserrhöhung, bei höheren Konz. zu einer Permeabilitätserniedrigung u. Auslösung einer Elektroosmose. (Planta 36. 230-61. 1948. Köln, Univ., Botan. Inst.) MOEWUS. 4485

Karl Umrath, *Dornenbildung, Blattform und Blütenbildung in Abhängigkeit von Wuchsstoff und korrelativer Hemmung*. Den Wurzeln von *Neptunia* u. *Tradescantia* werden verschied. Konz. ($1:10^4$ bis $1:10^{11}$) von *Heteroauxin* (I) geboten u. später die Wrkg. durch die Anzahl der Spaltöffnungen je mm^2 an Blättern festgestellt. Aus diesem Wert u. dem Prozentsatz der aneinanderstoßenden Spaltöffnungen kann der Wuchsstoffgeh. der Blattanlage geschätzt werden. Blattdornen von *Berberis* werden gebildet, wenn die Blattanlagen hohen Wuchsstoffgeh. haben. Durch Injektion von I konnte in einigen Fällen Dornenbildg. ausgelöst werden. Für das Austreiben von Sproßdornen (*Gleditsia*) u. für die Ausbildg. von Stacheln (*Mimosa*) ist auch hoher Wuchsstoffgeh. erforderlich. Es folgen einige Beobachtungen über die Blattform u. Blütenbildg. in Abhängigkeit vom Wuchsstoffgeh. u. korrelativen Hemmungen. (Planta 36. 262-97. 1948. Graz, Univ., Zool. Inst.) MOEWUS. 4485

Zoja Kulescha und Roger Gautheret, *Über die Bildung von Wuchsstoffen durch 3 Arten von Scorzonera-Gewebekulturen: normale Kulturen, Krongallen-Kulturen und Kulturen, die an Heteroauxin gewöhnt sind*. Während n. Scorzonera-Gewebekulturen β -Indolylessigsäure (I) benötigen, ist der Zusatz von I zu Krongallenkulturen u. solchen, die an I gewöhnt sind, nicht erforderlich. Um festzustellen, welche Mengen Wuchsstoff die verschied. Kulturen bilden, werden Ätherextrakte hergestellt u. im Avena-Test geprüft. Gewebe ganzer Schwarzwurzeln enthält $0,5 \cdot 10^{-8}$ I (bezogen auf Frischgewicht), Wurzelfragment in I-freier Kultur $0,1 \cdot 10^{-8}$, Krongallengewebe ca. $5,5 \cdot 10^{-8}$, an I gewöhntes Gewebe in I-freier Kultur $1,5-2,3 \cdot 10^{-8}$. Es ist zu schließen, daß die beiden zuletzt genannten Gewebe I selbst bilden können. Dies gilt nicht nur für die im Avena-Test nachweisbaren Streckungswuchsstoffe I, sondern wird auch für besondere Teilungstoffe angenommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 292-94. 26/7. 1948.) MOEWUS. 4485

H. W. Youngken jr., *Die Wachstumswirkungen von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure auf Stengel von Datura stramonium L.* 7-8 cm hohe Daturapflanzen, die Blütenknospen anlegten, wurden mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (0,0001-5%) behandelt, indem Lanolinpasten an den unteren Stengelregionen angebracht wurden. Die Rkk. auf diese Behandlung ähneln denjenigen, die an anderen Pflanzen beschrieben sind (ZIMMERMAN u. HITCHCOCK, C. 1943. II. 1471): Verdickungen u. Krümmungen der Stengel, Verdickungen der Blätter, Unregelmäßigkeiten der Blattoberfläche, Blattkrümmungen. Die Früchte sind stachellos. Im Gesamtalkaloidgeh. treten keine Veränderungen auf. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 196-201. Mai 1948. Seattle, Univ. of Washington, Coll. of Pharm., Plant Labor.) MOEWUS. 4486

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

David Stone und Sumner Shapiro, *Untersuchungen von freiem und gebundenem Kalium in Hirn und Muskel der Ratten*. Lsgg. von homogenisiertem Rattenhirn u. -muskel (Gastrocnemius) werden mit Visking-Cellulosewursthaut als halbdurchlässiger Membran ultrafiltriert; beim Muskel muß der Bindegewebeanteil durch Kochen zerstört werden, um richtige Werte zu erhalten. Im Hirn sind im Mittel $3,47 \pm 0,9$ mg K/g enthalten, davon $25 \pm 1,74\%$ nicht diffundierbar, im Muskel $3,87 \pm 0,06$ mg/g mit $28 \pm 2,84\%$. Die in der überstehenden Fl. ermittelten Gesamtwerte an gebundenem K sind: im Hirn $3,42 \pm 0,08$ mg/g u. $31 \pm 2,84\%$, im Muskel $3,96 \pm 0,12$ mg/g u. $33 \pm 2,05\%$. Ein zweites Ultrafilter hält nur noch 8% zurück. In Vergleichsvers. zeigt sich, daß Na zu 100% durch eine Kolloidmembran geht, K nur zu 70%, daß also der gebundene, nicht diffundierbare Anteil nur bei K vorliegt. (Amer. J. Physiol. 155. 141-46. Nov. 1948. Shrewsbury, Mass., Worcester Found. f. exp. Biology.) R. K. MÜLLER. 4510

Oskar Eiehler, *Kupfer in der Oberfläche der Herzmuskelfaser*. Aus Verss. am Froschherzen mit Einw. von Cu-Komplexbildnern (Histamin, Glykokoll) u. quantitativer Best. des an den Kanüleninhalt abgegebenen Cu mit Dithizon wird geschlossen, daß mindestens 25% des in der Herzmuskelfaser vorkommenden Cu in der Oberfläche lokalisiert sind. (Naturwissenschaften 35. 192. 1948, ausgegeb. Dez. 1948.) HOLTZ. 4510

C. Manunta und G. Morittu, *Die Carotinfarbstoffe beim Kartoffelkäfer (Leptinotarsa decemlineata)*. Im Juli gesammelte, teils im Larven-, teils im Puppenstadium befindliche Kartoffelkäfer werden bis Ende September in 50%ig. A. aufbewahrt, dann mit Aceton erschöpfend extrahiert; der orangegelbe Extrakt gibt seinen ganzen Farbstoffgeh. bei $70-80^\circ$ an Bzn. ab. Das Spektr. zeigt neben dem des Chlorophylls (I) mehrere für Carotine charakterist. Banden. Nach Verseifung zur Entfernung des I werden durch chromatographische Analyse neben Lutein noch 2 weitere Carotinfarbstoffe abgetrennt, β -Carotin (Bandenmaximum 451 u. 493 μ) u. ein Farbstoff mit Bandenmaximum bei 497 μ .

Inwieweit diese Farbstoffe ebenso wie I dem Darminhalt entstammen, ist noch nicht geklärt, auffällig ist die starke Anhäufung von β -Carotin u. das Vork. eines Carotinoids, das in seinem Verh. dem früher gefundenen Phenicoxanthin ähnlich ist. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 115—16. Jan. 1948. Pavia, Univ., Ist. Spallanzani, Centro di Genetica C. N. R.) R. K. MÜLLER. 4520

Edgar Lederer und Daniel Mercier, *Über die Bestandteile des Wollfettes*. 4. Mitt. *Die Haut des Schafes als Organ der Biosynthese von Triterpenalkoholen*. Unter Anknüpfung an frühere Unterss. (3. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 419) u. die darin veröffentlichte Versuchsmeth. wird der Geh. der Lipide aus Haut u. inneren Organen des Schafes an Triterpenalkoholen (I) (*Lanosterin*, *Agnosterin* sowie ihren Dihydroderiviv.) colorimetr. (Rk. nach LIEBERMANN-BURCHARD) u. chromatograph. ermittelt. Die Lipide aus Haut u. Wolle (Wollfett) stimmen weitgehend überein, bes. hinsichtlich der I, die in den geprüften Organen des Schafes (Leber, Niere, Pankreas, Gehirn, Hypophyse, Magen usw.) nicht auftreten; hierin wird nur Cholesterin gefunden, wie bei anderen Wirbeltieren. Aus der Beschränkung des Vork. von Lanosterin u. Agnosterin auf das Hautfett wird geschlossen, daß diese Sterine in der Haut selbst, wahrscheinlich in den Talgdrüsen, synthetisiert werden. Hinweis auf die Bedeutung der Haut für den Fettstoffwechsel der Vertebraten allgemein. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 91—94. Jan. 1948. Paris, Inst. de Biol. Physicochimique.) TÄUFEL. 4520

T. F. Gallagher, *Biochemie der Hormone*. Übersichtsbericht. — 201 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 349—80. 1948.) K. MAIER. 4558

Fr. Hoffmann und L. v. Läm, *Über die Progesteronbildung im Cyclus und in der Schwangerschaft*. Mit Hilfe der genau beschriebenen u. nochmals verbesserten intruterinen Testierung des Progesterons (I) am Kaninchen weisen Vff. nach, daß im Blut der n. Frau erst vom 18.—24. Cyclustag I in der annähernd konstanten Höhe von 3 bis 4 γ nachweisbar ist, entsprechend dem Auftreten eines Corpus luteum. Unterss. an Ovarien ergaben, daß ein Ovar mit frisch gesprungenem Follikel (14. Cyclustag) einen I-Geh. von 2,5 γ besitzt, der am 16. Tag (vorhandenes Corpus luteum!) auf 5 γ steigt u. sich bis zum 24. Tag hält, um dann stark abzufallen (34. Tag: 0,6 γ). In der Schwangerschaft hat das Corpus luteum graviditatis im 3. Monat den Höchstgeh. an I mit 10 γ , das Blut 6 γ , die Placenta nur 1,5 γ . Doch tritt der Gelbkörper als I-Quelle bald zurück, die Placenta dagegen stärkstens hervor (6. Monat bereits 8—9 γ , ansteigend!). Blutgeh.: ca. 8 γ im 9. Monat). Am Ende der Schwangerschaft sind in der Placenta 60—70 γ auffindbar! Auch die fetalen Nebennieren liefern zu dieser Zeit eine merkliche Menge I (4 γ). Der I-Geh. des Schwangerschafts-Gelbkörpers sinkt dagegen prakt. auf 0 ab. — Diskussion, Literaturangaben. (Zbl. Gynäkol. 70. 1177—83. 1948. Berlin, Univ.Frauenklinik; Essen, Evangel. Krankenhaus, Huyssen-Stiftung, Frauenklinik.) DANNENBAUM. 4559

Erich Letterer, *Die Morphologie der hormonalbedingten Veränderungen des Endometriums und der weiblichen Brustdrüse*. Während das Follikelhormon (I) am Endometrium eine Hyperplasie der Stroma- u. Drüsenzellen hervorruft u. als gefäßfunktioneller Wirkstoff im Sinne der Erzeugung einer Liqueur-, Erythro- u. Leukodiapedese wirkt, muß Progesteron (II) als Differenzierungshormon angesprochen werden. Es führt zu Hypertrophie beider Zelltypen, doch sieht Vf. die Beziehung zwischen I u. II als einen Synergismus an, der zu gegenseitiger Potenzierung führt, denn I steigt in seinen Konz. noch im Prämenstruum an. Diese Auffassung wird gestützt durch histolog. Unterss. des Mammacyclus, wobei I vor allem auf das feinfaserige lockere Bindegewebe einwirkt, doch kommt es bei Ausfall des Corpus luteum u. alleiniger I-Wrkg. zu „Fehlblddg.“ in den Drüsenfeldern. (Aerztl. Wschr. 3. 230—36. 30/4. 1948. Tübingen, Univ., Pathol. Inst.) U. JAHN. 4559

V. Dubrausky, *Die Wirkung der Ovarialhormone auf den Menstruationscyclus*. Unterss. an n. Frauen (22—32 Jahre alt) na chZufuhr von Follikelhormon (I) (*Akrofollin* [*Zeloin*] = *Östradiolpropionat*; Gesamtdosis = 60000 I.E.) zeigen, daß größere Unterschiede im (Aufbau der Uterusschleimhaut sowohl individuell wie beim gleichen Individuum von Cyclus zu Cyclus auftreten können u. nichts Krankhaftes darstellen. Anovulator. Cyclen treten nur selten auf. Durch I-Zufuhr kann (infolge Bremsung der Prolanproduktion der Hypophyse) eine größere Verschiebung des Cyclus erreicht werden, wenn I in der ersten Hälfte desselben gegeben wird. Auch Zufuhr von Progesteron (15 mg) in der 2. Hälfte bewirkt eine (geringere) Cyclusverlängerung. Zeitpunkt, Menge u. Darreichungsform der Wirkstoffe sind für ihren Einfl. auf den Cyclus von Bedeutung. (Zbl. Gynäkol. 70. 1196 bis 1204. 1948. Würzburg, Univ.-Frauenklinik.) DANNENBAUM. 4559

G. Mayer und M. Klein, *Entwicklung der Brustdrüsen beim Kaninchen im Verlaufe einer Pseudogravidität, die durch subcutane Implantation von Östrogen erzielt und unterhalten wird*. Vff. implantieren in das Unterhautzellgewebe von nichtbrünstigen Kaninchen *Östradiolbenzoat*, wodurch eine Folge gewisser Anzeichen hervorgerufen wurden, wie sie vor u. während einer n. Trächtigkeit auftreten. Die Wrkg. auf die Brustdrüsen der Tiere

ist völlig verschieden, je nachdem, ob die Ovarien der Versuchstiere progestative Substanzen aufweisen oder nicht. Im letzteren Falle bleiben die Drüsen rudimentär, während im ersteren Falle eine vollständige Entw. wie am Ende einer n. Gravidität verwirklicht wird. Dieser Umstand erklärt sich aus dem Zusammenspiel des implantierten Follikelhormons mit dem ausgeschiedenen Progesteron. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1540—42. Dez. 1948. Bordeaux, Fac. de Méd., Labor. d'Histologie; Strasbourg, Fac. de Méd., Inst. de Biol. médicale.)
DYRENFURTH. 4559

R. van den Driessche, *Ein neuer Versuch zur Bestimmung von Östrogenen*. Die biol. Meth. von HARTMANN u. Mitarbeitern zur Östrogenbest. (Öffnen der Vulva von Meer-schweinchen auf Follikelhormoninjektionen) wird geprüft u. unter $4 \cdot 10^{-6}$ mg Östradiol in Öl keine positive Rk. mehr festgestellt. Bei Applikation von Östradiol in Blutsrum postklimakter. Frauen als Lösungsm. erzielt Vf. eine Testempfindlichkeit bis zu 20 I.E. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1580—82. Dez. 1948. Bruxelles, Fondation médicale Reine Elisabeth et Service universitaire de Gynécologie de l'Hôpital Brugmann.)
DYRENFURTH. 4559

Anthony G. Everson Pearse, *Cytochemie der gonadotropen Hormone*. In der (auch in der Literatur vertretenen [CHOW, EVANS, GURIN, GEY u. a.] Annahme, daß die gonadotropen Hormone (I) der Hypophyse einschließlich des Choriongonadotropins (II) der Placenta Mucoproteine sind, also 10—13% Kohlenhydrate u. mehr als 4 (bis zu 8%) Hexosamin enthalten, während nach FRAENKEL-CONRAT das Wachstumshormon weniger als 0,9% Glucosamin u. nur 0,25% Kohlenhydrate haben soll, färbt Vf. gewässerte Hypophysenschnitte nach der Technik von McMANUS-FEULGEN (Nature [London] 158. [1946.] 202). Hierbei färben sich erwartungsgemäß die basophilen Elemente an; die Färbung, die als positiver Nachw. von I (Mucoproteincharakter!) betrachtet wird, erstreckt sich auf das Kolloid des Stieles, der Acini, die Granula der basophilen u. teilweise auch auf den Inhalt der chromophoben Zellen. Auch die LANGHANS-Zellen des Chorions enthalten anfärbbare Granula, welche vom Vf. als II betrachtet werden. (Nature [London] 162. 651. 23/10. 1948. London, Univ., Postgraduate Med. School.)
DANNENBAUM. 4560

Felix Friedberg und David M. Greenberg, *Die Wirkung von Wachstumshormon auf Skelettmuskelleiweiß bei normalen und hypophysektomierten Tieren unter Verwendung von ³⁵S in Methionin*. Es wird gezeigt, daß die Einverleibung des ³⁵S vom Methionin in das Muskeleiweiß 6 Std. nach der Injektion auf 70% anwächst bei Darreichung von Wachstumshormon. Wachstumshormon bewirkt nicht in allen Geweben Eiweißsynth., z. B. zeigt die Leber eine Verminderung an Aminosäure. (Arch. Biochemistry 17. 193—95. April 1948. Berkeley, Univ., Biochem. Dep.)
BALZER. 4560

Edward H. Frieden, Jerome W. Fishbein und F. L. Hisaw, *Ein in vitro-Nachweis für Intermedin*. Es wird eine Meth. zum in vitro-Nachw. des Intermedins (I) beschrieben, bei der Hautstückchen von *Rana pipiens* verwendet werden. Der Nachw. der Aktivität wird durch die Lichttransmission durch ein Hautstückchen im Verhältnis zu einem Standardpräparat erbracht. Dieses Verhältnis ist proportional dem Logarithmus der I-Konzentration. Die Meth. ist empfindlich für 0,01 γ /ml standardisiertem gepulvertem Hinterlappen. (Arch. Biochemistry 17. 183—89. April 1948. Cambridge, Harvard-Univ., Biol. Labor.)
BALZER. 4560

Valentin Köhler und Ernst J. Schneider, *Der Einfluß des synthetischen Nebennierenrindenhormons Desoxyzcorticoesteron auf die Serumlipide*. Unterss. ergaben, daß Desoxyzcorticoesteron in ölgelöster Form oder als Kristallsuspension einen sicheren Einfl. auf die Serumlipide ausübt. (Klin. Wschr. 26. 729—32. 1/12. 1948. Würzburg, Univ., Med. Klinik.)
DOSSMANN. 4561

F. Heni, *Erfolge und Durchführung der Behandlung des Morbus Addison mit Desoxyzcorticoesteronacetat*. Vf. berichtet zusammenfassend eingehend über eigene u. fremde Erfahrungen bei der Therapie des Morbus ADDISON mit Desoxyzcorticoesteronacetat (I), das er als einziges zur Verfügung stehendes Therapeutikum bei dieser Erkrankung bezeichnet. Vorzüge, sowie die nicht unbedeutlichen Gefahrenmomente beim Einsatz von I, Einzelheiten der Therapie u. a. m. werden ausführlich berichtet u. besondere Ratschläge für die Behandlung der ADDISONschen Krise erteilt. — Zahlreiche Literaturangaben. (Dtsch. med. Wschr. 73. 282—87. 16/7. 1948. Greifswald, Univ., Med. Klinik u. Poliklinik.)
DANNENBAUM. 4561

I. L. Chaikoff und C. Entenman, *Anti-Fettleber-Faktor des Pankreas*. — *Derzeitiger Stand*. Die Entw. von Fettleber bei pankreopriven, mit Insulin behandelten Hunden wird durch Verabreichen von rohem Pankreas verhindert. Es wird eine Übersicht über die hierbei beobachteten Erscheinungen sowie über die Verss. zur Gewinnung des im Pankreas vermuteten Anti-Fettleber-Faktors gegeben. (Advances in Enzymol. 8. 171 bis 202. 1948. Berkeley, California, Univ. of California, Med. School.)
HESSE. 4564

Pierre Mauriac, *Neue Ansichten zur Aufklärung der Diabetes-Pathogenese*. Vff. sieht den prim. Grund für Diabetes nicht in der Störung des Zuckerstoffwechsels u. des Glykogenaufbaues. Vielmehr hält er eine mangelhafte Umwandlung von Kohlenhydraten in Fett für die prim. Ursache, die sek. auf die Pankreasdrüsen einwirkt. Die Unfähigkeit des Organismus, Fettreserven zu bilden, soll zur Insulinresistenz führen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1133—35. 6/5. 1948.) DÖRNER. 4564

E. Fels und V. G. Foglia, *Die Ausschaltung der Keimdrüsen und Diabetes mellitus bei der Ratte*. Bei weiblichen Ratten traten weniger Diabetesfälle auf als bei männlichen, wenn die Pankreasdrüsen zu 95% entfernt wurden. Die Zahl stieg bei weiblichen Ratten an, wenn auch die Keimdrüsen ausgeschaltet wurden. Durch Gaben von täglich 10 γ Östradiol konnte auch in diesen Fällen Diabetes vermieden werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1166—67. Sept. 1948. Buenos-Aires, Inst. de biol. et méd. expérimentale.) DÖRNER. 4564

Ch. Darnaud, Souquet, Ferret und Denard, *Eine neue Vorstellung von der Diabetesbehandlung: analytische und kritische Untersuchung der Tolstoi-Methode*. Vff. beschreiben die „freie“ Diabetesbehandlung nach TOLSTOI. Nach eigenen Erfahrungen erscheint die Anwendung dieser Meth. nicht immer ohne Gefahr möglich zu sein, trotz der Erfolge, die sie aufweist. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2743—46. 14/11. 1948. Toulouse.) DÖRNER. 4564

E. Kestermann und H. Thöne, *Ein neuer Weg zur protrahierten Insulinwirkung*. Im *Di-Insulin-Novo* (I) ist man von den bisherigen Prinzipien der Depotinsuline insofern abgewichen, als man die freien Aminogruppen des Wirkstoffes durch Isocyanat blockiert hat, u. zwar irreversibel. I hat erstaunlicherweise noch die volle Wrkg. des Ausgangsmaterials, besitzt aber nach HALLAS-MÖLLER u. HEY eine gleichmäßig protrahierte Wirksamkeit über 24 Std., läßt sich auch vorteilhaft mit krist. Insulin kombinieren. Die klin. Erfahrungen der Vff. mit I sind sehr günstig, die Harnzuckerwerte liegen zum Teil 50 bis 80% niedriger als bei anderen Insulinsorten, Restglucosurien verschwinden, Einsparungen von Injektionen u. Wirkstoff wurden möglich, keine örtlichen Reaktionen. Per os ist I unwirksam. (Dtsch. med. Wschr. 73. 294—95. 16/7. 1948. Bochum-Linden, Evangel. Krankenhaus.) DANNENBAUM. 4564

Hannelise Thöne, *Erfahrungen mit „Sepdalen 6“ in der Behandlung des Diabetes mellitus*. Das Präp., das ein Mineralsalzgemisch darstellt, hat bei 16 geprüften Diabetikern vereinzelt eine nur geringe, meist überhaupt keine Wrkg., die eine Unterstützung oder Einsparung von Insulin darstellen könnte. Die Verträglichkeit ist mäßig, häufig kommt es zu intestinalen Störungen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 296. 16/7. 1948. Bochum-Linden, Evangel. Krankenhaus.) DANNENBAUM. 4564

U. S. v. Euler, *Über die Natur des sympathischen Wirkstoffes in Milznerven des Rindes*. Milznervenextrakte des Rindes enthalten je g ca. 15 μ g *l*-Noradrenalin u. ca. 0,3 μ g *Adrenalin*. Identifizierung u. Scheidung mit Hilfe der üblichen biol. Methode. (Schweiz. med. Wschr. 78. 777—78. 14/8. 1948. Stockholm, Med. Fak. Physiol. Inst.) JUNG. 4569

E. Marchetti, *Über antiulceröse Hormone*. Aus dem Darm des Hundes konnte WALASKI Extrakte gewinnen, die einen biol. akt. Stoff enthielten, der später *Enterogastron* (I) genannt wurde. Wenn I injiziert wird, bewirkt es eine Verminderung der Menge u. des Säuregrades des Magensaftes, Normalisation der Motilität des fastenden oder verdauenden Magens, Ausübung einer Reizwrkg. auf die Fibroblasten u. die Neubldg. von Blutgefäßen u. Verhinderung der Bldg. von Geschwüren. Beim MANN-WILLIAMSON-Hund, bei dem Pankreassaft u. Galle in den untersten Teil des Darmes geleitet werden u. bei dem die Magensäure nicht mehr neutralisiert werden kann, bilden sich in 90% Geschwüre, die nach I-Injektionen auf 21% zurückgehen. Die biol. Einheit von I wird definiert. Die Grundzüge einer Testmeth., die in 16—18 Std. Ergebnisse liefert, werden beschrieben. Eine ähnliche antiulceröse Substanz wurde im Urin nachgewiesen u. *Urogastron* (II) genannt. I u. II enthalten noch einen besonderen Schutzfaktor *Antelon*. Wiedergabe klin. Beobachtungen bei der Therapie von Geschwüren mit I u. Hinweis auf die wichtigsten Punkte, die bei dessen Gewinnung zu berücksichtigen sind, u. stets gleichbleibend Prodd. zu erhalten. (Rass. Clin., Terap. Sci. affini 47. 4—8. Jan./Febr./März 1948. Roma, Istit. Sero. Labor. Biologici.) LOCH. 4569

E. Lemétayer, *Der Cholesteringehalt des Blutes bei der experimentellen infektiösen Anämie der Equiden*. Der Geh. an *Cholesterin* (I) im Blut von Pferden bei experimenteller infektiöser Anämie (I.A.) steigt regelmäßig bis zum Ende einer variablen Zeitdauer. Er ist relativ niedrig bei der chron., hoch bei der schweren Form der Erkrankung u. dient dort zur Prognose u. Diagnose. Bei sonst großer Ähnlichkeit der Blutbeschaffenheit Serum liefernder u. in der Krise einer I.A. stehender Pferde ist ein hoher I-Geh. für das Bestehen einer I.A. typisch. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 905—07. Juli 1948.)

SCHULENBURG. 4572

Alene F. Silver, *Cholesterin und Capillarpermeabilität*. An Hunden wurde der Übertritt von intravenös injiziertem Farbstoff (T-1824) in die Lymphe, die dem in Narkose freigelegten Duct. thoracicus in bestimmten Zeitabständen entnommen wurde, colorimetrisch geprüft. Nach intraperitonealer Injektion von Cholesterinsuspensionen ließ sich keine Änderung bzgl. der Farbstoffabwanderung aus dem Blut in die Lymphe erkennen. Aus den Verss. wird geschlossen, daß Cholesterin keinen Einfl. auf die Capillarpermeabilität besitzt. (Amer. J. Physiol. 154. 16—18. 1/7. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physiol.) OELSSNER. 4572

Louis B. Flexner, Gilbert J. Vosburgh und Dean B. Cowie, *Capillardurchlässigkeit: Geschwindigkeit des transcapillaren Austausches von dem Plasma als radioaktives Eisen (III)- β_1 -Globulinat zugeführtem Eisen*. Meerschweinchen wird nach jeden 2. Tag erfolgtem Entzug von 5—10 cm³ Blut (bis zu 25—45% des berechneten Blutvol.) u. Fe-ärmer Kost radioakt. Fe (Fe*) zugeführt in Form von Plasma eines Tieres, dem 140 γ Fe*Cl₃ intravenös injiziert wurden; dieses Plasma, das allg. zur Messung des Plasmavol. anderer Tiere verwendbar ist, enthält 1 γ Fe* je cm³ als Fe*- β_1 -Globulinat (I). Es ergibt sich, daß nur 0,3—1% des Plasma-Fe je Min. ausgetauscht werden. Die Capillaren sind also für W. mindestens 100mal durchlässiger als für I. (Amer. J. Physiol. 153. 503—10. 1/6. 1948. Washington, Carnegie Inst. u. Johns Hopkins Univ. u. Hospital.) R. K. MÜLLER. 4574

W. Mozolowski, *Chemische Zusammensetzung normalen Urins*. Vf. regt an, die Harnbestandteile nicht nach den gefundenen Werten anzugeben, sondern nach einer Größenordnungstabelle in Bruchteilen bzw. „Vielfachzahl der n. Bestandteile“. Die Tabelle setzt sich wie folgt zusammen: 1000 (Geh. in g) W., 10 Harnstoff, NaCl, 1 Kreatinin, Harnsäure, NH₃, anorg. Sulfate, Phosphate, 0,1 Ca, Mg, Aminosäuren, Glucose, Phenol, organ. Sulfate, 0,01 Eiweiß, Acetonkörper, Purinbasen, Urobilinogen, Indican, Oxalsäure usw. — Vf. vertritt den Standpunkt, diese mehr annähernde Form der Angaben sei für die Auswertung viel wichtiger als Prozent- u. g-Zahlen; er will damit die Methodik für den Arzt vereinfachen. (Lancet 254. 423. 13/3. 1948. Gdansk (Danzig), Med. Akademie, Abt. f. Biochemie.) M.-L. WESSEL. 4577

M.-E. Kayser, *Fettgehalt der Frauenmilch*. Der Fettgeh. der Frauenmilch ist in hohem Maße von der Entnahme abhängig. Durch Brustmassage kann er auf das Doppelte u. mehr gesteigert werden. Der Fettgeh. der Frauenmilchsammelstelle betrug seit 1934 in der Mischmilch um 3,3%. (Zbl. Gynäkol. 70. 1162—64. 1948. Erfurt, Landesfrauenklinik.) GLIMM. 4578

Clare Harvey, *Die Beziehung zwischen Volumen und Fructosegehalt des menschlichen Samens*. In 150 Proben menschlichen Spermas (I) von 123 Personen wurde der Fructose-(II)-Geh. bestimmt; 41 Ejakulate stammten von 31 Männern mit erwiesener Fruchtbarkeit, die restlichen von kinderlos Verheirateten. Die Konz. schwankte zwischen weniger als 5—640 mg/100 cm³, der Gesamt-(II)-Geh. von weniger als 0,05—31,6 mg mit 9,37 pro Ejakulat im Durchschnitt. I mit der kleinsten II-Konz. u. auch dem kleinsten Gesamt-(II)-Geh. stammte, wie auch I mit der Maximalkonz., von einem fruchtbaren Mann. Die maximale Gesamt-II stammte von einem kinderlosen Mann (Spermiedichte < 1 Million/cm³). II ist charakteristisch für das I-Plasma, nicht für die Spermatozoen aus solche. Dagegen bestehen Zusammenhänge zwischen II-Geh. u. I-Volumen. Die Durchschnittskonz. von II steigt mit dem Vol. bis zu einem Maximum von 360 mg/100 cm³ in Proben mit einem Vol. von 4—5 cm³. Weitere Vol.-Zunahme hat eine Abnahme der Konz. zur Folge. Proben mit mehr als 7 cm hatten eine Konz. von 209 mg/100 cm³. Die Gesamt-II der Ejakulate steigt ebenfalls mit dem Vol. an, unter 2 cm um 2 mg/cm³, zwischen 2 u. 5 cm³ um 4,5 mg. Über 5 cm³ erfolgt keine II-Zunahme mehr. Da die Hauptmenge II in den Samenblasen erzeugt wird, dürften die Unterschiede in Vol. u. II-Geh. auf die beträchtlichen Größenschwankungen derselben bei den einzelnen Individuen zurückzuführen sein. Das Ejakulat mit dem höchsten II-Geh. hatte 31,6 mg II/8 cm³ I. Die höchste Konz. betrug 640 mg/100 cm³ in einer Probe von 4,4 ccm u. 28,2 mg Gesamt-II. — Bei 24 Std.-Intervallen bleibt die II-Konz. vom 2. bis 8. Tage konstant. Die durchschnittliche II-Konz. der Proben innerhalb von 48 Std.-Intervallen ist 250 mg/100 cm³ gegenüber 300 bei solchen aus größeren Zwischenräumen. (Nature [London] 162. 812—13. 20/11. 1948. Exeter, Univ. Coll. of the South West of England, Dep. of Zool.) K. MAIER. 4582

Fred H. Mattson, *Der Ort der Umwandlung von Carotin in Vitamin A* (vgl. Arch. Biochemistry 15. [1947.] 65). Als Ort der Überführung von Carotin in Vitamin A bei der Ratte war in früheren Unterss. mit der CARR-PRICE-Rk. die Darmwand festgestellt worden. Zur Bestätigung dieses Befundes wurde bei aus der Darmwand mit einem Verf. das beschrieben wird, isoliertem Material festgestellt, daß seine Absorptionskurve die gleiche ist wie die von Vitamin A u. daß es in einem gemischten Chromatogramm mit Vitamin A eine einzige fluoreszierende Bande zeigt. Demnach ist 4 Std. nach Zufuhr von Carotin in der Darmwand der Ratte tatsächlich Vitamin A gebildet. (J. biol. Che-

mistry 176. 1467—68. Dez. 1948. Los Angeles, Univ. School of Med., Dep. of Biochem. and Nutrit.) SCHWAIBOLD. 4587

George R. Halpern und Jacob Biely, *Die Ausnutzung von Vitamin A in verschiedenen Trägern*. Der Einfl. des Peroxydwertes u. des Verhältnisses der spektrophotometr. Extinktion bei Lebertranen, bes. desjenigen von $E_{1\text{cm}}^{10\%} 280:328$ u. von $300:328 m\mu$, auf die Ausnutzung von Vitamin A (I) wurde bei Hühnern nachgeprüft. Die zu prüfenden Öle wurden als Emulsion in W. oder aufgelöst in pflanzlichem Öl (Sonnenblumen- oder Baumwollsaamenöl) mit verschied. Peroxydwerten verfüttert. Die I-Gaben waren 25 oder 75 I.E. täglich bei Tieren im Alter von 8—14 Tagen bei Versuchsbeginn. Auf Grund der Wachstumswrkg. wurde festgestellt, daß das Verhältnis $E_{1\text{cm}}^{10\%} 280:325 m\mu$ dem wahren Wert eines Öles besser entspricht als $300:325 m\mu$. Die Wrkg. von I wurde durch Öle mit Peroxydwerten bis zu 45,0 nicht beeinträchtigt. Es gibt demnach in solchen Ölen andere Stoffe bzw. Faktoren, durch die die biol. Wrkg. von I beeinträchtigt wird. Bei Verfütterung einer Lsg. von Lebertran in Pflanzenöl, beide mit erhöhtem Peroxydwert, trat keine kumulative Hemmung der Wrkg. des I ein. Als Emulsion mit W. hatten die Öle einen höheren biol. Wert als bei Verfütterung in Pflanzenöl gelöst. Das Huhn erwies sich als widerstandsfähiger gegen die Wrkg. von Peroxyden als die Ratte. (J. biol. Chemistry 174. 817—26. Juli 1948. Vancouver, Univ. of Brit. Columbia, Dep. of Poultry Husbandry.) SCHWAIBOLD. 4587

Alfred Studer, *Beeinflussung tierexperimenteller Leukopenien durch Vitamin A*. Da bei Ratten mit Überdosierung von Vitamin A (I) ein erheblicher Zellreichtum des Knochenmarks beobachtet worden war, wurde die Wrkg. von I bei Tieren mit Leukopenie nach Succinylsulfathiazol-Verabreichung u. bei solchen mit Milchdiät-Leukopenie untersucht, u. zwar durch Zufuhr von je 10000 I.E. synthet. Vitamin A-Acetat per os nach Absinken der Leukozyten auf 3000—6000 Zellen je mm^3 . Es wurde eine starke leukopoet. Wrkg. dieser hohen A-Dosen festgestellt, im ersten Fall eine weniger starke als diejenige von Folsäure (II), bei der Milchleukopenie dagegen eine stärkere. Die Veränderungen des roten Blutbildes bei letzterer wurden weder durch I noch durch II beeinflusst. (Experientia [Basel] 4. 445. 15/11. 1948. Basel, F. Hoffmann-La Roche & Co.) SCHWAIBOLD. 4587

N. A. Ratner und Ss. A. Ssudakowa, *Der Einfluß des Thiamins auf die entgiftende Funktion der Leber*. Vff. untersuchten die Beeinflussung der Entgiftungsfunktion der Leber durch Vitamin B₁ (I). Zur Prüfung derselben diente die Belastung mit Na-Benzozat (II), das von der Leber in Hippursäure (III) umgewandelt u. als solche im Harn ausgeschieden wird. Bei ausreichender II-Zufuhr hängt die Menge der gebildeten III nicht vom zugeführten II, sondern nur vom Glykokoll, das in der Leber synthetisiert wird, ab. 48 Patienten mit verschied. Krankheiten, doch meist mit herabgesetzter antitox. Leberfunktion, erhielten intravenös 1,77 g II in 20 ccm Wasser. Normalerweise werden während der ersten Std. 0,7—0,95 g u. im Verlauf der zweiten nur 0,13—0,36 g Benzoesäure (IV) als III ausgeschieden. Bei den Kranken war jedoch die III-Ausscheidung in den meisten Fällen erniedrigt, z. B. bis auf 0,27 g in der 1. Std. Nach 2 Std. bekamen die Versuchspersonen 40 mg I intramuskulär u. erneut 1,77 g II. Die ausgeschiedenen Mengen III waren wesentlich größer u. stiegen im Mittel von 0,46 auf 0,62 g an, d. h. von 65 auf 85% des n. Werts (0,7 g IV), in vereinzelt. Fällen auf 130%; in einer anderen Versuchsreihe stieg die Ausscheidung von 75 auf 118% im Mittel. Die Steigerung der entgiftenden Wrkg. der Leber durch I war sowohl bei Patienten mit latenten funktionellen Leberschäden als auch bei schweren organ. Lebererkrankungen festzustellen. Die Vff. untersuchten auch die I-Ausscheidung im Urin. Sie betrug: n. 50—200 γ /24 Std. ohne Belastung, 15 bis 20% des eingeführten I bei Gaben von 10 mg I-Hydrochlorid. Bei massiven Dosen von I 7·50 mg in 7 Tagen) wurde eine beträchtliche Erhöhung u. Verlängerung der III-Exkretion beobachtet. Der günstige Einfl. von I auf die (bzgl. II) entgiftende Leberfunktion wurde häufiger beobachtet, wenn ein I-Defizit bestand. Jedoch ist die I-Wrkg. nicht stets von unzureichenden Konz. von I abhängig u. geht nicht immer der Erhöhung der I-Ausscheidung parallel. Dies veranlaßt die I-Behandlung nicht nur als Substitutions-therapie, sondern auch als eine unspezif. pharmakolog. Beeinflussung zu betrachten. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29). Nr. 11. 39—49. Nov. 1948. Moskau, 1. Med. Lenin-Inst., Propädeut.-Therapeut. Klinik.) K. MATER. 4587

Birgitta Knappe, *Untersuchungen über die Wirkung gewisser Stimulanten auf die Akkommodation des Auges und des Schwellenwertes für die Wirkung von Vitamin B₁ auf die Akkommodation*. In vergleichenden Unterss. wurden die Wrkg. u. der Schwellenwert von Vitamin B₁ (I), Pervitin (II), Coffein (III) u. Coramin (IV) auf die Akkommodation bei Personen geprüft, die keine das Sehen beeinflussende Krankheiten hatten. Die Untersuchungsmeth. wird beschrieben. Es wurde festgestellt, daß der Mensch in dieser Beziehung auf sehr geringe I-Mengen anspricht. Bei intravenöser Injektion liegt der Schwellen-

wert zwischen 2 u. 5 mg. Bei intramuskulärer Zufuhr ist die Wrkg. erheblich geringer. Eine deutliche Wrkg. hatten auch II u. IV, während sich III als nahezu unwirksam erwies. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 26. 35—39. 1948. Helsingfors, Univ., Ophthalm. Clin.) SCHWAIBOLD. 4587

J. B. Stolte und Chr. Engel, Die Bestimmung der Brenztraubensäure im menschlichen Blut in Beziehung zum Thiaminmangel. Der Nüchternwert des Brenztraubensäure(I)-Geh. des n. menschlichen Blutes beträgt 0,53 mg% (0,3—0,9 mg%). Er wird durch leichte oder kurze schwere Muskelarbeit nicht geändert. Auch nach Verabfolgung von 50 g Glucose wird kein Anstieg beobachtet. Im Fieber findet eine Erhöhung statt. Bei Vitamin-B₁- (II)-Mangel werden erhöhte I-Werte gefunden, die nach längerer Verabfolgung von II wieder n. werden. Bei Diabetikern sind die Werte normal. Insulin ruft bei gesunden Versuchspersonen ein Ansteigen hervor, wenn die Blutzuckerwerte wieder zu steigen begannen. I wurde nach entsprechender Vorbereitung des Blutes als 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit dem Stufenphotometer bestimmt. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 336—42. 1948. Batavia, Dutch Red Cross Hyg. Inst.) LOCH. 4587

C. S. Runti, Über neue Farbreaktionen und eine neue photometrische Bestimmungsmethode des Vitamins B₁. 1. Mitt. Bei Verss., eine neue Farbrk. zur Best. von Aneurinhydrochlorid (I) zu finden, stellte Vf. fest, daß es unter den üblichen Bedingungen nicht möglich ist, I zu diazotieren. Dagegen lassen sich eine Reihe von Verb. nach Diazotierung mit I zu Farbstoffen kuppeln. Diese Verb. gehören dem allg. Typus $\text{NHR}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_1$ an [R = Acetyl-, Succinylrest oder H; R₁ = COOH, COOR₂ (R₂ = freies oder substituiertes Alkyl), —SO₂NHR₂ oder —SO₂NHR₃ (R₃ = Acyl oder cycl. Ätherbindung), —SO₂R₄ (R₄ = freies oder substituiertes p-Aminophenyl) oder das Na-Salz von —AsO₂H₂]. — Methode: 3 ml I-Lsg. (ca. 300 γ I) in Reagensglas mit 1 ml HCl (1 : 4) u. 1 ml 0,5%ig. NaNO₂ versetzen, dann 3 ml Reagens (gesätt. wss. Lsg.) zugeben u. 1—2 Min. schütteln. Nach Zusatz von 1 ml 33%ig. KOH entwickelt sich die Farbe, worauf 5 Min. später mit W. auf 25 ml aufgefüllt wird. Nach weiteren 20 Min. kann die Lsg. photometriert werden. Mit der Mikrometh. können noch 0,4—0,8 γ I erfaßt werden. Die Kupplung erfolgt am Pyrimidinring des I. Gleichzeitig findet unter dem Einfl. des Alkalis Öffnung des Thiazolringes statt. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 282—302. 1948. Padova, Univ., Ist. di Chim. Biol.) LOCH. 4587

H. Roth, Die chemische Bestimmung des Vitamins B₁ in Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten. Extrakte zur Best. von Aneurin (I) oder Cocarboxylase (II) werden durch 15std. Behandlung des Untersuchungsmaterials mit verd. HCl bei 38—40° u. pH 4,0—4,2 hergestellt. Die Spaltung von II wird mit Diastase Ph. Japon. IV MERCK (frei von Nebenfluoreszenzen) bei demselben pH vorgenommen. Der Diastasezusatz erübrigt sich bei Eigelb, Leber, Hefe, Harn u. pflanzlichem Material. Mehl u. Brot sind mit Papain zu verdauen (24 Std.). Für 1—1,5 g Trockensubstanz genügen 0,2 g. Der Auszug wird durch gleichzeitigen Zusatz von Ph-Acetat u. Methanol gereinigt u. im Vakuum eingengt. Er wird nun gleichzeitig mit 2 Vergleichslsgg. mit einem kurz zuvor angesetzten Gemisch von Lauge u. K₂[Fe(CN)₆] oxydiert. Das gebildete Thiochrom (III) wird mit HCl in das Dichlorid übergeführt, wodurch es aus dem Butylalkohol in die wss. Phase geht, um so gereinigt zu werden. Schließlich wird wieder alkal. gemacht, u. III wieder in Butanol aufgenommen. Dann wird wie üblich weiter verfahren u. die Fluorescenz gegen die Vergleichslsg. photometriert. Für die Best. von I in Blut wird dieses dialysiert. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 309—30. 1948. Ludwigshafen/Rh., BASF, Landw. Vers.-Stat. Limburgerhof.) LOCH. 4587

H. Paal, Greiner und Ruby, Weitere Untersuchungen über die Beeinflussung des Elektrokardiogramms durch Vitamin B-Faktoren und durch Cystein. Die bei Kreislaufgesunden u. -kranken nach Panthenol-, Adermin- u. Cysteingaben erhaltenen Ruhe- u. Belastungselektrokardiogramme werden besprochen. Unter dem Einfl. dieser Substanzen ist im Ruheelektrokardiogramm häufig eine wesentliche Erniedrigung des QRS- u. T-Komplexes nachweisbar, die nach Arbeitsbelastung in eine Höhenzunahme umgekehrt wird, u. zeigen damit das gleiche Verh. wie die verschied. anderen Faktoren des B-Komplexes. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 374—85. 1948. Freiburg/Br., Loretto-Krankenkh.) LOCH. 4587

Rudolf Jürgens, Über Beeinflussung der experimentellen Hypoprothrombinämie durch Vitamine. Die absol. letale Dosis (500 mg/kg), Dosis letalis (75 mg/kg), Dosis tolerata max. (5 mg/kg) u. die Dosis act. min. (2,5 mg/kg) für Dicumarol (I) wurden in Kaninchenversuchen bestimmt. Hämorrhagien treten nach hohen I-Dosen schon vor der Verlängerung der Prothrombinzeit auf. Die Prothrombinzeit ist 24 Std. nach Verabfolgung von I nur wenig verlängert, nach 72 Std. am meisten, wird nach 4—9 Tagen wieder n., wobei keine Proportionalität zur Menge gefunden wurde. Bei wiederholter Verabreichung tritt Gewöhnung ein. Vitamin-K, frische Leber, Nicotinsäureamid u. Pantothensäure ver-

kürzen die durch I hervorgerufene Verlängerung der Prothrombinzeit. *Cholin* (III), *Inosit*, *Citrin*, *Thrombin*, sowie die *Vitamine B₁*, *B₂* u. *B₆* haben darauf keinen Einfluß. Dagegen wird die durch I ebenfalls hervorgerufene Leberverfettung durch III u. Frischleber verhütet. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 342—61. 1948. Basel, F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.)

Loch. 4587

Henry C. Sherman und Mildred S. Ragan, *Der Einfluß verschieden hoher Protein- und Riboflavinmengen im Futter auf die chemische Zusammensetzung der Körpersubstanz*. Fütterungsverss. mit Ratten, bei denen die verschied. Gruppen gleiche Futtermengen erhielten, ergaben, daß die Erhöhung der Proteinmenge zu einer Erhöhung des Körper- u. Lebergewichtes führte. Die Körpersubstanz enthielt mehr *Riboflavin* (I), mehr *Protein* u. mehr *W.*, aber weniger *Fett*. Eine Steigerung des verfütterten I ergab höheren I-Geh. in Leber u. Körpersubstanz. Bei Fütterung ad libitum erhöhte I den Futterverzehr u. den Proteingeh. des Körpers. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 384—87. Aug. 1948. Columbia Univ., Dep. of Chem.)

Loch. 4587

A. Gourévitch, *Über fluorometrische Riboflavinbestimmungen*. Zur Messung der nicht von *Riboflavin* (I) herrührenden Eigenfluoreszenz kann I durch starke Ansäuerung zerstört werden. Arbeiten bei gedämpftem Tageslicht genügt in den meisten Fällen, um Zerstörung von I zu vermeiden. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 711—12. Sept./Okt. 1948. Paris, Fac. des Sciences, Labor. du Prof. Javillier.)

Loch. 4587

B. S. Schweigert, H. L. German und M. J. Garber, *Die Synthese von Nicotinsäure aus Tryptophan durch den sich entwickelnden Hühnerembryo*. Hühnereier wurden 7 Tage bebrütet; hierauf wurden unter sterilen Bedingungen 30 mg Tryptophan in 2 ccm 0,9%ig. NaCl-Lsg. oder letztere allein eingeführt; die Bebrütung wurde dann weitere 10 Tage fortgesetzt. Die verschied. Eier wurden hierauf homogenisiert u. nach geeigneter Vorbehandlung mikrobiol. auf ihren Geh. an *Nicotinsäure* (I) geprüft. Dieser war bei den Eiern mit Tryptophaninjektion deutlich erhöht. I wird demnach durch den Organismus des Huhnes aus Tryptophan gebildet, ohne daß dabei Darmbakterien vorhanden sein müssen. (J. biol. Chemistry 174. 383—84. Mai 1948. Agric. and Mechan. Coll. of Texas, Dep. of Biochem. and Nutrition.)

SCHWAIBOLD. 4587

James M. Hundley und Howard W. Bond, *Eine Untersuchung über die Umwandlung von isotopischer Nicotinsäure in N¹-Methylnicotinamid*. Für die Bldg. des im Harn ausgeschiedenen *N¹-Methylnicotinamids* (I) kamen nach bisherigen Beobachtungen Nicotinamid u. Tryptophan in Betracht. In Fütterungsverss. mit Ratten wurde nach Zufuhr großer Mengen von *Nicotinsäure* (II), die ¹³C in der Carbonylgruppe enthielt, I ausgeschieden, das 95,7% der ursprünglichen Konz. von ¹³C in der verwendeten II enthielt. II ist demnach als Ausgangsstoff für I anzusehen. Unter den Bedingungen dieser Verss. fand diese Umwandlung praktisch nur aus der zugeführten II statt. Eine Bldg. von II aus Tryptophan wird durch dieses Ergebnis nicht ausgeschlossen. (J. biol. Chemistry 173. 513—17. April 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)

SCHWAIBOLD. 4587

Luigi Condorelli, *Die Nicotinsäure in der Therapie der Blutgefäßerkrankungen*. Zusammenfassung zehnjähriger physiopathologischer und klinischer Erfahrungen. Vf. beschreibt die pharmakol. Wrkgg. der *Nicotinsäure* (I) sowie deren Wrkg. auf das angiospast. Syndrom. Über die Erfahrungen bei der Anwendung der I bei Embolien, Thrombangitis obliterans, Thrombosen u. Gefäßerkrankungen der Niere wird berichtet, wobei einzelne Fälle beschrieben werden. — 72 Literaturangaben. (Schweiz. med. Wschr. 78. 923—27. 25/9. 1948. Catania. Univ., Inst. di Clin. Med. Generale e Terapia Med.)

Loch. 4587

Herschel K. Mitchell, Joseph F. Nyc und Ray D. Owen, *Die Ausnutzung von 3-Oxyanthranilsäure als Ersatz für Nicotinamid durch die Ratte*. Da früher festgestellt worden war, daß Tryptophan durch *Neurospora* in Nicotinamid übergeführt werden kann, wobei Kynurenin u. 3-Oxyanthranilsäure Zwischenglieder sind, wurde untersucht, ob letztere Verb. bei der Ratte Nicotinamid zu ersetzen vermag. Da diese wenig stabil ist, wurde eine mäßige u. eine hohe Gabe verabreicht. Die genannte Verb. erwies sich bei der Ratte tatsächlich als wachstumsfördernd. Der Bedarf ist aber beträchtlich höher als bei Nicotinamid bei Verabreichung mit der Nahrung. Bei subcutanen Zufuhr scheint die benötigte Menge geringer zu sein. Der Mechanismus der Biosynth. von Nicotinamid ist nach den Ergebnissen dieser Unterss. ähnlich wie bei *Neurospora*. (J. biol. Chemistry 175. 433—38. Aug. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Kerckhoff Laborr. Biol.)

SCHWAIBOLD. 4587

Marjorie M. Nelson und Herbert M. Evans, *Die Wirkung von Succinylsulfathiazol auf den Pteroylglutaminsäuremangel während der Lactation der Ratte*. Während der Lactation zeigt sich bei der Ratte ein *Pteroylglutaminsäuremangel*, der durch *Succinylsulfathiazol* (I) verstärkt wird u. zu schwerer Leukopenie u. Granulocytopenie führt, da I die Synth. des Vitamins im Darmtractus unterbindet. 3 Wochen nach der Lactationsperiode werden die Blutwerte wieder n., u. das Körpergewicht nimmt zu, obwohl I weiter gegeben wurde. Hohe Vitamingaben wirkten sich gleich günstig aus, ob I im Futter enthalten oder

nicht. (Arch. Biochemistry 18. 153—59. Juli 1948. Berkeley, Calif., Univ., Inst. of Exp. Biol.) LOCH. 4587

O. E. Olson, E. E. C. Fager, R. H. Burris und C. A. Elvehjem, *Folsäure-Wirksamkeit homogenisierter Rattenleber*. Durch vergleichende Verss. mit *Streptococcus faecalis* u. *Lentobacillus casei* wurde festgestellt, daß der Geh. derartiger Homogenate durch Inkubation bei p_{H} 7,0 rasch zunimmt, bei p_{H} 4,5 dagegen nicht. Der optimale p_{H} -Wert für Folsäure-Conjugase lag bei diesen Homogenaten zwischen 4,0 u. 5,0. Da eine Freisetzung des Vitamins bei p_{H} 4,5 weder durch Autolyse der Leber noch durch Behandlung erhitzter Leber mit Schweineleber-Conjugase bewirkt wurde, ist das Vorhandensein eines Ausgangsstoffes für Folsäure anzunehmen, der nicht mit Pteroylglutaminsäure-Conjugat ident. ist. Dieser Ausgangsstoff ist dialysierbar u. gegen kurzdauernde Erhitzung widerstandsfähig. (J. biol. Chemistry 174. 319—26. Mai 1948. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) SCHWAIBOLD. 4587

Joao Tapadinhas und F. Bello Pereira, *Der Einfluß von Folsäure auf die Aktivität der Cholinesterase*. Verss. in vitro zeigen, daß die Aktivität der Cholinesterase in humanen Seren durch Zusatz von Folsäure um 47% erhöht werden kann. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1156—57. Sept. 1948. Lisbonne, Inst. Rocha Cabral.) LOCH. 4587

A. F. Novak und S. M. Hauge, *Die Isolierung des nicht identifizierten Faktors (Vitamin B₁₃) in getrockneten löslichen Bestandteilen von Brennerematerial*. Der fragliche Faktor, der mit keinem der bekannten Vitamine ident. ist, wurde aus dem ursprünglichen Material durch Extraktion mit 0,1N HCl, Entfernung von Protein u. anderen unwirksamen Stoffen mit A., chromatograph. Adsorption von Verunreinigungen an Fuller-Erde, Fällung des wirksamen Stoffes mit Phosphorwolframsäure u. Abtrennung durch Chloroformextraktion als nicht krist., aber weitgehend gereinigte Substanz isoliert, ebenso auch aus einem Konzentrat aus Reis-Polierabfällen u. aus Leberextrakt. Bei täglicher Zulage von 2 γ der Substanz wurde das Wachstum bei der Ratte deutlich, bei einer solchen von 10 γ maximal angeregt. Die spektrale Absorption wies bei allen 3 Substanzen ein Maximum bei 2820 Å auf. (J. biol. Chemistry 174. 647—51. Juni 1948. Lafayette, Purdue Univ., Agric. Exp. Stat., Dep. of Agric. Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

Marjorie M. Nelson und Herbert M. Evans, *Die fördernden Wirkungen von Biotin auf die Lactation bei der Ratte*. In vergleichenden Fütterungsverss. mit der schon früher verwendeten synthet. Grundnahrung 836, die 8 krist. B-Vitamine enthält, wurde festgestellt, daß durch Biotinzulagen unter diesen Bedingungen die Lactation der Ratte gefördert wird, u. zwar im Sinne einer Steigerung des Gewichtes der Jungen beim Entwöhnen. Die Wrkg. war bei Ggw. von Pteroylglutaminsäure in der Nahrung stärker. Durch Zusatz von 1% Succinylsulfathiazol wurde dieser Biotinmangel nicht verstärkt u. auch keine zusätzliche Mangelerscheinung hervorgerufen, obwohl die mit 10 krist. B-Vitaminen ergänzte Grundnahrung den biol. Wert der Aufzucht nahrung nicht erreichte. Auch bei Ersatz des Caseins in der Grundnahrung durch Eialbumin zeigte Biotin noch eine günstige Wrkg., doch war das Gewicht der Jungen dabei merklich geringer. Bei Eialbumin liegt demnach der Mangel eines für die Lactation bei der Ratte notwendigen Faktors vor, der in Casein enthalten ist. (Arch. Biochemistry 18. 477—86. Sept. 1948. Berkeley, Univ. of Calif., Inst. of Exp. Biol.) SCHWAIBOLD. 4587

L. Urbani-Mistruzzi und A. Canducci-Pitoni, *Das Vitamin C während des embryonalen Lebens von Rana esculenta*. Der Ascorbinsäure(I)-Geh. in Eiern u. Embryonen von Rana esculenta wird in verschied. Entwicklungsstadien nach der Meth. von TILLMANS bestimmt. Bis zum Kaulquappenstadium erfolgt deutlich eine Synth. von I, dann tritt ein plötzlicher Abfall bis zu einem Wert ein, der bis zum Ende des Kaulquappenstadiums ziemlich konstant bleibt. Eine unmittelbare Beziehung zur O₂-Aufnahme u. zum Katalase- u. Glutathiongehalt ist vorläufig nicht erkennbar. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 228—34. Febr. 1948. Rom, Univ., Inst. f. vergl. Anatomie.) R. K. MÜLLER. 4587

P. Rohmer, N. Bezssonoff, R. Sacrez und H. Leroux, *Der Vitamin C-Bedarf des kranken Kindes. Der Abbau des Vitamins im Organismus*. Zur Prüfung des Vitamin C (I)-Bedarfs des kranken Organismus wurde bei gesunden u. rekonvaleszenten sowie 37 kranken Kindern der Geh. an I u. seiner Abbauprodukt. in der Rückenmarksfl. festgestellt u. der Einfl. von I-Zulagen untersucht. Es wurde gefunden, daß der I-Geh. bei Krankheiten allg. erniedrigt ist u. eine grundlegende Veränderung des Syst. vorliegt, bei dem I im Organismus beteiligt ist, da außerdem eine Erhöhung der I-Abbauprodukt. vorhanden ist, bes. des Dienol X. Dieser erhöhte Abbau besteht auch bei Zulagen von I so lange, wie die Krankheit dauert. Durch Gaben von 10—25 mg I je kg Körpergewicht täglich ist es im allg. möglich, einen n. I-Spiegel aufrecht zu erhalten. Der erhöhte Abbau wird als Folge einer bes. Aktivität von I bei Krankheiten angesehen u. damit als Hinweis für seine therapeut. Bedeutung. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 456—61. 26./2. 1948. Strasbourg, Clin. infant.) SCHWAIBOLD. 4587

Ernst Günther, *Die Bedeutung von Vitamin C für die menschliche Ernährung und unsere Versorgung damit aus den landwirtschaftlichen Erzeugnissen*. Auf Grund der von verschiedenen Forschern aufgestellten Forderungen wird eine Vitaminversorgung mit täglich 50 mg Vitamin C (I) für ausreichend gehalten. Prakt. kommen für die Bedarfsdeckung nur Kartoffeln u. Frischgemüse in Frage. Unter Berücksichtigung der Lager- u. Küchenverluste kann bei einem täglichen Verbrauch von 500 g Kartoffeln eine Versorgung mit 25 mg (I) erreicht werden. Salat, Spinat u. Grünkohl sind die wichtigsten Vitaminspender unter den Gemüsearten. Der Vitamingeh. sinkt jedoch schon nach wenigen Tagen stark ab, das übliche Zerkleinern mit Metallgeräten vernichtet ihn fast vollständig. Jedoch können 200 g Tomaten, in denen das I sehr stabil ist, den Tagesbedarf decken. Zur laufenden Deckung des Bedarfs fordert Vf. mehr Kartoffeln u. Gemüse, sachgemäße Kartoffellagerung, Gemüse noch frischer an den Verbraucher zu bringen, Schaffung von Kleingärten u. sachgemäße Zubereitung der Speisen. (Kühn-Arch. 61. 303—24. 1948. Halle/S., Univ., Inst. f. Acker- u. Pflanzenbau.) LOCH. 4587

Alene F. Silver und C. I. Reed, *Vitamin D und das Verschwinden von T-1824 aus dem Blut*. Mit der Meth. von SILVER (vgl. C. 1948. E. 1102) fand sich 5—8 Tage nach einer Gesamtdosis von 100000 I.E./kg Vitamin D in 76% der Fälle ein geringeres Abwandern des Farbstoffes aus dem Blut (Hunde nicht narkotisiert). Daneben wurde Gewichtsverlust infolge Freßlust der Tiere u. Anstieg der Hämatokritwerte beobachtet. Eine i.v. Injektion von 1,5 mg/kg Histamin bewirkte deutlich ein schnelleres Abwandern von T-1824 aus dem Blut u. entsprechend schnelleren Anstieg der Konzz. in der Lymphe. Da die Beziehungen zwischen beiden Vorgängen statist. gesichert werden konnten, scheint die Meth. einen brauchbaren Einblick in die Permeabilitätsverhältnisse der Capillaren im Bauchraum u. deren experimentelle Beeinflussung zu geben. (Amer. J. Physiol. 154. 19—26. 1/7. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physiol.) OELSSNER. 4587

W. I. Iwanow-Nesnamow, *Die Anwendung von Vitamin B₁ bei Sprue*. Die Behandlung der Sprue mit Vitamin B₁ (I) bei gleichzeitiger hochwertiger Eiweißdiät zeitigt gute Wirkungen. Der I-Stoffwechsel ist bei dieser Krankheit empfindlich gestört. Durch I-Gaben wird er in 10—15 Tagen wieder zur Norm gebracht. Die rationellste Behandlung sieht der Vf. in der parenteralen Zuführung von 1 cem einer 0,5—1% ig. Lsg. von I-Chlorid oder -Bromid 2—3mal am Tage. Dabei sollen gleichzeitig 2—3 g Fleisch pro kg Körpergewicht u. Tag, bei fast völligem Ausschuß von Kohlenhydraten u. Fett, gegeben werden. (Советская Медицина [Sow. Med.] 12. Nr. 8. 32—33. Aug. 1948. Moskau, I. Med. Inst., San.-hygien., Fakultät, Therapeut. Klinik.) K. MAIER. 4587

K. W. Schneider, *Spätschädigung nach hochdosierter Vigantholtherapie?* Überblick über die Indikationen von Viganthol (I). Vf. berichtet über einen Fall von Spätschädigung durch I bei einer alten Patientin mit heftigen Knochenschmerzen, die deswegen jahrelang mit geringem Erfolg behandelt worden war. Vf. gab unter strenger klin. Kontrolle wöchentlich 10 mg I-forte, der Zustand besserte sich unter I-Therapie, u. die Schmerzen hörten auf. Verabreichung von 230 mg innerhalb von 3,5 Monaten. 2 Monate nach Absetzen von I traten Darmstörungen auf, Feststellung einer Colitis ulcerosa. Da die Möglichkeit von Durchblutungsstörungen u. anschließendem Gewebszerfall durch I-Therapie nicht auszuschließen ist, wird das Auftreten der Colitis mit I in Zusammenhang gebracht. (Hippokrates 19. 428—31. Dez. 1948. München, Krankenh. Mittenw.) DOSSMANN. 4587

K. W. Schneider, *Colitis ulcerosa als Spätfolge hochdosierter Vigantholtherapie*. (Vgl. vorst. Ref.) Viganthol (I) kommt in großen Dosen bei Lupus u. schwer beeinflussbaren Knochenschmerzen zur Anwendung. Vf. weist auf einen Fall von seniler Osteomalacie hin, bei dem innerhalb von 3 Monaten 250 mg I verabreicht wurden, wonach völlige Schmerzfreiheit zu verzeichnen war. 2 Monate nach Beendigung der Behandlung trat jedoch eine Colitis ulcerosa auf, die wahrscheinlich durch die Überdosierung von I hervorgerufen wurde. (Therap. d. Gegenwart 1948. 161—62. München, Krankenhaus Mittenwald.) HORST BAGANZ. 4587

J. W. Archdeacon und R. S. Allen, *Einige mit der Nahrungs- und Wasseraufnahme beim Hunde zusammenhängende Faktoren*. Es wurden 3 verschied. Versuchsreihen durchgeführt, indem Hundekuchen als solche oder gepulvert oder gepulvert u. mit W. vermischt unter sonst gleichen Bedingungen verfüttert wurden. Durch Vermischen mit W. wurde zwar die Aufnahme des trockenen Materials erleichtert, doch wurde durch die Aufnahme des trockenen Materials der Drang zur Aufnahme von W. nicht wesentlich beeinflusst. Bei der Aufnahme des angefeuchteten Materials (54% W.) wurde teilweise entsprechend weniger Trinkwasser aufgenommen. Die gesamte Wasseraufnahme war nicht einheitlich, u. es fand sich keine Beziehung zu irgendeinem bekannten Faktor. (Amer. J. Physiol. 153. 27—30. April 1948. Univ. of Kentucky, Dep. of Physiol. and Anatomy.) SCHWAIBOLD. 4589

Erich Huth, *Viscosität, Oberflächenspannung und Schutzkolloide in Säuglingsnahrungen*. Auf die bestehende Unsicherheit der theoret. Grundlagen dieser Nahrungen u. die Not-

wendigkeit einer umfassenden Synth. aller wesentlichen Untersuchungsergebnisse wird hingewiesen. Im Hinblick hierauf u. unter Beschränkung auf ein Teilgebiet wurden vorliegende Unterss. vom koll.-chem. Standpunkt aus durchgeführt zur Ergänzung schon bekannter Ergebnisse. Bei einer größeren Anzahl von Materialien (Kuhmilch, Kuhmilchgemische mit W., Reisschleim, Gelatinslg. u. a.) wurden die Werte der Viscosität festgestellt. Die Bedeutung dieser Werte u. die der Viscosität im allg. für die Verdauung wird erörtert. In gleichem Maße wurde bei derartigen Materialien die Oberflächenspannung festgestellt. Zur Feststellung der Wrkg. verschied. Schutzkolloide wurden die Viscositätswerte während des Labungsvorganges gemessen, über deren Beeinflussung u. Bedeutung unter bes. Berücksichtigung der Gelatine ausführlicher berichtet wird. In diesem Zusammenhang wird noch auf die Ergänzung der biol. Wertigkeit durch solche Zusätze u. die „eiweißsparende Wrkg.“ derselben eingegangen. (Arch. Kinderheilkunde 135. 135 bis 149. 1948. Berlin, Univ., Kinderklinik d. Charité.) SCHWAIKOLD. 4589

G. M. Podrabinik und M. K. Milowidowa, *Das Calcium-Phosphor-Gleichgewicht bei kindlichen Hypotrophien mit verschiedener Diät*. Kinder mit Hypotrophien wurden mit 3 verschied. Diäten ernährt. Nr. 1 entsprach chem. u. calor. der für das Wachstum des n. Kindes erforderlichen. Pro kg Körpergewicht wurden gegeben: 4,67 g Eiweiß, 5,1 g Fett, 127 mg Ca u. 89 mg P, wobei eine maximale Ausnutzung von Ca (61%), (P bis 47,2%) stattfand. Nr. 2 enthielt pro kg Gewicht 3,3 g Eiweiß, 3,4 g Fett, 70,8 mg Ca u. 58,8 mg P; geringste Verwertung von Ca u. P; nur 32,2% des zugeführten Ca u. 31,2% von P werden zurückgehalten, was für eine n. Entw. des Kindes unzureichend ist. Nr. 3 enthielt 4,7 g Eiweiß, 4,9 g Fett, 97,3 mg Ca u. 112 mg P je kg Körpergewicht. Es wurde eine genügende Aufnahme von Ca u. eine maximale von P (51 u. 54,4%) beobachtet. Man kann eine gewisse Parallele zwischen der Eiweißmenge der Ration u. der Ca- u. P-Aufnahme feststellen. Maximalwerte ergab Diät Nr. 1, welche den Erfordernissen des wachsenden Organismus entsprach, Minimalwerte Nr. 2. Hinweis auf die prakt. Bedeutung der Ergebnisse für die Behandlung der Hypotrophien. (Педиатрия [Pädiatrie] 1948. Nr. 3. 15—18. Mai/Juni. Minist. für Gesundheitswesen der RSFSR, Zentral. Wiss. Forschungsinst. für Pädiatrie.) K. MATER. 4589

J. Tremolières und P. Denoix, unter technischer Mitarbeit von R. B. Sourdeau, G. Péquignot, C. Frayssinet, L. Lyon, M. Stern, A. Foucoud und T. Dupont, *Die Eiweißernährung von Kranken in chirurgischer Behandlung*. Die genügende Versorgung von Kranken mit Proteinen ist vor der Operation von größerer Bedeutung für die Prognose als nach der Operation. Ein Eiweißdefizit kann bei Appetitmangel oder Verdauungsbeschwerden auf einer ungenügenden Einnahme beruhen oder durch erhöhte Verluste als Folge bestimmter Krankheiten entstehen. Es soll in jedem Falle eine eingehende klin. Diagnose des Ernährungszustandes gestellt werden, wofür die klass. Anzeichen aufgeführt werden. Das Fasten vor der Operation halten Vff. für verkehrt, weil der eigentliche Zweck, bei leeren Eingeweiden zu operieren, frühestens in 6 Tagen erreicht werden kann. In seltenen Fällen wird man zu Blut oder Plasma greifen müssen, das intravenös injiziert wird. Sonst wird mit 100 (g) Milchpulver, 100 Glucose, 3 NaCl u. 0,5 KCl eine schlackenarme Nahrung gewährleistet, die aber nie länger als 4 Tage gegeben werden soll. Schinken, Milchpulver u. Yoghurt haben sich vor u. nach Operationen als Proteinquelle gut bewährt. — 17 graph. Darstellungen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2998 bis 3011. 10/12. 1948.) LOCH. 4589

W. Hobson, *Übersicht über die Ernährung und klinischen Beobachtungen bei Schwangeren, mit besonderer Berücksichtigung der Toxämie in der Schwangerschaft*. Die tägliche Nahrungsaufnahme von 111 n. schwangeren Frauen (4 in den ersten 3 Monaten, 96 zwischen 3. u. 6. Monat, 11 zwischen 6. Monat u. Ende der Schwangerschaft) wurde 1 Woche lang durch Auswiegen überwacht. Die sich daraus ergebenden analyt. Werte wurden Ernährungstabellen entnommen. Sie verbrauchten per Woche (Mittelwerte in Klammern): Brot 283—2600 g (1590), Milch 710—6900 g (3500), Butter u. Margarine 57—620 g (227), Kartoffeln 115—2835 g (1250), Gemüse 85—2100 g (740), Fleisch mit Abfällen 200 bis 1220 g (570), Fische 0—900 g (280). Das entspricht einem durchschnittlichen Calorieninhalt von 2400 Kal/Tag, die sich zu 14,5% auf Protein, 37,5% auf Fett u. 48% auf Kohlenhydrate verteilen. An accessor. Nährstoffen wurden folgende Mengen aufgenommen (Durchschnittswerte): Ca 1,2 g, Fe 14 mg, Vitamin A 3050 I.E., Vitamin D 110 I.E., Vitamin B₁ 1,25 mg, Riboflavin 1,7 mg, Nicotinsäure 10 mg u. Vitamin C 81 mg pro Tag. Ein Teil der Versuchspersonen verzehrte Leber u. Vitaminpräpp., wodurch die Vitamin A- u. -D-Aufnahme beträchtlich gesteigert wurde. Bei 15% der Schwangeren wurden Gestosen festgestellt (Blutdruck über 140/90, Albuminurie). Sie nahmen weniger Brot u. Fleisch zu sich als die anderen, was eine geringe Aufnahme an Vitamin B₁ u. Nicotinsäure (8,3 mg/Tag) zur Folge hatte. Eine ausreichende Versorgung ist nach Vff. gewährleistet bei täglich 2500 Kal., 1,5 g Protein pro kg Körpergewicht, 1,5 g Ca, 15 mg Fe,

3500 I.E. Vitamin A, 800 I.E. Vitamin D, 1,5 mg Vitamin B₁, 2 mg Riboflavin, 2 mg Nicotinsäure u. 50 mg Vitamin C. — 56 Literaturangaben. (J. of Hyg. 46. 198—216. Juli 1948. Clifton Bristol, Whatley Road, Dep. of Preventive Med.) LOCH. 4589

Theodore F. Zucker und **Lois M. Zucker**, unter techn. Mitarbeit von **Virginia Babcock**, *Lactation bei Ratten bei verstärkter, rein pflanzlicher Diät*. Eine durch Vitamine verstärkte Diät auf der Grundlage von Baumwollsaatmehl (I) ergab, wenn sie an trüchtige Ratten verfüttert wurde, n. Lactation. Wenn in der gleichen Diät I gegen Sojamehl ausgetauscht wurde, fand eine Erniedrigung der Lactation statt. Auch wenn ♀ Ratten mehrere Monate lang Futter mit I erhalten, ist die Lactation quantitativ n., ebenso die Gewichtszunahme der Mutter, jedoch ist die Mortalität der Jungen hoch. Bei der Besprechung der Ergebnisse wird auf das Vork. von *Gossypol* in Baumwollsaat hingewiesen. Zus. der Diät vgl. ZUCKER (Arch. Biochemistry 16. [1948.] 115.) (Arch. Biochemistry 19. 323—28. Nov. 1948. New York, Columbia-Univ., Dep. of Pathol.) LOCH. 4589

Jeanine Lévy und **Raymond Jacquot**, *Polymerisation und Verdaulichkeit: Der Einfluß des Mahlens auf die Verdaulichkeit der Stärke*. Vff. nehmen an, daß nicht nur ein indirekter Einfl. des Mahlens besteht, wie z. B. bei Kleie, durch Zerstörung der Cellulosemembranen, sondern auch ein direkter Einfl., wie z. B. bei Stärke. In Fütterungsvers. mit Ratten wurde der Nährwert von roher Kartoffelstärke mit einer solchen verglichen, die 3 Tage in der Kugelmühle behandelt worden war. Während von ersterer der größte Teil in den Faeces wieder ausgeschieden wurde, war bei letzterer eine fast vollständige Resorption feststellbar. Das Mahlen bewirkt demnach eine ähnliche Depolymerisation dieser Stärke wie das Kochen. Ebenso scheint der Unterschied in der Verdaulichkeit verschied. Stärkearten durch deren verschied. Polymerisationsgrad bedingt zu sein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 371—73. 2/8. 1948.) SCHWABOLD. 4594

A. R. P. Walker, *Die Resorption von Fett während des Verzehrs einer an Vollkorn- und Weißbrot reichen Kost*. In mehrwöchigen Vers. wurde der Fettstoffwechsel von drei erwachsenen ♂ Versuchspersonen ermittelt. Der Fettverzehr u. -ausscheidung beim Verzehr n. Kost, bei einer Kost, die täglich 1 lb. Vollkornbrot u. einer, die täglich 1 lb. Weißbrot (70% Ausmahlung) enthält, wurden auf die ätherlös. Stoffe bezogen. Der Fettverzehr war ad libitum u. schwankte zwischen 55 u. 115 g/Tag. Die durchschnittliche Fettresorption beträgt bei n. u. Vollkornbrotdiät 94%, bei Weißbrotdiät 94,9%. — 13 Literaturangaben. (J. of Hyg. 46. 194—97. Juli 1948. Johannesburg, South African Inst. for Med. Res.) LOCH. 4594

J. B. Allison, *Der Eiweiß- und Aminosäurenstoffwechsel*. Übersichtsbericht. — 190 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 275—302. 1948.) K. MAIER. 4596

V. Mazzi, *Neurosekretion und Proteinsynthese*. Vf. gibt eine krit. Übersicht über die neueren Theorien (CASPERSSON, HYDÉN u. a.), die einen morpholog. u. teilweise cytochem. Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Neurosekretion u. denjenigen der Proteinsynth. unter Mitwrkg. von Zellkern u. -membran erkennen lassen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 214—19. Febr. 1948. Florenz, Univ., Inst. f. vergl. Anatomie.) R. K. MÜLLER. 4596

C. Manunta, *Über den Stickstoffstoffwechsel beim Maulbeerspinner*. 3. Mitt. *Die Allantoinsäure während der Larvenentwicklung der Bivoltinirasse Awojiku*. (2. vgl. Scientia Genetica 3. [1947.] 56.) Nach jeder Häutung nimmt die Menge der Allantoinsäure (I) zu, um nach einem Maximum vor der nächsten Häutung wieder auf ein Minimum zurückzugehen. Dem nach der 4. Häutung folgenden Maximum schließt sich ein langsamer Rückgang an; während des Einspinnens verschwindet dann die I, indem sie anscheinend über Harnstoff u. Glyoxylsäure schließlich in Oxalsäure übergeht. Die Rolle der Harnsäure während des Raupenstadiums wird in den Unters. nicht geklärt, anscheinend wirken die in größerer Menge vorhandenen Urate u. a. Purinbasen im Hypodermis störend. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 117—21. Jan. 1948. Pavia, Univ., Inst. „Spallanzani“.) R. K. MÜLLER. 4596

C. Manunta, *Über den Stickstoffstoffwechsel beim Maulbeerspinner*. 4. Mitt. *Untersuchung der Enzyme Allantoicase und Allantoinase in den Seidenraupen während der Larvenentwicklung*. (3. vgl. vorst. Ref.) Wenn die bei der Entw. der Seidenraupen entstehende Allantoinsäure (I) durch Spaltung oder Synth. aus Harnsäure entsteht, ist mit der Mitwrkg. von Enzymen wie Allantoinase oder Allantoicase (II) zu rechnen. Dies wird in einigen orientierenden Vers. bestätigt. Eine bes. Wirksamkeit der II wird beobachtet, wenn man die Raupen fasten läßt, wobei mit zunehmender Fastendauer neben der Menge der I auch die der Glyoxylsäure ansteigt, während bei n. ernährten Raupen überhaupt keine Bldg. von Glyoxylsäure beobachtet wird. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 211—14. Febr. 1948.) R. K. MÜLLER. 4596

Eric Ogden und **Eleanore Tripp**, *Der Einfluß der Diurese auf die Harnstoffbildung beim hungernden Hund*. Die Versuchstiere wurden an verschied. Tagen entweder ohne

Nahrung u. W. belassen oder erhielten im Hungerzustand große Wassermengen bzw. W., hyperton. Kochsalzlg. intravenös u. Glucose. Der Blut-Harnstoff u. die gesamte Harnstoffausscheidung in die Blase wurden bei diesen Tieren ohne Anästhesie fortlaufend gemessen. Unter der Annahme, daß 70% des Organismus aus W. bestehen, wurde das Maß der Harnstoffbdg. (im Gegensatz zur Harnstoffausscheidung) berechnet. Es wurde gefunden, daß diese Bldg. bei Tieren ohne Wasserzufuhr leichte Schwankungen aufweist u. bei Diurese (durch Wasserzufuhr) stark ansteigt. Dieser Anstieg unterscheidet sich von dem Vorgang der Harnstoffauswaschung, die bei Diurese aufzutreten pflegt. Auf die möglichen Ursachen dieser Diuresewrkg. u. ihre Bedeutung für derartige Unterss. wird hingewiesen. (Amer. J. Physiol. 153. 190—96. April 1948. Galveston, Univ. of Texas, Med. Branch, Dep. of Physiol.) SCHWAIBOLD. 4596

I. L. Chaikoff und C. Entenman, *Der Lipidstoffwechsel*. Absorption, Verdauung u. Ausscheidung, parenterale Fettzufuhr, Einfl. der endokrinen Drüsen auf den Lipidstoffwechsel (I), Phospholipide, lipotrope Faktoren, Cholesterinstoffwechsel, I des Fötus, intermediärer I, Blutlipide. — 123 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 253—74. 1948.) K. MAIER. 4596

C. Lombroso und S. Bocchiotti, *Die Wirkung von Malon- und Monojodessigsäure auf den Liposyntheseprozess bei ausgedehnter aseptischer Autolyse*. (Vgl. Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. [1947.] 649.) Wenn Malon- u. Monojodessigsäure nicht sofort, sondern erst nach 18 Std., also nach deutlichem Einsetzen der Lipodiärese, den Proben (Leber von pankreasextomierten oder alloxandiabet. Hunden, Suspension von Eidotter) zugesetzt werden; dann wird gegenüber Proben ohne diesen Zusatz die Hemmwrkg. der Zusätze auf die n. nach der Diärese folgende Synth. der höheren Fettsäuren deutlich erkennbar, da diese Synth. prakt. vollständig unterbleibt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 102—03. Jan. 1948.) R. K. MÜLLER. 4596

Herbert Schwab, *Abbau der Fette im Organismus*. Ohne auf die Ergebnisse der Forschung der letzten Jahre einzugehen, wird an Hand der Literatur der stoffwechselchem. Abbau der höheren Fettsäuren in den beiden Hauptwegen des β - u. des weniger wichtigen ω -Abbaues schemat. dargestellt; grundsätzliche Ausführungen über die Verdauung der Fette u. ihren Weg nach der Resorption. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 361. 31/10. 1948. Nürnberg, Hirschapotheke.) TÄUFEL. 4596

M. Rangier, P.-M. de Traversé und M. Bonvallet, *Die Verwertung der Pentosen durch den tierischen Organismus*. Nach Verabfolgung von 10 g Arabinose (I) wern von n. Versuchspersonen im Verlauf von 24 Std. ca. 1 g I mit dem Harn wieder ausgeschieden. Auch nach Verringerung der Dosis auf 1 g wird noch beachtliche Pentosurie gefunden. Beim Hund tritt nach Verabfolgung von 11 g I per Sonde nach 2 Std. eine leichte Glykämie ein, obwohl schon lange vorher die I-Konz. im Harn 2,75% betrug. Bei Herbivoren (Kaninchen) ähnliche Ergebnisse. Daraus geht hervor, daß I zu einem geringen Teil, der ziemlich unabhängig von der verabfolgten Dosis ist, mit dem Harn eliminiert wird, zum größten Teil aber verbrannt wird, denn die Leber läßt sie unverändert passieren, sie trägt also nicht zum Aufbau von Glykogen bei. Das gleiche gilt auch von Xylose. Verss. an Mensch, Hund u. Kaninchen zeigten ferner, daß Pentosane (Xylane, Arabane) den Verdauungstractus unverändert mit den Faeces verlassen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 583 bis 591. Sept./Okt. 1948. Paris, Inst. de Biol. Clin. [Hôp. Cochin].) LOUÏE. 4596

S. E. Dicker, *Nierenausscheidung von Natrium und Kalium bei Ratten*. Um festzustellen, ob die K-Ausscheidung eine Beziehung zur Glomerulusfiltration aufweist, wird mit dem Inulin-Clearance die K-, Na- u. Cl-Ausscheidung in 3 Versuchsreihen untersucht: a) während der Diurese von Leitungs-W. (5% des Körpergewichts, Magensonde); b) nach subcutaner Injektion von 0,1 ccm/100 g Körpergewicht von einer 3%ig. KCl-Lsg. oder c) nach der Gabe von 5,0 ccm/100 g Körpergewicht einer 0,85 mMol. NaCl-Lsg. (Magensonde). Die Fehlerbreite der analyt. Werte u. die Unterschiede der Versuchsgruppen werden statist. gesichert. — Die renale K-Ausscheidung verhält sich bei Ratten u. Hunden grundsätzlich anders als die von so ähnlichen Ionen wie Na u. Cl. Bei gewöhnlicher Wasserdiurese ist die rückresorbierte K-Menge proportional der K-Menge im Glomerulusfiltrat. Das bleibt auch dann so, wenn durch K-Injektion der K-Blutspiegel u. damit die K-Menge im Glomerulusfiltrat erhöht wird oder wenn durch NaCl-Lsg. die Glomerulusfiltration erhöht wird. Beim K folgt die Rückresorption nicht einfach passiv der des Wassers. — Die Rückresorptionen von Cl u. Na unterscheiden sich signifikant voneinander; sie sind unabhängig vom Harnstrom u. von der Menge rückresorbierten W.; es gab bei Cl u. Na keinen Zusammenhang zwischen der Menge Glomerulusfiltrat u. tubulärer Rückresorption. (J. Physiology 107. 8—13. 1/1. 1948. Bristol, Univ., Dep. of Pharmacol.) KLINGMÜLLER. 4597

Richard W. Lippman, *Gleichzeitige Clearancebestimmungen bei der Ratte*. Vf. prüft, ob bei der gebräuchlichen gleichzeitigen Messung der Glomerularfiltrationsgeschwindig-

keit aus der Inulin-clearance u. der Plasmadurchströmung der Niere mit *p*-Amino-hippurat (I) die Clearancesubstanzen nicht gegenseitig die zu messenden Werte stören. Es zeigt sich in Verss. mit Ratten tatsächlich, daß bei Annäherung der I-Konz. im Serum an den tubulären Sättigungsspiegel mit steigender I-Konz. die Inulin-clearancewerte um etwa $\frac{1}{3}$ zurückgehen; ebenso wird auch der umgekehrte Effekt beobachtet. (Amer. J. Physiol. 155. 282—85. Nov. 1948. San Francisco, Stanford Univ., u. Los Angeles, Cedars of Lebanon Hospital.) R. K. MÜLLER. 4597

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Maurice Uzan, *Stoffwechsel des Cholesterins und hydromineralische Kuren*. Es werden an Hand einer Literaturzusammenstellung über den Stoffwechsel des Cholesterins (Konst., Analytik, Biosynth., Nahrungscholesterin, freies u. verestertes Cholesterin in Beziehung zu den Gesamtlipiden des Blutes) die patholog. Zustände der Hyper-, Hypo- u. Descholesterinämie in ihrer Beeinflussbarkeit durch hydromineral. Kuren (Mineralwasser) erörtert. Zur Lösung des noch nicht aufgeklärten Problems wird vorgeschlagen, den Einfl. des Mineralwassers auf Bldg. der Essig- sowie anderer Fettsäuren u. ihre Heranziehung zur Cholesterinsynth. zu verfolgen. (Tunisie méd. 36. 225—47. April 1948.)

TÄUFEL. 4603

G. Papayannopoulos, *Blutdiastase und seröse Entzündung des Pankreas*. (Vgl. auch C. 1949. E. 431.) Injektionen von *Allylformiat* riefen bei Kaninchen eine Entzündung des Pankreas hervor. Dabei wurde eine erhöhte *Diastaseaktivität* des Blutes festgestellt. Das konnte auch bei Patienten mit tox. Magen-Darmerkrankungen beobachtet werden. Die fermentativen Erhöhungen sind daher wahrscheinlich auf eine seröse Pankreatitis zurückzuführen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 638—39. 3/7. 1948. Athen, Univ., Therap. Med. Klin.)

LOCH. 4607

Frederick S. Philips, Alfred Gilman, Ethol S. Koelle, Bernard P. McNamara und Roberta P. Allen, *Die Wasser- und Elektrolytbilanz bei mit Stickstoffsensgas vergifteten Hunden*. Hunden wird während 1—3 Tagen unter Fasten, aber bei unbeschränktem Wasserverbrauch percutan *Tris-β-Chloräthylamin* (20 mg/kg) oder durch Injektion in Carotis oder Jugularis *Methyl-2-chloräthyl-äthylenimoniumsalz* (0,25—1,0 mg/kg) gegeben u. die Flüssigkeitsausscheidung in 24 Std.-Proben sowie das gleichzeitig entnommene Venenblut untersucht. Bei gegenüber Vergleichstieren erheblich gesteigertem Wasserverbrauch tritt ein deutlicher extracellulärer Elektrolytverlust, teils durch Erbrechen u. Durchfall, teils durch mangelhafte Resorption von Na⁺ u. Cl⁻ durch die Nieren ein. Der gleichzeitige intracelluläre Elektrolytverlust ist zum großen Teil auf erhöhten Abbau, vor allem wahrscheinlich von Lymph- u. Markgewebe, zurückzuführen. Auffallend ist der den Eiweißabbau übersteigende K⁺-Verlust, der sich durch cytotox. Wrkg. der Zusatzstoffe erklären läßt. Es ist aber nicht festzustellen, ob der Elektrolytverlust unmittelbar letal wirkt. (Amer. J. Physiol. 155. 295—308. Nov. 1948. Edgewood Arsenal, Md., Med. Res. Labor.)

R. K. MÜLLER. 4607

Bertram J. Meyer und Leonard Karel, *Die Wirkung der umgebenden Temperatur auf die Toxizität von α-Naphthylthioharnstoff (Antu) bei Ratten*. Die Beobachtung, daß das auftretende Lungenödem u. die Pleuraaffektionen als Vergiftungssymptome der *Antu* (I)-Vergiftung in den Sommermonaten später auftraten, war Veranlassung, dieses Verh. zu untersuchen. Die mittleren letalen Dosen von I verhielten sich zur Temp., wie folgt: 2,2—3,3⁰ 1,9 mg/kg; 7,8—10,0⁰ 2,91 mg/kg; 20,0—24,0⁰ 4,03 mg/kg; 30,6—32,2⁰ 1,23 mg/kg. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 420—22. Aug. 1948. Army Chemical Center, Med. Div., Toxicol. Sect.)

HOHENSEE. 4607

P. Jitariu und Eliza Alexa, *Die Wirkung des naturreinen Saftes der Früchte von Ecballium elaterium auf den Stoffwechsel von Mäusen*. Die Früchte bzw. der Saft von *Ecballium elaterium* (I) haben nicht nur eine abführende Wrkg., sondern üben auch eine cardioakt. Wrkg. durch Blockierung der Reizleitung zu den Ventrikeln aus. Nach intraperitonealen Injektionen von I fangen Mäuse an zu frösteln, rollen sich zusammen u. sträuben die Haare. Nach 3—4 Std. zeigt sich bei ihnen tiefe Benommenheit, sie sind schwach u. können sich, wenn sie umgeworfen werden, kaum wieder aufrichten. Nach weiteren 2—3 Std. erscheinen sie wieder n., dabei haben sie 15—20% an Gewicht eingebüßt. Als Folge eines erhöhten Stoffwechsels nimmt die Menge an ausgeatmetem CO₂ innerhalb 1 $\frac{1}{2}$ Std. nach der Injektion um 65% zu, fällt in weiteren 2 $\frac{1}{2}$ Std. auf 65% unter die Norm, um nach insgesamt 6 Std. wieder n. zu sein, so daß die graph. Darst. eine sinusähnliche Kurve ergibt. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 34. 292—93. Okt./Dec. 1948. Jassy/Rumän., Univ., Labor. de Physiol. Comparée.)

LOCH 4608

Georges Wellers, *Die Wirkung von Kaliumcyanid auf Cobragift*. *Cobragift* (I) wurde der Einw. von KCN verschied. Konz. verschied. lange unterworfen. Nachdem KCN durch Ansäuern u. Erwärmen oder Ansäuern u. Ausfällen von I durch gesätt. (NH₄)₂SO₄ ent-

fernt war, wurde die tödliche Minimaldosis an Mäusen, Ratten oder Meerschweinchen ermittelt. Sie wurde durch 0,75% KCN nicht beeinflusst, stieg durch 1,5% KCN innerhalb 1 Std. auf etwa den 10fachen Betrag, innerhalb längerer Zeiten jedoch nicht weiter u. bei 3% KCN ebenfalls in 1 Std. auf die 10fache Menge, nach 3, 3 $\frac{1}{2}$ u. 4 Std. auf die 20-, 50- bzw. 100fache Menge. Gleichzeitig mit der Inaktivierung tritt ein gewisses Reduktionsvermögen u. eine Reaktionsfähigkeit mit Nitroprussidnatrium auf. Die Möglichkeit des Zusammenhangs der Toxizität mit vorhandenen —S—S—Gruppierungen im I-Mol. u. deren Red. zu —SH—Gruppen durch KCN steht in der Diskussion im Vordergrund. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 684—94. Sept./Okt. 1948. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Physiol.)

LOCH. 4609

D. Borensztejn, Homolog-Serum-Hepatitis. Bericht über 216 Fälle. Eine bei Syphilitikern im Laufe einer Behandlung mit *Neoarsphenamin* u. *Bi* aufgetretene Hepatitis-epidemie konnte prakt. vollständig zurückgedrängt werden durch Einführung strenger Sterilisiermaßnahmen für Spritzen u. Nadeln: 3 Min. in 5%ig. Phenol- oder 2%ig. Essigsäurelösung, Waschen mit Leitungswasser, 20 Min. in sd. Wasser. Bei der Homolog-Serum-Hepatitis handelt es sich um eine Virusinfektion, wobei sek. durch As u. Eiweißmangel der Zustand verschlimmert werden kann. Die Krankheit ist auf Kaninchen übertragbar. (Lancet 254. 941—44. 19/6. 1948.)

R. K. MÜLLER. 4610

Philipp Janson, Welchen Einfluß hat eine Salvarsandermatitis auf den weiteren Verlauf einer Syphilis? Schon früher wiesen mehrere Autoren auf die günstigen Wrkkg. einer Salvarsandermatitis (S.D.) auf den weiteren Verlauf der Syphilis hin. Setzt man starke Hautreize u. behandelt gleichzeitig mit antiluet. Mitteln, so sieht man oft recht gute Heilerfolge. — Nach den modernen Forschungen vermag man die bedeutsame Rolle der Haut bei der Produktion von Immunstoffen erst richtig einzuschätzen. Dennoch sind die Meinungen der Untersucher über den Charakter einer S.D. sehr verschieden. Vf. vermutet, daß eine S.D. die Haut in erhöhtem Maße zu aktivieren vermag. u. zeigt an Hand eines statist. Materials (47 Fälle), daß in der Mehrzahl die durchgemachte S.D. zu negativen serolog. Ergebnissen führt. Doch müssen auch solche Fälle weiterbehandelt werden, da die Wrkg. nur temporär zu sein scheint. Vf. führte die Nachbehandlung erfolgreich mit *Neosalvarsan*, in Traubenzucker-Ca oder Vitamin C gelöst, durch. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 228—30. Juni 1948. Wald Fischbach/Pfalz, Krankenanstalt „Maria-Rosenberg“.)

U. JAHN. 4610

T. Rávnay, Mit BAL behandelte Arsenobenzoldermatitis. Vf. benutzt die Bal-(I)-Wrkg., um die Ursache von Salvarsan (II)- bzw. Arsen (III)-Dermatitiden zu klären. — Nach kurzer Erläuterung des Chemismus wird der Einfl. von I auf eine Dermatitis beschrieben, die bei einem Patienten nach einer Mapharsen- u. Neosalvarsankur entstand. III war weder in Nägeln, Haaren noch Schuppen nachzuweisen. I wird in Höhe von 2,5 mg/kg Körpergewicht in den ersten 2 Tagen täglich 4 mal, am 3. u. 4. Tag 2 mal täglich gegeben. Der Urin der Patienten wird gesammelt u. auf III untersucht. Es zeigt sich, daß durch die I-Wrkg. der Patient im Urin erhebliche Mengen III ausscheidet, bes. am 1. Behandlungstage. Kontrollunters. an Patienten, die ebenfalls eine II-Kur hinter sich haben, aber keine Hauterscheinungen zeigen, verliefen negativ. Vf. kommt zu der Überzeugung, daß III bei auftretenden Dermatitis von den inneren Organen gebunden wird. In Verb. mit dem negativen Ausfall der Hautteste zieht Vf. die Folgerung, daß III-Dermatitiden tox. u. nicht allerg. bedingt sind. (Dermatologica [Basel] 97. 307—11. 1948. Szeged, Univ., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

ARNOLD. 4610

Philipp Janson, Beiträge zur Klinik der Salvarsan-Wismut-Agranulocytose. Bei Anwendung von *Salvarsan-Wismutpräpp.* tritt öfters Agranulocytose auf. Dieser Krankheit (Sterblichkeit 90%) kann nur durch sofort einsetzende Therapie begegnet werden. Hierfür kommen $Na_2S_2O_3$, *Vitamin C*, *Granocytan* u. *Nucleotrat* sowie *Penicillin* in Frage. Außerdem kommen Röntgenbestrahlung des Knochenmarks u. Blutübertragungen zur Anwendung. Zur rechtzeitigen Erkennung wird eine Kontrolle des Blutbildes u. Leukocytennachw. vorgeschlagen. (Hippokratès 19. 100—02. 1948. Wald Fischbach/Pfalz, Krankenanstalt Maria-Rosenberg.)

HORST BAGANZ. 4610

Fritz Brecke, Ansätze zu einer antibiotischen Therapie der Tuberkulose. Behandlung von 25 Fällen mit verschied. Tuberkuloseformen mit *Tb1/698* (I). Stoßbehandlung mit 1—2 g über mehrere Tage bedingt Nebenerscheinungen, I-Dauermedikation mit 0,125 bis 0,5 g per os pro die ließ sich ohne Schaden über Monate durchführen. Während der Therapie legt Vf. regelmäßige Pausen ohne I-Medikation ein. I ist bes. indiziert für die lokale Behandlung der Endobronchitis u. des tuberkulösen Empyems. (Dtsch. med. Wschr. 73. 493. 15/10. 1948. Lindenberg/Allgäu, Tuberkuloseheilstätte Ried.)

DOSSMANN. 4610

Gerhard Domagk, Die experimentellen Grundlagen einer Chemotherapie der Tuberkulose. Vf. berichtet, ausgehend vom *Sulfathiazol*, über die günstige Wrkg. von *Tb1V*

auf Typus humanis, bovinus u. gallinaceus. Ferner Besprechung der sulfonamidfreien Präpp. *Tb I/698* (I), *Tb II/242* u. *Tb III/1374*. Hervorgehoben wird, daß diese Präpp. in ihrer Hemmungswrkg. gegenüber Tuberkelbacillen durch p-Aminobenzoesäure, Peptone, Campolon nicht beeinflußt werden. Eingehende Beschreibung von Tierverss. (Kaninchen, Meerschweinchen) mit I, das sich als bes. verträglich erwies. Zum Vgl. herangezogen wurden auch I + *Eleudron* zu gleichen Teilen. Angabe der ersten klin. Verss. mit I. Unters. über die Art der Verabreichung: lokal, parenteral, oral. Dosierung: 3–4 Wochen, 2mal täglich je 1 Dragée zu 0,25 g. Danach ist maximale Steigerung bis zu 4 Dragées zulässig. (Beitr. Klin. Tuberkul. 101. 365–94. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Farbenfabriken Bayer.) DOSSMANN. 4610

K. W. Kalkoff, *Ergebnisse und Nebenwirkungen der Chemotherapie (TB I E/698) bei Hauttuberkulösen mit arbeitshypothetischen Rückschlüssen auf den Wirkungsmechanismus*. 75 Fälle. Mit *Tb I E/698* (I) wurde bisher in 26 Fällen bei Lupus vulgaris eine Heilung erzielt. 9 Besserungen, 6 Unverträglichkeiten, absol. Versager sind selten. Dosierung täglich 4 mal je 0,25 g über Monate. Besprechung der Nebenwrkgg. u. Zwischenfälle. Danach wird vermutet, daß I außer seiner spezif. Wrkg. auf den Erreger noch eine Einw. auf das vegetative Nervensyst. im Sinne einer Regulation vegetativer Dysfunktionen ausübt. (Beitr. Klin. Tuberkul. 101. 395–404. 1948. Handorf b. Münster, Haus Hornheide.) DOSSMANN. 4610

Noël Rist, *Die lokale Behandlung tuberkulöser Schäden durch Sulfone*. Das 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (I), die Muttersubstanz einiger bekannter Heilmittel (Rodilon, Promin u. a.), vermag in vitro die Vermehrung der Tuberkelbacillen des Menschen zu hemmen. Vf. teilt eine Reihe von Fällen (tuberkulöse Hautgeschwüre, Fisteln, Abszesse usw.) mit, bei denen die lokale Anwendung von I außerordentlich gute Erfolge zeigte. Nach einer mehrwöchigen Behandlung (max. Tagesdosis 120 mg) waren keinerlei Vergiftungserscheinungen zu beobachten. Eine Kombination von I oder gewissen Derivv. von I mit Streptomycin wird empfohlen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 224–29. 13/3. 1948. Lausanne, Univ., Inst. d'Hygiène et de Bactériol. u. Sanatoria de Leysin.) R. KÖNIG. 4610

Kenneth G. Flakas, *Sulfonamidtherapie der Furunkulose bei der braunen Forelle*. Es wird über die Anwendung von *Sulfamerazin* (I) u. *Sulfaguandin* (II) bei der Behandlung von furunkuloseinfizierten Forellen (*Salmo trutta*) berichtet. I in Konz. von 8 g/100 pounds Forelle genügte noch nicht. Laboratoriumsverss., wobei Forellen mit virulenten Kulturen von *Bacterium salmonicida* infiziert worden waren, bestätigten diese Beobachtung, zeigten aber, daß eine Kombination von I u. II wesentlich wirksamer war. Die in einer Forellenzüchterei ausgebrochene Furunkulose wurde demgemäß mit I + II behandelt u. ergab negative bakteriolog. Kulturen, erwies also prakt. die günstige Wrkg. dieser Kombination. Die Grundlagen einer wirkungsvollen Therapie werden zusammengefaßt. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 78. 117–27. 1948. Madison, Wis., Conservation Dep.) R. KÖNIG. 4610

S. F. Snieszko, J. S. Gutsell und S. B. Friddle, *Verschiedene Sulfonamidbehandlungen der Furunkulose bei der Bachforelle, Salvelinus fontinalis*. Es wird über Verss. mit *Sulfamerazin* (I), *Sulfamethazin* (II) u. *Sulfathiazol* (III), allein oder in Kombination, bei der Behandlung der Furunkulose der Bachforelle in verschied. Altersstufen berichtet. Die täglichen Dosierungen betragen: für I u. II 13,2 g/100 kg, für III 26,4 g/100 kg. III erwies sich als wesentlich weniger wirksam als I. Für II, das gut wirksam ist, sind weitere Unterss. notwendig. Infolge seiner außerordentlich günstigen Eigg. ist I das Mittel der Wahl. I in Kombination mit III ist zwar wirksam, bringt aber keine wesentlichen Vorteile. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 78. 181–88. 1948. Kearneysville, W. Va., U. S. Dep. of the Interior, Fish and Wildlife Serv.) R. KÖNIG. 4610

Gerold Mauch, *Die kombinierte Chinin-Sulfonamid-Behandlung der Pneumonie*. Verabreicht wurden in 61 Fällen intravenös *Chinfortan*, „Homburg“ (Kombination von *Solvochin* u. p-Aminophenylsulfonamid) u. orale Sulfonamidgaben. Vf. hält diese Therapie für das Mittel der Wahl bei allen Pneumonien. Die Verb. der beiden Stoffe scheint eine gegenseitige Potenzierung der Einzeleffekte zu bedingen. Keine Komplikationen. (Med. Klin. 43. 330–32. Juni 1948. Konstanz, Städt. Krankenhaus.) DOSSMANN. 4610

A. Stärkle, *Der Verlauf der akuten primären Pneumonie unter der Chemotherapie*. Die Mittel der Wahl bei akuten prim. Pneumonien sind die *Sulfonamide* (I), zu ihrer Ergänzung kommt *Penicillin* in Frage. I-Dosis 0,1 g/kg pro Tag. 2% Recidive bei 196 Fällen, meist, wenn I-Behandlung zu früh abgebrochen wurde. Eine Abnahme des Heileffektes mit I im Laufe der Jahre wurde nicht festgestellt. Ungenügende I-Wrkg. beruht auf nicht ausreichender Dosierung, zu spätem Behandlungsbeginn, Komplikationen u. a. Durch Anwendung von I konnte die Letalität bei akuten Pneumonien auf die Hälfte bis zu einem Viertel gesenkt werden. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1004–09. 16/10. 1948. Luzern, Kantonsspital.) DOSSMANN. 4610

F. Mensching, *Pleuraempyembehandlung mit intrapleuralem Sulfonamidgaben*. Bericht über die Behandlung von Pleuraempyemen bei 27 Fällen durch Spülung der Pleurahöhle mit Sulfonamid (I)-Lsgg. unter gleichzeitigen peroralen I-Gaben. Am ersten u. letzten Tag eines 5tägigen I-Stoßes wurden in die Empyemhöhle nach vorheriger Spülung mit Rivanollsg. 3–4 g I in 20–50 cm³ physiol. NaCl-Lsg. injiziert. Diese Behandlung wurde nach 5tägiger Pause wiederholt. Zur Pleuraspülung wurden *Eleudron*, seltener *Cibazol* oder *Albucid* verwandt, zur peroralen Gabe 6 g *Eleudron* pro Tag, seltener *Globucid*. Die Vorteile der Meth. gegenüber der reinen Spülbehandlung mit Rivanol sind: wesentlich geringere Letalität, Verringerung der zur Operation kommenden Fälle von 77 auf 22% u. Verkürzung der durchschnittlichen Behandlungsdauer von 86 auf 57 Tage. (Ärztl. Wschr. 3. 247–49. 30/4. 1948.) A. HEUSNER. 4610

H. Dennig und H. Hangleiter, *Chemotherapie des metapneumonischen Pleuraempyems*. Nach Punktion des Eiters werden Sulfonamide, meist *Eleudron* (I), 2–4 g in 50 cm³ physiol. NaCl-Lsg., oder *Penicillin* (II), 2 · 10⁴–5 · 10⁶ E., in die Pleurahöhle eingespritzt. Wiederholung der Punktionen ein- bis zweitägig bis zur Sterilität des Punktes. Die Behandlung mit II verläuft meist günstiger als mit I. Neben der intrapleuralem I-Infusion ist eine weitere chem. Behandlung meist nicht nötig. (Dtsch. med. Wschr. 73. 490–92. 15/10. 1948. Stuttgart, Karl-Olga-Krankenhaus.) DOSSMANN. 4610

E. F. Scowen und L. P. Garrod, *Streptomycin-Sulfadiazin bei der Behandlung des Febris undulans*. Bericht über 2 Fälle von Febris undulans (Erreger *Brucella abortus* Bang), die erfolgreich u. (nach 6 bzw. 2 Monaten Beobachtung) rezidivfrei behandelt wurden. EISELE & MCCULLOUGH (1947) gaben die Behandlungsmeth. erstmalig an. Vf. wichen in der Dosierung insofern etwas ab, als sie 3 g *Streptomycin* (I) (= 3 · 1 g i.m.) u. 12 g *Sulfadiazin* (II) (= 6 · 2 g per os) je Tag für 14 Tage, statt 10 Tage lang je 6 g I u. 12 g II gaben. Sie sind trotzdem von einem vollen Behandlungserfolg überzeugt. (Brit. med. J. 1948. 1099–1101. 25/12. London, Univ., St. Bartholomew's Hospital.) M.-L. WESSEL. 4610

Ekkehard Darup, *Zur Behandlung der Mastitis puerperalis mit Sulfonamiden und Penicillin*. Bei 332 mit Sulfonamiden behandelten Mastitis-puerperalis-Fällen (1940 bis 1948) war gegenüber derselben Anzahl von Fällen der Jahre 1933–1939 kein wesentlicher Unterschied feststellbar. Erst die neuesten Sulfonamide (*Badional*) brachten vielleicht eine geringe Beschleunigung des Heilverlaufs bzw. verhinderten (frühzeitig genug appliziert) überhaupt eine Abscedierung. Erfahrungen mit *Penicillin* sind wegen der engumrissenen Indikationsstellung an der dortigen Klinik (*Penicillin* als ultimum refugium) zur endgültigen Beurteilung noch zu gering. Vf. weist auf die wesentliche Tatsache hin, daß die Mastitis puerperalis dann am meisten Aussicht für den Behandlungserfolg bietet, wenn sie ganz frühzeitig, möglichst vor Abscedierung, behandelt wird. (Zbl. Gynäkol. 70. 1115–19. 1948. Hamburg-Eppendorf, Univ., Frauen-Klinik.) M.-L. WESSEL. 4610

Marcel Decker, *Über die Beeinflussung des Scharlachverlaufs durch Eleudron*. Bei 36 gleichzeitigen Kontrollfällen wurden 31 Scharlachfälle mit 0,1 g *Eleudron* (I)/kg Körpergewicht bis zum 24. Krankheitstag behandelt. Die Anfangserkrankung wurde nicht beeinflusst, die Komplikationen wurden durch I nicht verhindert, lediglich ihre Häufigkeit etwas verringert. Der Erfolg des I bei Komplikationen wie Otitis media war ganz uneinheitlich. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 71–73. Juli 1948. Köln, Univ., Kinderklin.)

A. HEUSNER. 4610

A. von der Heydt, *Über lokale Nervenschädigungen nach Eleudroninjektionen*. Mitt. über das Auftreten von lokalen Nervenschädigungen nach intramuskulären *Eleudron*-injektionen. Diese Wirkg. beruht wahrscheinlich auf dem hohen Alkalitätsgrad (pH 11,5 bis 12) u. nicht auf einer spezif. Sulfonamidwirkung. (Med. Mschr. 2. 158–59. April/Mai 1948. Kassel, Sanatorium Neumühle.) HORST BAGANZ. 4610

W. Föllmer, *Zur Toxikologie der Sulfonamide. (Parenchymstörungen der Niere und Schädigungen des KH-Stoffwechsels)*. Bei 3 Patienten mit hartnäckiger Gonorrhöe trat im Anschluß an Gaben von Pyrifur u. von 28–48 g *Eleudron* eine eindeutige Parenchymschädigung der Niere auf. Intravenöse Gabe von 15 g Dextrose ergab bei 2 Patienten einen deutlichen patholog. Verlauf der Blutzuckerbelastungskurve in der Art eines leichten Diabetes. Da diese Erscheinung nicht auf die Schädigung des Nierenparenchyms zurückzuführen ist, da ferner weder eine Schädigung der Insulinproduktion noch eine solche der Leber vorliegen, vermutet Vf., daß das Sulfonamid den Kohlenhydratumsatz in der Peripherie, gegebenenfalls durch Störung des Vitamin B-Stoffwechsels, beeinflusst. (Pro Medico 17. 265–67. Okt. 1948. Mainz, Univ., Frauenklinik.) A. HEUSNER. 4610

H. Brieger, *Zur Genese der Knochenmarkshemmung durch die Sulfonamide*. Unter der therapeut. Einw. der Sulfonamide (I) (*Sulfapyridin* u. *Sulfathiazol*) tritt im Kindesalter oft ein schnelles Absinken der Gesamtleukozyten mit der Gefahr schwerer Granuloocyto-

penie ein, falls dann das Mittel nicht abgesetzt wird. 9 Tage nach dem Einsetzen der I-Therapie kann es zu typ. I-Reaktionszeit kommen. Diese als Sensibilisierung aufzufassende Rk. mit ihrem festgelegten Blutbildverh. ist für die weitere Entw. einer Knochenmarkhemmung von Bedeutung. Bei weiterer Verabreichung des I kommt es zur Manifestierung von Leukopenie u. Granulocytopenie, schließlich zur Agranulocytose. Ständige, früh einsetzende Kontrolle der Blutzellverhältnisse bei längerer I-Therapie ist notwendig. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 49—60. Juli 1948. Rostock, Univ., Kinderklinik.)

BALZER. 4610

A. F. Essellier, B. J. Koszewski und F. O. Gundersen, *Untersuchungen über die Leptowirkung ölgiger Procainpenicillinsuspensionen*. Angewandt wurde das Procainpenicillin „Iuracillin in oil“ (I; Lilly & Co.). In 59 Fällen besteht nach intramuskulärer Injektion von $3 \cdot 10^6$ E. I ein wirksamer, über $0,03$ E./cm³ liegender Penicillin(II)-Titer während 15—48 Std., je nach dem Zustand der Versuchsperson. 44 Fälle wurden mit I behandelt u. dabei gleichwertige Ergebnisse wie mit wasserlös. II erzielt. In den meisten Fällen reicht eine tägliche intramuskuläre Injektion von $3 \cdot 10^6$ E. I aus. Gute Verträglichkeit, bei febrilen Personen hält der I-Titer länger an als bei nierengesunden, afebrilen Kontrollpersonen. Bei Niereninsuffizienz ist ein auffallend lang anhaltender I-Spiegel festzustellen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1001—04. 16/10. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik.)

DOSSMANN. 4611

Dorothea Riess, *Zur Frage der peroralen Penicillinbehandlung im Säuglingsalter*. Während die Magensäure des Erwachsenen eine perorale Penicillin(I)-Behandlung unwirksam macht, kann man beim Säugling durch perorale Verabreichung eine genügend hohe I-Blutkonz. erreichen, da sich die *pr*-Werte in seinem Magen zwischen 5,94 u. 3,63 bewegen, je nach Alter u. Ernährung. Diese Behandlung bietet gegenüber der intramuskulären verschied. prakt. Vorteile. Die I-Resorption u. -ausscheidung erfolgt in gleicher Weise wie beim Erwachsenen. Die gebräuchlichen Nahrungsgemische üben keinen Einfl. auf die I-Wrkg. aus. (Ärztl. Wschr. 3. 398—401. 15/7. 1948. Berlin, Kaiserin-Auguste-Viktoria-Haus.)

HORST BAGANZ. 4611

O. D. Issersson und N. Ss. Nejelowa, *Über den Einfluß der Penicillinbehandlung auf die Flora des Auswurfs bei eitrigen Prozessen der Lunge*. Die bakteriell. Unters. des Auswurfs von Kranken mit eitrigen Lungenprozessen zeigt eine Mischflora. Da die Ergebnisse der Penicillin(I)-Therapie bei Mischinfektionen nicht eindeutig sind u. sich vielfach widersprechen, untersuchten Vff. die I-Wrkg. bei 42 Kranken, u. zwar 30 Fälle mit akuten u. 12 mit chron. Lungenabszessen u. -gangrän. Bakteriell. lag in allen Fällen eine aerobe Mischflora vor: vergrünende u. hämolyt. Streptokokken 121 (33—32), *Staphylococcus albus* u. *aureus* 69 (67—61), Mikrokokken 52 (14—13), grampositive Diplokokken 46 (45 bis 35), *Pneumokokken* 17 (7—5), grampositive nichtsporenbildende Stäbchen 38 (11—10), *Diphtheroide* 31 (22—17), *Sarcinen* 18 (17—16), *Hefen* 17 (16—1), *Kapselbakterien* 15 (10—8). Die erste eingeklammerte Zahl gibt die Zahl der auf I-Empfindlichkeit untersuchten Organismen, die zweite die Zahl der I-empfindlichen wieder. Die Patienten erhielten i.m. 300 000—500 000 E. I in 24 Std., 7 Tage bis 1½ Monate lang. Die Gesamtdosis schwankte zwischen 1160 000—21 500 000 E. Von 30 Kranken mit akuten Prozessen werden 19 völlig geheilt, bei 9 der Zustand gebessert, wobei meist Stäbchen u. Spirochäten im Sputum verschwanden. Bei chron. eitrigen Erkrankungen besteht zwischen den klin. u. bakteriell. Befunden kein Parallelismus. Die Sekundärflora des Auswurfs wurde von I nicht wesentlich beeinflusst. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29). Nr. 10. 73 bis 76. Okt. 1948. Leningrad, Pawlow-Inst. für Med., Filiale der Propädeut.-Therapeut. Klinik u. Lehrstuhl für Mikrobiologie.)

K. MAIER. 4611

Je. A. Dubinskaja, *Penicillin bei eitrigen und Lungenkomplikationen von Unterleibstypuserkrankungen*. Bei schwerem Unterleibstypus ist das Auftreten wiederholter Pneumonien eine gesetzmäßige Erscheinung. Pneumonien u. Lungeninfarkte bilden in schweren Fällen vielfach die Todesursache. Sulfonamidpräpp. zeigen keine ausreichende Wirksamkeit. Die intramuskuläre Anwendung von Penicillin (I) gibt die Möglichkeit, bei eitrigen u. Lungenkomplikationen die Kranken durchzubringen, wenn auch I auf die Erreger des Unterleibs- u. Paratyphus selbst keine spezif. Wrkg. ausübt. In allen schweren Fällen von Typhus abdominalis sollte eine kombinierte Behandlung angewendet werden: wiederholte Bluttransfusionen, Zuführung menschlichen Serums, Glucosetherapie, Vitaminszufuhr, bes. von Ascorbinsäure, u. bei den genannten Komplikationen I in Verb. mit Sulfonamiden, wie z. B. *Sulfazol*. (Советская Медицина [Sowjet. Med.] 12. Nr. 8. 21—22. Aug. 1948. Gorki, Med. Inst., Lehrstuhl für Infektionskrankheiten.) K. MAIER. 4611

Fritz Reuter, *Behandlung der Sinusthrombose mit Penicillin*. Vff. berichtet über einen Fall von Thrombose des Sinus petrosus bei einer stürmisch verlaufenden Otitis media, die mit den vor der Penicillin(I)-Ära üblichen Behandlungsmethoden aller Wahrscheinlichkeit nach ad exitum gekommen wäre. Vff. wandte nach chirurg. Eröffnung des Krank-

heitsherdes lokal u. intramuskulär I an u. erzielte einen „völligen, fast zauberhaften Umschwung“ des früher infausten Krankheitsbildes mit schneller Heilung. Da prim. kein I zur Verfügung stand, hatte er post op. *Marfanil-Prontalbinpuder* appliziert, doch schreibt er dem *M.-P.-Puder* bei der in diesem Falle nur einmaligen Anwendung keine besondere Bedeutung zu. Anregung zu weiterer Anwendung u. Ausbau dieser Behandlungsmeth. bei Sinusthrombosen. (Klin. Wschr. 26. 247–48. 15/4. 1948. Koblenz, Krankenhaus Evangel. Stift.)

M.-L. WESSEL. 4611

M. W. Mjakkinnikowa, *Versuch der Anwendung von Penicillin bei Skleromkranken*. In 35 Fällen wurde die Wrkg. von *Penicillin* (I) bei an *Sklerom* Erkrankten untersucht. Die Infiltrate verschwanden bei I-Anwendung nicht. I verstärkte die Trockenheit der Schleimhäute der oberen Luftwege u. wirkte günstig für die Vornahme der Bronchoskopie, da es die Anschwellung der Gewebe herabsetzte. Letztere Eig. empfiehlt vielleicht eine weitere Erprobung. Es wurden 3stündlich 25–50000 E., insgesamt mehrere 100000 bis ca. 5 Millionen E. intramuskulär gegeben. (Вестник Ото-Рино-Ларингологии [Nachr. Oto-Rhino-Laryngol.] 10. Nr. 6. 52–53. Nov./Dez. 1948. Minsk, Weißruss. Med. Inst., Hals-, Nasen-, Ohrenklinik.)

K. MAIER. 4611

E. Heinsius, *Penicillinbehandlung in der Augenheilkunde*. (Vgl. C. 1950. I. 1251.) Nach einer Übersicht über die chem. Struktur der *Penicilline*, ihre Wirkungsweise u. Anwendung berichtet Vf. über verschied. Augenerkrankungen, die durch *Penicillin* geheilt werden konnten. Das Medikament kommt entweder in einer Lsg. mit 30000 O.E./ccm zur lokalen Tropfbehandlung oder parenteral zur Anwendung. (Therap. d. Gegenwart 1948. 215–22. Heidelberg, Allg. Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4611

K. Spohn, *Beitrag zur Behandlung des Erythematodes acutus*. Ein Fall von *Erythematodes acutus*, der nach den neuersten Ansichten als eine Streptokokkeninfektion angesehen werden muß, konnte nach erfolglosem Sulfonamidstoß mit 32 g *Penicillin* (I) geheilt werden. Verabreicht wurden $3 \cdot 10^6$ O.E. I, nach 3 Tagen Besserung, Patientin blieb über ein Jahr lang bis gegenwärtig recidivfrei. (Dtsch. med. Wschr. 73. 647. 17/12. 1948. Urach, Württ. Kreiskrankenhaus.)

DOSSMARN. 4611

W. Eigler, *Der gegenwärtige Stand der Penicillintherapie in der Chirurgie*. Hinweis auf die Fortschritte der Penicillinforschung in den letzten Jahren. Die jetzt gültigen Indikationen u. Anwendungsmethoden werden hervorgehoben. (Zbl. Chirurg. 73. 1010 bis 1016. 1948. Sangerhausen, Städt. Krankenhaus.)

KANITZ. 4611

F. Böhm, *Über die Grundlagen der Chemotherapieforschung gegen die Tuberkulose und ihre Resultate bezüglich Streptomycin*. Übersicht über die wichtigsten Grundbedingungen, die an ein Chemotherapeuticum gestellt werden, das im Tiervers. gegen Tuberkulose erprobt wird. Er weist auf die Schwierigkeiten hin, die sich bei der Übertragung der tierexperimentellen Ergebnisse auf klin. Unterss. ergeben. — In amerikan. Forschungsstätten wurde festgestellt, daß die Sulfonpräpp. *Promin*, *Promizol* u. *Diazol* allein keine ausreichenden Medikamente darstellen, jedoch in Verb. mit *Streptomycin* (I) eine geeignete Kombination ergeben. Das Problem der I-Resistenz, der I-Indikation u. seiner Toxizität wird gestreift. (Med. Mschr. 2. 230–32. Juli 1948. Isny/Allgäu, Lungenheilstätte Übruh.)

HORST BAGANZ. 4611

N. N. Grintschar, *Die örtliche Anwendung von Streptomycin und seine Wirksamkeit*. Die cisternale Applikation des *Streptomycins* (I) bei tuberkulöser Meningitis ist ungefährlich u. deutlich wirksam. Die intramuskuläre I-Anwendung bei tuberkulösen Meningitiden ersetzt in vielen Fällen die örtliche, welche die Möglichkeit der direkten Einw. auf den Krankheitsherd bietet. Die lokale Behandlungsweise kommt häufig mit kleineren Dosen als die intramuskuläre aus. Die Anfangsdosis beträgt etwa 100000 E.; sie kann dann auf 50000 gesenkt werden. Die Pausen zwischen den Injektionen sollen 2 Tage nicht überschreiten. Der Liquor wird nach der Flotationsmeth. untersucht, weil häufig nur diese einige Kochsche Bacillen entdecken läßt. Die Bestg. der Wirksamkeit von I zu Beginn u. am Ende der Behandlung ist erforderlich. Wenn I länger als 16–20 Tage angewendet wird, sinkt die Wrkg. der Behandlung prakt. auf Null ab. Bei Fällen von Miliartuberkulose mit schwerer Intoxikation blieb die I-Therapie erfolglos. Eine Meningitis ist häufig durch eine fibröse kavernöse Lungentuberkulose kompliziert. In solchen Fällen ist I-Behandlung, unabhängig von der Schwere der Organtuberkulose, angezeigt. Die klin. Heilung geht der Normalisierung der Rückenmarksfl. voraus. Die Kochschen Bacillen verschwinden aus dem Liquor früher, als dessen Veränderungen zurückgehen. Von 28 Erwachsenen mit tuberkulöser Meningitis wurden 18 geheilt (Beobachtungsdauer 1 Jahr u. mehr), von 18 Kindern 6, wobei im letzteren Fall die I-Behandlung in den ersten 10 Tagen eingesetzt hatte. Retrobulbäre I-Injektionen in Verb. mit intramuskulären zeigten in 2 Fällen von Tuberkulose der Augen guten Erfolg. Die örtliche Applikation bei Nieren-, Knochen- u. Lungentuberkulose (intratracheal, intrapleural) ergab, abgesehen von der ersteren, eine

günstige Beeinflussung der Prozesse, ebenso auch bei tuberkulöser exsudativer Pleuritis u. tuberkulösem Empyem. Hauttuberkulose sprach ebenfalls gut auf I an. 110 Kranke mit verschied. Tuberkuloseformen wurden örtlich behandelt, daneben 46 intramuskulär. Bei letzteren lagen die Ergebnisse nicht so günstig, obwohl die I-Dosierung wesentlich höher lag. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29). Nr. 10. 23—30. Okt. 1948. Moskau, Wiss. Kreis-Forschungsinst. für Tuberkulose.) K. MAIER. 4611

Madeleine Paraf, *Ein neues Antibioticum: Aerosporin. Bacillus aerosporus* (ähnlich *B. polymyxa*) produziert in glucosehaltiger Nährlsg. unter Zusatz von Spuren *Mn* das Antibioticum *Aerosporin* (I). I ist adsorbierbar an Kohle, jedoch schwer von anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. Die Aktivität betrug 10000 E./mg. Neben *Leucin* u. *Threonin* enthält es eine dritte noch unbestimmte Aminosäure. I ist hauptsächlich gegen gramnegative Keime wirksam. In seinen Eigg. ist es vergleichbar mit *Streptomycin*, jedoch gegen *B. coli*, *B. typhosum*, *B. dysenteriae*, *Choleraebacillen*, *B. pyocyaneus* u. *Pestbacillen* wirksamer als dieses (etwa im Verhältnis 1:12,5). I wird mit dem Harn sehr rasch ausgeschieden. Die Anwendung wird durch seine Toxizität beschränkt. Klin. wurden bei Keuchhusten gute Erfolge beobachtet (Dosierung: 0,4 mg intramuskulär). (Presse méd. 1948. 172—73. 6. März.) IRRGANG. 4611

R. Ammon und H. Fedtke, *Untersuchungen über das Cytochrom*. (Vgl. auch C. 1950. II. 2930.) Die Wrkg. von intravenösen Injektionen von *Cytochrom c* (I) in Mengen von 10—20 mg auf verschied. Herzerkrankungen wurde beobachtet. Während bei kardialer Dekompensation in mehreren Fällen Mißerfolge festgestellt wurden, gelang es, bei diphther. Myokarditis den Krankheitsverlauf entscheidend zu beeinflussen. Es zeigte sich, daß sich bei rechtzeitiger I-Anwendung bedrohliche Herzmuskelschäden verhindern lassen. Bei später einsetzender Behandlung konnte wohl klin. u. elektrokardiograph. eine vorübergehende Wrkg. festgestellt werden, die jedoch vom Ausmaß der bereits vorhandenen Zellzerstörung abhängig war. Es wird angenommen, daß die Wrkg. auf einer Steigerung der Zellatmung beruht, die eine erhöhte Abwehrkraft der Zelle oder den Abbau des Toxins hervorruft. Auch bei Störungen der O_2 -Versorgung des Herzmuskels konnten deutliche Besserungen verzeichnet werden. Abschließend wird kurz auf die Wrkg. bei akutem Myokardinfarkt, Angina pectoris, cerebraler Gefäßsklerose u. CO-Vergiftungen eingegangen. (Med. Mschr. 2. 141—47. April/Mai 1948. Illertissen/Bay., Firma H. Mack; Ulm/Donau, Städt. Krankenh.) HORST BAGANZ. 4614

W. Bubb, W. Löffler und A. Stoll, *Ein Vorschlag zur Behandlung der Frühstadien der Poliomyelitis mit Mutterkornalkaloiden*. Auf Grund der sympathicolyt. Wrkg. der Secalealkaloide (I) (*Gynergen*, Dihydroergotamin-SANDOZ) u. der Möglichkeit, mit diesen Medikamenten andere neurotrope Viruskrankungen zu beeinflussen (z. B. Herpes zoster) wurden Therapieverss. bei 12 Poliomyelitiskranken durchgeführt. Die sehr krit. Vff. fordern auf, die geringe Zahl ihrer Verss. durch Nachprüfung mit dieser ungefährlichen Behandlung zu vergrößern, um zu einem klaren Bild der Wrkg. der I-Behandlung zu kommen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1262—63. 24/12. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik; Basel, Wiss. Labor. „SANDOZ“.) HOHENSEE. 4620

Gordon K. Moe, S. Donald Malton, Barbara R. Rennick und Walter A. Freyburger, *Die Rolle des arteriellen Blutdrucks bei der Hervorrufung idioventrikulärer Rhythmen unter Cyclopropannarkose*. Die Entstehung idioventrikulärer Herzrhythmen unter Cyclopropannarkose bei Zuführung von *Epinephrin* (I) wird durch *Dibenamin* (II) u. α -Naphthylmethyläthyl-3-bromäthylamin (III) verhindert, treten bei meehan. Erhöhung des arteriellen Blutdrucks aber dennoch auf. Zwischen der Höhe des Blutdrucks u. der Schwellendosis des I besteht ein quantitativer Zusammenhang. Außer II u. III schützen auch andere Verbb., die eine Blutdruckerhöhung durch I verhindern, das Herz merklich, jedoch nicht vollkommen. Atropin, Tetraäthylammonium u. Ergotamin haben keine Schutzwirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 319—27. Nov. 1948. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of Pharmacol.) LAPP. 4621

Ss. A. Timofejew, *Zur Frage der Verlängerung der Novocainanästhesie*. Vf. prüfte die Möglichkeit einer Verlängerung der *Novocain* (I)-Wrkg. bei der örtlichen Betäubung durch verschied. Zusätze. Die I-Best. erfolgte nach einer Modifikation der Rk. von LEVINSTEIN-MAGIDSON (Diazotierung u. Kupplung mit β -Naphthol). Es wurde die Diffusion von 0,5%ig. I-Lsgg. in Ggw. von *Glucose* (II), *Zucker* (III), *Leinsamendekokt* (IV), *Stärke* (V), *Tischlerleim* (VI) oder *Gummi arabicum* (VII) aus Kollodiumsäcken untersucht. Während II—IV die Diffusion nur geringfügig verlangsamten, zeigten V—VII eine beträchtliche Wirkung. Die verlangsamende Wrkg. auf die I-Verteilung im lebenden Organismus wurde an Hunden geprüft, wobei das Auftreten von I im Harn als Maßstab diente. Die Kolloide (Konz. von 2,5—10%) hielten I am längsten in den Geweben zurück. In der Klinik werden bei Operationen an zahlreichen Patienten 0,5%ig. I-Lsgg. mit 5% VII erfolgreich an-

gewendet. Die I-Wrkg. hielt bis zu 4 Std. länger an. Schädigungen wurden nicht beobachtet. (Вестник Хирургии [Nachr. Chirurgie] 68. Nr. 3. 3—7. 1948. Woronesh, Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Chirurgie.) K. MAIER. 4621

W. W. Douglas, I. R. Innes und H. W. Kosterlitz, *Druckreaktionen, hervorgerufen durch elektrische Reizung des Vagus und der Sinusnerven bei der mit Nembutal narkotisierten Katze*. Mit *Nembutal* (I) narkotisierte Katzen, denen beide Vagi durchschnitten worden waren, sprachen auf elektr. Reizung der zentralen Vagusenden u. der Sinusnerven mit Blutdrucksenkung an. Durch weitere I-Gaben wird der Druck wieder erhöht, fällt jedoch wieder ab, wenn *Pikrotoxin* intravenös injiziert wird. Abermalige I-Gabe läßt den Blutdruck wieder steigen. (J. Physiology 107. 48 P. 30/9. 1948. Aberdeen, Univ., Dep. of Physiol.) LAPP. 4621

A. Bodarwé, *Unsere Erfahrungen mit der Periduralanästhesie*. Die Periduralanästhesie kann bei exakter techn. Durchführung in Verbindung mit der Lumbalmanometrie ohne Gefahr bei Patienten jeglichen Alters angewandt werden. In der 5⁰/₁₀₀ig. *Pantocain*lsg. wird die *Gelatine* durch 6%ig. *Periston*lsg. ersetzt, die fast den gleichen Viscositätsgrad besitzt. Das Verf. schonnt die Psyche des Kranken u. bringt keine Verlangsamung des Operationsbetriebes mit sich. (Zbl. Chirurg. 73. 1036—38. 1948. Minden, Stadt- u. Kreiskrankenhaus.) KANITZ. 4621

A. I. Suchett-Kaye, *Barbituratvergiftung und Pikrotoxin*. Vf. betont, daß nur große Dosen *Pikrotoxin* (I) bei Barbituratvergiftungen wirksam sind. Überdosierung von I ist bei Patienten im Koma nicht zu befürchten. Umgehende Erfolge mit I bei einer durchschnittlichen Dosis von 500 mg. (Brit. med. J. 1948. II. 1035—36. 11/12. 1948. London.) DOSSMANN. 4621

H. Baruk, *Scopochloralose und Anfälle von Pythiatismus*. Die Kombination von *Scopolamin* u. *Chloralose* hat sich zur Behandlung von hyster. u. pythiat. Anfällen ausgezeichnet bewährt (Presse méd. 1948. 169—70. 6. März. Paris.) LAPP. 4621

Raymond L. Cahen, Herbert J. Epstein und Christie S. Kremenetz, *Die Wertbestimmung der analgetischen Wirkung von Methadonisomeren und anderen Analgetics durch eine neue schnelle Auswahlmethode*. Vff. beschreiben eine neue Meth. zur Best. der analget. Wirksamkeit. Unter reproduzierbaren Bedingungen werden die Versuchsratten einer lokalisierten Wärmestrahlung ausgesetzt u. festgestellt, ob nach einer bestimmten Bestrahlungszeit eine Rk. des Tieres erkennbar ist. Einzelheiten dieser Meth. vgl. Original. Nach dieser Meth. wird die Wirksamkeit von *Morphin*, *Codein*, *Merperidin*, *Methadon* u. seinen Isomeren, *Aminopyrin* u. *Acetylsalicylsäure* bestimmt u. die minimalen noch wirksamen Dosen angegeben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 328—37. Nov. 1948. Morristown, N. J., Maltbie Chemical Co.) LAPP. 4621

W. Feldberg und C. Y. Lin, *Die Hemmung des Peristaltikreflexes als Methode zur Prüfung von Lokalanästhetics und curareähnlichen Substanzen*. Am isolierten Kaninchendarm wird die Wirksamkeit von *d-Tubocurarin*, *Cocain*, *Procaïn*, *Borocain* u. *Nupercain* geprüft. Die Peristaltik wird in verschiedenem Maße gehemmt, wobei die Werte reproduzierbar sind. (J. Physiology 107. 37 P.—38 P. 30/9. 1948. Cambridge, Physiol. Labor.) LAPP. 4621

Fernand Mercier, Jacques Mercier und Marie-Rose Sestier, *Über die antinarkoleptische Wirkung eines Dimethoxy-Derivats des Benzadrins*. Während eine mit *Veronal-Na* narkotisierte Ratte durch 0,02 g/kg *Benzadrin* sofort u. auf die Dauer geweckt wird, bewirkt dieselbe Menge *3,4-Dimethoxyphenylisopropylaminsulfat* nur ein kurz dauerndes Erwachen. Auch mit Dosen über 0,06 g/kg werden keine anhaltenden Wrkgg. erzielt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 365—67. März 1948.) JUNG. 4622

J. Pellerat, Murat und G. Sauvageot, *Wirkung von Antihistaminicis, abgeleitet vom Thiodiphenylamin, auf die Histaminämie*. 3015 R.P. (*Dimethylaminoäthyl-N-thiodiphenylamin*) u. 3277 R.P. (*Dimethylamino-2'-methyl-1'-äthyl-1'-N-thiodiphenylamin*) bewirken nach intramuskulärer Gabe von 0,1 bzw. 0,075 g eine eindeutige, noch nach 24 Std. in vollem Umfang nachweisbare Histaminämie (bis 80 µg%). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 342—43. März 1948.) JUNG. 4625

Fernand Mercier, Albert Lespagnol und Jacques Mercier, *Antihistaminwirkung des Benzylpiperazins und einiger seiner Derivate*. Am isolierten Meerschweinchendarm vermögen *Dibenzylpiperazin* (I) u. *Bis-[p-oxybenzyl]-piperazin* (II) in Konz. von 1/200000 die Wrkg. des *Histamins* (III) zu hemmen, *Bis-[p-Aminobenzyl]-piperazin* (IV) ist ca. 4 mal weniger wirksam. Gegen III-Bronchospasmus des Meerschweinchens schützten 20 mg II. 50 mg I, dagegen sind 50 mg IV unwirksam. Die Wrkg. des I u. II ist ca. 50—100 mal schwächer als die des *Neoantergans*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 364—65. März 1948.) JUNG. 4625

René Schubert, *Zum Thema Aspasan und Antistin*. Kurze, eingehende Mitt. über die erfolgreiche Anwendung von *Aspasan* u. *Antistin* bei verschied. allerg. Krankheiten. (Ärztl. Wschr. 3. 410—11. 15/7. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klin.) HORST BAGANZ. 4625

Max Honigsberger, *Behandlung von Herpes zoster mit Anthisan*. Bericht über einen Fall, der ohne Erfolg *Pethidin* erhalten hatte. Darauf Verabreichung von *Anthisan* (I), alle 4 Std. 1 Tablette zu 0,1 g. Bereits nach der 2. Tablette waren die heftigen Schmerzen verschwunden, Fortsetzung der I-Verabreichung; Ödeme u. Ausschlag verschwunden. Es wird eine spezif. Wrkg. von I auf Nervensyst. u. Virus angenommen. (Brit. med. J. 1948. II. 1035. 11/12. 1948. Birmingham.) DOSSMANN. 4625

H. Laborit, *Neue Indikationen der Verwendung von Curare in der chirurgischen Therapie*. Außer bei der Anwendung in der Narkose u. bei Krampfzuständen hat sich *Curare* bei Arteriospasmen, arteriellem Überdruck u. bei Phlebitiden bewährt. (Presse méd. 1948. 170—71. 6/3. Marine.) LAPP. 4628

R. Wien, *Das Phrenicusnerv-Diaphragmapräparat verschiedener Tierarten zur Bestimmung curareähnlicher Wirksamkeit*. Während die Wirksamkeit des *Triäthyljodids* des *Tri-[diäthylaminoäthoxy]-1.2.3-benzols (Flaxedil)* im Vers. an Kaninchen oder Katzen sich als $\frac{1}{3}$ so groß wie die des d-Tubocurarin erweist, ist sie am Phrenicusnerv-Diaphragmapräparat der Ratte nur $\frac{1}{100}$ so groß. Präpp. sehr junger Kaninchen u. von Küken brachten hingegen brauchbare Ergebnissc. (J. Physiology 107. 44P—45P. 30/9. 1948. Dagenham, May & Baker Ltd.) LAPP. 4628

Fernand Mercier, Albert Lespagnol und Jacques Mercier, *Über experimentelle krampflösende Wirkungen eines Benzylderivats des Piperazins*. Während Piperazin am Kaninchendarm keine antispasmod. Wrkg. besitzt, in hohen Konz. sogar erregend wirkt, hemmt *Dibenzylpiperazin* Tonus u. Motilität noch bei Verdünnungen von 1:50000. Es hemmt die Wrkg. des Ba^{++} wie die des *Acetylcholins*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 353 bis 355. März 1948.) JUNG. 4628

Truc, Bringer und Rapp, *Eine neue Behandlung der Uretersteine*. Vf. berichten über ein neues Spasmolyticum, das *Lynamin* (I), das aus der Frucht der ägypt. Umbellifere *Ammis visnaga* gewonnen wird. Seine pharmakodynam. Wrkg. ist der des *Physostigmins* u. *Prostigmins* verwandt. I erschlafft die Uretermuskulatur bis 40 Std. nach der Injektion. Bei Uretersteinen führen 20—40 mg I in Lsg. zu 2 cem in Verb. mit Diureticis zur Ausschwemmung des Steines. Eine 10tägige Kur wird empfohlen. Wegen seiner spasmolyt. u. vasodilatierenden Wrkg. wird I auch bei Angina pectoris, Gallenkoliken u. CHEYNE-STOKESscher Atmung erfolgreich verwendet. (Montpellier méd. 91 [3] 33/34. 231—34. Sept./Okt. 1948) BALZER. 4628

—, *Das Tetraäthylpyrophosphat bei Myasthenie*. Tetraäthylpyrophosphat (T.E.P.P.) ist eine ölige Fl., die intramuskulär oder oral (0,5 bzw. 2—5 Teile auf 100 Teile Propylenglykol) angewendet werden kann. T.E.P.P. hat ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der Wirksamkeit von Prostigmin, jedoch wirkt es 2mal so lange. Es wird gut vertragen u. erzeugt nur bei sehr hohen Dosen Sekundärreaktionen. Bei der Behandlung von Myasthenie besitzt es gewisse Vorteile gegenüber Prostigmin. (Presse méd. 1948. 749. 23/10.) R. KÖNIG. 4628

W. Zieger, *Partergin als orales Wehenmittel in der Kleintierpraxis*. Vf. empfiehlt auf Grund von Erfahrungen bei Schweinen, Hunden u. Ziegen *Partergin (Methylergobasintartrat, SANDOZ)* (I), das in der Humanmedizin schon weitverbreitete Anwendung findet, auch in der Kleintierpraxis in Fällen prim. u. sek. Wehenschwäche zu verwenden. I hat den Vorteil der oralen Wirksamkeit u. wird nach Vf. von allen Tieren anstandslos mit dem Futter oder Tränkfl. genommen. Als Dosierung empfiehlt Vf. 10 Tropfen/50 kg Körpergewicht in 1—2std. Abständen. Nachteilige Wrkgeg. hat Vf. nicht beobachtet. (Die Dosierung entspricht etwa derjenigen der Humanmedizin. D. Referent.) Vf. hat auch in der Tiermedizin Erfolge mit I bei hypophysenrefraktären Fällen beobachtet. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 183. 15/6. 1948. Heesen, Westf.) M.-L. WESSEL. 4628

Edward E. Swanson und K. K. Chen, *Vergleich der Blutdruckwirkung alicyclischer Derivate aliphatischer Amine*. 2-Methylamino-1-cyclopentylpropan (I), 2-Dimethylamino-1-cyclopentyl-, 2-Amino-1-cyclopentylpropan (II), 2-Amino-1-cyclopentenyl-, 2-Äthylamino-1-cyclopentyl-, 2-Amino-1-cyclohexyl-, 2-Methylamino-1-cyclohexyl-, 2-Dimethylamino-1-cyclohexylpropan u. 2-Amino-1-cyclopentyl-, 2-Amino-2-cyclopentyl-, 2-Amino-1-methylcyclohexyläthan wurden untersucht. Die Verb. lagen als salzsaure Salze oder als Sulfate wasserlös. vor. Bezogen auf I = 100% war II 74,2%, Ephedrin 89,2% bei oraler Gabe auf den Blutdruck wirksam. I, die wirksamste Verb., wurde weiter auf Toxizität (DL 168 mg/kg oral, 41,6 mg/kg intravenös) an Mäusen geprüft. Chron. Vers. (27 Tage lang 0,01—0,1% des täglichen Futters bei Ratten mit I) zeigten keine patholog. Veränderungen an den Tieren. Die zentralnervöse Stimulierung war geringer als die durch Amphetamin (= Bazedrin) erzielte. Gefäßwrkg. zeigte I in Konz. von 1:2500 an. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 423—29. Aug. 1948. Indianapolis, Ind., Eli Lilly & Co.) HOHENSEE. 4630

G. Bizard, J. Vanlerenberghe und L. Grandjean, *Pharmakologische Untersuchung des Tetranitropentaerythrits*. Am *Nembutal*-narkotisierten Hund bewirken 4 mg/kg *Tetrani-*

pentacerythrit (Penthril) bei intravenöser Gabe eine nach 10–20 Sek. einsetzende, nach 1 Min. maximale u. sich erst in Std. rückbildende Hypotension von einigen cm Hg. Die Wrkg. ist auch nach *Atropin* nachweisbar. Die Atemtiefe wird erheblich red., gleichzeitig nimmt die Frequenz zu. Der Darmtonus wird nicht beeinflusst. Das Nierenvol. verringert sich, zeigt aber erhebliche Pulsschwankungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 325–27. März 1948.)

JUNG. 4630

K. K. Chen, Robert C. Anderson und Harold M. Worth, *Ouabagenin*. Die mittlere tödliche Grenzkonz. für *Ouabagenin* (I) an Katzen (11 Tiere) beträgt 238,9 γ /kg. Für Frösche (1-Std.-Meth.) ist I $\frac{1}{3}$ so wirksam wie *Ouabain* (II). Die Brechwrkg. von I ist stärker als die des II, es besteht aber kein Anhalt für die Herzwirksamkeit. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 156–60. Juni 1948. Indianapolis, Ind., Eli Lilly & Co.)

HOHENSEE. 4630

Walter Reinhart, *Kusvistischer Beitrag zur subakuten Vergiftung mit Quecksilber-Diureticis*. 214 *Esidron*-(Chinolinsäuremonoäxypropylamidmercuri-Na-Theophyllin; Hersteller CIBA) u. 11 *Salyrgan*-Injektionen mit total 10,25 g Hg, innerhalb von 14 Monaten appliziert, führten bei einem 70jährigen Patienten mit dekompensierter Arterieninsuffizienz u. Solitärnieren zu einer subakuten Hg-Vergiftung mit großem Unterkiefergeschwür u. Arrosion der Mandibula. 3 Wochen nach der letzten *Esidron*-Injektion wurden im Blut noch 94, im Urin noch 243 γ /1000 ml gefunden. Werte über 10 γ sind bereits pathologisch! $3\frac{1}{2}$ Monate später wurden bei der Autopsie (Sekundenherztod) in der Niere noch 5,2 mg/kg (das 1000fache der Norm) gefunden. Erstes u. einziges Symptom der Hg-Schädigung war der Hg-Saum um die parodont. Unterkieferzähne mit nachfolgender Gingiva-Ulceration. Ursache der Hg-Intoxikation war kaum die insgesamt zugeführte Hg-Menge von 10,25 g (44 g wurden in einem anderen Fall reaktionslos vertragen) als vielmehr die Funktionsuntüchtigkeit der unkompenzierten u. seit Jahren arteriosklerot. u. hypertrophen Solitärnieren, deren Schädigung zugleich eine chron. Herzinsuffizienz u. mit dieser zusammen eine nicht mehr zu beherrschende Ödematie heraufbeschwor. (Schweiz. med. Wschr. 78. 557–60. 12/6. 1948. Winterthur, Kantonspital.)

C. O. LAUBSCHAT. 4634

S. Moeschlin und J. Müller, *Untersuchungen über die Methionintherapie der Hepatitis epidemica* (20 *Methionin*- und 20 *Kontrollfälle*). Der therapeut. Effekt von *Methionin* (täglich 5 g) wurde an 20 Patienten bei 20 Kontrollfällen untersucht. Weder auf die Dauer noch auf die Schwere der Hepatitis ließ sich ein Einfl. feststellen. Vff. messen daher der *Methionin*-behandlung weder bei Hepatitis noch bei anderen schweren Leberschädigungen eine Bedeutung bei. (Schweiz. med. Wschr. 78. 101–02. 7/2. 1948. Zürich, Univ., Med. Klin.)

BALZER. 4640

F. Rott, *Die therapeutische Verwendung der Rhodanwasserstoffsäure, zugleich eine vorläufige Mitteilung über ihre Antihistaminwirkung*. HSCN ist an den baktericiden Kräften des Magensaftes u. der Haut beteiligt u. besitzt physiol. Bedeutung. Die Säure, die ihre baktericiden Eigg. in saurem Medium entwickelt, wurde zunächst zur Desinfektion in Form der Präpp. *Aquazid* u. *Rhodobazid* verwandt. Bes. geeignet zur oralen Verabreichung erwies sich das *Othromin* (I), das HSCN in lockerer Bindung an *Hexamethylen-tetramin* enthält. Nach Spaltung des Präp. im Magen wird die freie Säure vom Darm aufgenommen u. im Körper gespeichert. Die prophylakt. Verwendung von I ist noch nicht als gesichert anzusehen. Dagegen besitzt es eine große therapeut. Wirksamkeit bei allen Darminfektionen, Dyspepsien u. Entritiden. Ebenso konnten Magenulcus, sowie entzündliche Zustände der Anhangsdrüsen des Darms beeinflusst werden. Beim Magenulcus wird der Heilungsvorgang durch die Normalisierung der Hyperacidie hervorgerufen. Da HSCN den gleichen Dissoziationsgrad wie HCl besitzt, ist eine Pufferwrkg. ausgeschlossen. Es wird daher angenommen, daß HSCN dem die HCl-Bldg. veranlassenden Histamin entgegen wirkt. Auch bei anderen allerg. Erkrankungen konnte I bei guter Verträglichkeit verabreicht werden. (Therap. d. Gegenwart 1948. 154–58. Berlin/Baden-Baden.)

HORST BAGANZ. 4645

W. Ziegler, *Mitigalschädigung an zwei Säuglingen nebst Bemerkungen über die Schwefelwirkung*. Auf Grund von akuten Verdauungsstörungen, die bei Säuglingen auftraten, die mit *Mitigal* (*Dimethyldiphenylendisulfid*) behandelt wurden, wird der Wirkungsmechanismus des Heilmittels beleuchtet. Der pharmakol. Effekt scheint auf der durch Dissoziation der disulfidartigen Bindung entstehenden RSH-Gruppe bzw. dem RS'-Anion zu beruhen. Auf das verschied. Verh. von gesunder u. kranker Haut gegenüber S-haltigen Verbb. u. die Wrkgg. auf die Leber, glattmuskelige Organe, Atem- u. Vasomotorenzentrum, das Blut u. die blutbildenden Organe sowie auf den Gesamtorganismus wird hingewiesen. (Arch. Kinderheilkunde 135. 237–47. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Kinderklinik.)

HORST BAGANZ. 4645

E. Schliephake, *Die Bekämpfung der Enteritis und Flatulenz durch Adsorptionsmittel und natürliche Pflanzenstoffe*. Zur Bekämpfung der Flatulenz, verbunden mit Enteritis,

als Folgeerscheinung einer vorwiegend aus Kohlenhydraten bestehenden Nahrung kann man einerseits eine Stärkung der Enzymwrkg. durch *Fermentpräpp.* (Enzynorm, Luizym, Intestinal, Festal usw.) hervorrufen. Zum anderen können die Gärungserreger durch *Adsorptionsmittel* wie Tierkohle u. Heilerden geschwächt werden, wobei jedoch beachtet werden muß, daß diese Stoffe das Fermentsyst. teilweise inaktivieren können. Ebenso finden Pektine u. Gerbsäure enthaltende Pflanzenstoffe, sowie verschied. Kräuter u. Gewürze in Form von Tinkturen u. Tees Verwendung. (Hippokrates 19. 128—29. 1948. Würzburg.) HORST BAGANZ. 4645

W. Lutz, *Durch externe physikalische und chemische Ursachen erzeugte Dermatosen.* Literaturübersicht über verschied. Ursachen von Dermatosen (Verfärbungen, Fremdkörper, Hitze, Kälte, Strahlen, chem. Schädigungen, Kampfgase, Vergiftungen) u. kurze Angabe geeigneter Therapien. (Dermatologica [Basel] 96. 391—95. 1948. Basel.) DOSSMANN. 4661

K. H. Bleckmann, *Vorschläge zur Behandlung des kindlichen Ekzems.* Für die Weiterbehandlung des kindlichen Ekzems nach Abklingen des nässenden Stadiums wird *Zinköl* oder *Zinkpaste* als Salbenbehandlung vorgeschlagen. Statt Olivenöl läßt sich gegebenenfalls *Oleum jecoris aselli* verwenden. Einen Rückgang der entzündlichen Erscheinungen kann man mit 5%ig. Acetonteer (Pix Lithantracis 3,0—5,0, Benzol 10,0, Aceton ad 100,0) oder Liantralzinkpaste erzielen. Zwischen den einzelnen Phasen der Salbenbehandlung empfiehlt sich eine Zinktrockenpinselung gegebenenfalls mit Tumenolzusatz (2—5%) oder Anästhesinzusatz (10%). — Vorschläge für eine geeignete Diätetik. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 231—32. Juni 1948. Essen, Städt. Kinderklinik.) U. JAHN. 4661

S. Künstler, *Spezifischer und unspezifischer Rheumatismus im Kindesalter.* Ausführlicher Bericht über den im Kindesalter anzutreffenden spezif.-infektiösen Rheumatismus u. den unspezif. Kokkenrheumatismus. Während die erste Erkrankung mit Hilfe einer *Pyramidonkur* (insgesamt 55—70 g) fast immer geheilt werden konnte, half beim Kokkenrheumatismus nur die Fokusbehandlung. Die klin. Ergebnisse werden an Hand zahlreicher Krankheitsbilder erörtert. (Arch. Kinderheilkunde 135. 193—228. 1948. Köln, Univ., Kinderklin.) HORST BAGANZ. 4670

W. Paulus und **F. L. Schleyer**, *Eine wiederholte Massenvergiftung mit Natriumnitrit.* Es werden zwei Fälle beschrieben, in denen nach Genuß von Wurstbrühe Massenvergiftungen mit zum Teil tödlichem Ausgang eintraten. In einem Falle hatte der Metzger der Wurstbrühe ein neuartiges sogenanntes „Nitritkonzentrat“ zugesetzt, ohne daß er vom Lieferanten über die zuzusetzende Menge unterrichtet war. Als Nitritmenge wurden in den beiden Wurstbrühen 0,2435 bzw. 0,62% NaNO₂ ermittelt. Die Erscheinungen bei den Erkrankten u. den Leichen wiesen die typ. Merkmale der Nitritvergiftungen auf, vor allem das typ. Methämoglobinspektrum. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 22—24. 1948. Bonn, Univ., Inst. f. gerichtl. Med.) CORUS. 4675

M. Roch, **C. Ferrero** und **J. P. Doret**, *Selbstmord durch intravenöse Injektion von Hydrargyrum oxycyanatum.* Bei einer 40jährigen Krankenwärterin, die sich 2 g Hydrargyr. oxycyanat. in 5 cem W. i.v. injiziert hatte, konnte trotz frühzeitiger Verabreichung von insgesamt 5,32 g BAL (British-Anti-Lewisite, Dimercaptopropanol) der Tod nicht verhindert werden. Der Mißerfolg wird mit der raschen Entw. eines irreparablen Nierenschadens begründet. Wegen starken Erbrechens war es auch nicht möglich, der Patientin das stabilisierte H₂S-Präp. „Antidotum Metallorum“ (I) von STRZYZOWSKI zur Verhütung einer Rückresorption des in den Verdauungskanal ausgeschiedenen Giftes zu geben. Mit I war es STRZYZOWSKI möglich, 0,2 g HgCl₂ ohne Nebenwrkgg. zu sich zu nehmen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 933—34. 25/9. 1948. Genève, Clin. méd. univers.) OELSSNER. 4675

J. Roskam, **J. Heusghem**, **C. Renard** und **L. Swalüé**, *Die akute Quecksilbervergiftung und BAL.* 2 Vergiftungsfälle durch Hydrarg. oxycyanat. (1,0 u. 1,25 g oral) mit schweren Nierenschäden konnten selbst 88 bzw. 75 Std. nach Vergiftungsbeginn erfolgreich mit BAL (British-Anti-Lewisite) (I) behandelt werden. I verbesserte die Ausscheidung der Niere bzgl. Harnmenge, Harnstoff u. Kochsalz. 1 Jahr später befand sich einer der Patienten in sehr befriedigendem Zustand. (Schweiz. med. Wschr. 78. 932—33. 25/9. 1948. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Pathol. méd., Inst. de chim. méd.) OELSSNER. 4675

Max Aufdermaur, *Akute Äthylalkoholvergiftung mit tödlichem Ausgang.* Mitt. über 3 typ. Fälle von *Alkoholintoxikation* u. einen Fall von sek. Aspirationspneumonie. Beweisend für die Diagnose: Bei Tod durch *Alkoholintoxikation* ist neben den bekanntesten Symptomen (Hyperämie, Blutungen, Ödematie, Verfärbungen u. a.) nur ein *Alkoholwert* > 4% im Hirn festzustellen. Herzblutwerte liegen meist höher, da in der Agonie beträchtliche Mengen vom Magen ins Blut gelangen können. Liegt der Hirnwert < 4%, so sind andere Faktoren als Todesursache mitbeteiligt. Im Zusammenhang mit dem 4. Fall wird darauf hingewiesen, daß mit den Gewebsschadenssymptomen, Ödemen, Verfärbungen usw.

eine ausgesprochene Funktionsstörung des Knochenmarks einhergeht. Die hierdurch ausgelöste Leukopenie macht die Behandlung einer gegebenenfalls ausbrechenden Pneumonie hoffnungslos. Letztere führte im beschriebenen Fall über eine infektiös-tox. bedingte Purpura cerebri ad exitum. (Schweiz. med. Wschr. 78. 560—562. 12/6. 1948. Luzern, Kantonspital, Pathol.-Bakt. Inst.) C. O. LAUBSCHAT. 4675

Raoul Lecoq, *Alkoholische Intoxikation und Desintoxikation*. Vf. diskutiert vor allem die Symptome u. Fortentw. der chron. *Alkoholintoxikation*. Durch Zufall wurde festgestellt, daß die für solche Fälle typ. Verminderung der Alkalireserven u. Erhöhung des Cholesterin-Harnstoffiters durch wiederholte, ansteigende Injektionen mit verd. A. behoben werden u. Besserung oder Heilung der Patienten erzielt werden kann. Der Angriffspunkt der Therapie ist nicht bekannt. Die Normalisierung des Alkalititers kann zumindest nicht die einzige Ursache ihrer Wrkg. sein, da das für eine solche Wrkg. bekannte *Ca-Gluconat* keineswegs eine auch nur ähnliche Wrkg. wie *Alkoholinjektionen* auszulösen vermag. Systemat. Verss. führten zur Empfehlung einer nur angedeuteten kombinierten Therapie mit *Alkoholinjektionen*, *Dextrose* u. *Leberextrakt*. (J. de Physiol. [Paris] 40. 233—36. 1948.) C. O. LAUBSCHAT. 4675

H. Roger und **R. Simonin**, *Über Methylbromid-Vergiftungen*. (Ann. Méd. 49. 486—98. 1948. Marseille.) C. O. LAUBSCHAT. 4675

G. Zehrer, *Tödliche Vergiftung durch Glycerinersatz (Diäthylenglykol)*. Nach Verabreichung von Glycerinklistieren (jeweils 15—20 bzw. in einem Falle 50 ccm) an vier Patienten trat ca. 20—30 Min. danach schwere Übelkeit, Schwindel, extreme Blässe, Schweißausbruch, Schläfrigkeit u. später tiefes Koma mit Erlöschen der Reflexe ein, darunter 1 Fall mit tödlichem Ausgang. Die Unters. der fahrlässigerweise als „Spezial-Glycerin“ gelieferten Fl. ergab einen mehrwertigen A., wahrscheinlich Diäthylenglykol, der bereits mehrfach tödliche Vergiftungen hervorgerufen hat. (Med. Klin. 43. 369—71. Juli 1948. Bad Bramstedt, Krankenhaus.) OELSSNER. 4675

K. Herbert Parnitzke, *Erfahrungen über das Zustandekommen von o-Trikresylphosphat-Schäden*. Vf. beschreibt gehäuft auftretende Vergiftungsfälle, die direkt oder indirekt auf Weichigelit zurückzuführen sind. Obwohl es gelungen ist, die giftige o-Trikresylphosphatkomponente zu 75% aus dem techn. Trikresylphosphat zu entfernen, bleibt immer noch ein Gefahrenmoment bestehen, das nicht übersehen werden darf. (Ärztl. Wschr. 3. 684—87. 30/11. 1948. Halle/Saale, Univ., Nervenlinik.) DOSSMANN. 4675

B. Jasiński, *Akute Anilinvergiftung, ihr klinisch-hämatologischer Ablauf und ihre Behandlung*. Es wird ein Fall einer akuten Anilinvergiftung beschrieben u. die hämatolog.-morpholog., spektroskop. u. chem. Befunde eingehend besprochen. Für den Methämoglobinachw. muß das hämolyisierte Blut benutzt werden. Die Methämoglobinämie ist nur von kurzer Dauer. Große Dosen *Redoxon* sollen das Krankheitsbild günstig beeinflussen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1282—84. 31/12. 1948. Wintertthur, Kanton-Spital.) BRAUKMANN. 4675

R. Truhaut und **D. Vincent**, *Beitrag zur Untersuchung des Mechanismus der toxischen Wirkung des Insekticids DDT. DDT und Cholinesterasesysteme bei höheren Tieren und Insekten*. Durch Hämolyse roter Pferdeblutkörperchen oder Herst. von Homogenaten aus Hammelhirn wurden Pseudocholinesterase- bzw. wahre Cholinesterasepräpp. dargestellt. Ihre enzymat. Aktivität gegen Acetylcholin wurde vor u. nach Einw. von DDT gemessen. Es ergaben sich keine Unterschiede. Auch die Aktivität von Cholinesterasen zweier Insektenarten (*Musca domestica* u. *Leptinotarsa [Chrysomela]*, *Decemlineata*, *Coleoptera*) wurde durch Einw. von DDT in vivo oder in vitro nicht verändert. Eine Hemmung des Cholinesterasesyst. kann also nicht die Ursache der Giftwrkg. von DDT sein. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 694—99. Sept./Okt. 1948. Toulouse, Fac. de Méd. et de Pharmacol., Labor. de Matière Médicale.) LOCH. 4675

M. Menz, *Beitrag zur Frage der Existenz chronischer Kohlenoxydvergiftungen bei Gaswerkerarbeitern*. Entgegen der zur Zeit vorherrschenden Meinung ist die Erscheinung der chron. CO-Vergiftung eine durchaus existente chron. Erkrankung, deren Herde man zwar noch nicht kennt, deren Vorherrschaft bei den Gaswerkerarbeitern jedoch in dem hohen Prozentsatz (32,6%) der vorzeitig Arbeitsunfähigen ihren Ausdruck findet. Nach Unterss. des Vf. schwankt der CO-Geh. der Luft in Gaswerken zwischen 0 u. 1% u. erreicht im Bereich selbst moderner Löschanlagen bis zu 2%. Nach FABRE vermögen bereits Konz. von 0,01% CO leichte Sensationen auszulösen. Der CO-Hämoglobingeh. schwankt zwischen 0 u. 20%. Hier sind bereits Werte über 1% pathologisch. Wenn solche Einzelergebnisse zufolge gewisser Faktoren (Windverhältnisse, vorübergehende u. Dauerwrkg., erhöhter CO-Hämoglobingeh. des Blutes von Rauchern [bis zu 7%] usw.) auch nicht ohne weiteres generalisiert werden können, machen sie doch die Ausldg. u. Existenz chron. CO-Vergiftungen wahrscheinlich u. prophylakt. Gegenmaßnahmen erforderlich. (Schweiz. med. Wschr. 78. 569—71. 12/6. 1948. Basel-Stadt, Gesundheitsamt.) C. O. LAUBSCHAT. 4681

E. Attinger, *Chronische Schwefelkohlenstoffvergiftung unter dem „scheinbar ungewöhnlichen“ Bilde einer schweren Gefäßkrankheit.* Bei 4 Arbeitern aus der Viscoseindustrie verlief eine chron. CS₂-Intoxikation unter dem klin. Bild einer schweren Gefäßkrankung. Neben dem CS₂ als Hauptfaktor scheinen vasculäre Schädigungen begünstigende Teilfaktoren in Form von tox. Produkten chem. (Blei) oder infektiöser Natur (fokale Streuherde usw.) eine Rolle zu spielen. Die klin. Beobachtungen decken sich mit pathol.-anat. u. experimentellen Befunden. (Schweiz. med. Wschr. 78. 667—69. 10/7. 1948. Stein/Rhein.) OELSSNER. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

Erich Schneider, *Über Sulfur iodatum.* Vf. kritisiert die Definition des Sulfur iodatum (I) im Homöopath. Arzneibuch „Verb. oder Mischung von S u. Jo, ungefähr der Formel S₂J₂ entsprechend“. Auf Grund der Erstarrungskurve u. kryoskop. Unterr. zeigt sich, daß I ein Gemisch von S u. Jod ist, wobei teilweise Bldg. von Mischkristallen möglich ist. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 449—50. 15/12. 1948. Marburg.) SCHMERSAHL. 4804

M. Dima und El. Diaconescu, *Über die Darstellung injizierbarer Lösungen von Invertzucker.* Zwecks Herst. injizierbarer Lsgg. von Invertzucker wurden von den Vff. folgende Faktoren näher untersucht: Konz. der Zuckerlsg., Einfl. der Temp. u. der Menge angewandter H₃PO₄. Um farblose Lsgg. zu erhalten, wird die Invertierung im Wasserbad zwischen 70 u. 99° vorgenommen. Die Konz. der Zuckerlsg. soll zwischen 47,5 u. 57% betragen. Die Geschwindigkeit der Inversion wächst mit der Temp. u. Konz. (bei 70° ca. 1½ Std., bei 99° ca. 20 Min.). Die günstigste Menge von H₃PO₄ beträgt 1,4%, gerechnet auf Zucker. Nach Beendigung der Inversion erfolgt eine Neutralisation mit nNaOH bis zum pH 4,5—5. Eine genaue Darstellungsvorschrift wird angegeben. (Bull. Inst. polytechn. Jassy 3. 191—203. Juli/Dez. 1948. Jassy, Ecole Polytechn., Labor. de Chimie Technol. Anorgan.) R. KÖNIG. 4806

G. E. Foster und G. A. Stewart, *Die Haltbarkeit von Ergometrinpräparaten.* Chemische und biologische Untersuchungen. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 1276 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 211—18. 1948. Dartford/England, Wellcome Chemical Works.) NEUWALD. 4806

S. H. Culter, *Stabilitätsuntersuchung von Penicillinsalbe.* Unreines Penicillin(I)-Na (400 E./mg) ist in einer wss. oder einer nichtwss., mit W. mischbaren Salbengrundlage sehr instabil. In wasserfreier Vaselinegrundlage hat I-Na nur beschränkte Haltbarkeit. I-Ca (500—650 E./mg) ist in den gleichen oder in ähnlichen Grundlagen wesentlich stabiler als unreines I-Na. Krist. I-Na oder I-K (1583—1620 E./mg) verhalten sich hinsichtlich Haltbarkeit wie unreines I-Ca oder sind diesem überlegen. Bei Eisschranktemp. sind I-Salben etwas haltbarer als bei höheren Temperaturen. Ggw. von Sulfadiazin, Sulfathiazol, Benzocain oder Epinephrin in I-Salbe beeinflussen die Stabilität nicht wesentlich, während W., Carbowax, Zn-Stearat u. getrocknetes Al(OH)₃-Gel die Zers. in gewissem Grade beschleunigt. (J. Amer. pharm. Assoc., sci. Edit. 37. 370—74. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) K. MAIER. 4810

C. Massatsch, *Verfälschtes Butylenglykol als Glycerinersatz.* Eine als Butylenglykol gekennzeichnete Probe bestand aus Diglykol u. einem Glykoläther. (Pharmaz. Ztg. 84. 357. 1/8. 1948. Berlin-Steglitz.) HOTZEL. 4818

I. Michaelis, *Die Sterilisation von Natriumbicarbonatlösungen.* Zur Sterilisierung von Natriumbicarbonatlsgg. (I) zur intravenösen Anwendung ist das Erhitzen in gut verschlossenen Behältern (Ampullen oder Flaschen mit Schraubverschluss) geeignet. Die Behälter müssen zu 9/10 gefüllt sein. Als günstig erwies sich ebenfalls das vorherige Einleiten von Kohlensäure. Bei beiden Verff. ergab die pH-Messung die Abwesenheit von Carbonat nach der Autoklavierung. Die keimfreie Filtration von I unter vermindertem Druck führt zu einem Ansteigen der Alkalität u. ist daher ungeeignet. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 231—39. 1948. England. British Drug Houses, Ltd.) NEUWALD. 4836

A. Schmidt und G. Marczinke, *Die Untersuchung von Salben, Cremes und ähnlichen Zubereitungen.* Die Unters. von Salben (I) erfolgt durch Best. 1. des Wassergeh., 2. der Wirkstoffe, 3. der Salbengrundlage. Es wird eine Untersuchungsmeth. (mit Tabelle) angegeben, die es gestattet, die Zus. von I in befriedigender Weise festzustellen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 353—59. Dez. 1948. Berlin-Charlottenburg. Inst. f. Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie des Magistrats von Groß-Berlin.) R. KÖNIG. 4880

M. A. Ellis, *Die amtliche Gehaltsbestimmung der Quecksilberpräcipitatsalbe.* Bei der Gehaltsbest. der British Pharmacopoeia 1948 für Präcipitatsalbe ist Zusatz einer zur Bindung des gesamten Quecksilberpräcipitats zu geringen Menge KJ vorgeschrieben,

wodurch bei der Titration falsche Werte erhalten werden. Vorschläge zur Verbesserung des Verf. werden angegeben. (Pharmac. J. 161. ([4.] 107). 400—11. Dez. 1948. Huddersfield, Thornton & Ross Ltd.) SCHMERSAHL. 4880

H. Böhme, *Über eine acidimetrische Methode zur Bestimmung des Allylsenföls*. 0,1 g Senfel werden in 10 ccm A. gelöst, mit 1 ccm NH_3 $\frac{1}{2}$ Std. am Rückfluß erhitzt u. dann zur Trockne gebracht. Der gebildete Thioharnstoff (I) wird mit W. aufgenommen u. mit 4 ccm H_2O_2 (10%ig.) u. 50 ccm $\frac{n}{10}$ KOH 2 Std. stehengelassen, wobei I zum entsprechenden Harnstoff oxydiert wird. Man setzt 50 ccm $\frac{n}{10}$ HCl zu u. titriert. Die Meth. eignet sich auch für die Droge. (Pharmac. Zentralhalle Deutschland 87. 299—301. Okt. 1948. Marburg/Lahn, Univ., Pharm.-Chem. Inst.) HOTZEL. 4880

C. W. Ballard, *Colorimetrische Bestimmung von Propamidin*. Die Meth. zur Best. des Propamidins, (4,4'-Diamidinodiphenoxypropan), auch in Tabletten u. Lsgg., beruht auf der Kondensation mit Glyoxal. Die Versuchsbedingungen werden angegeben. (Ind. Chemist. chem. Manufaktur 24. 580—82. Sept. 1948.) HOTZEL. 4880

Alexander T. Warren, Frank O. Howland und Louis W. Green, *Colorimetrische Probe auf Digitoxin*. Die Meth. beruht auf der Rk. der reaktiven Methylengruppen, die im Digitoxin als Lactonring des Aglycondigitoxigenin vorliegen, mit *N*- β -naphthochinon-4-sulfonat, wodurch eine purpurrote Farbe in einer alk. Lsg. entsteht. Es bildet sich dabei wahrscheinlich ein parachinoides Kondensationsprodukt. Diese Färbung erreicht ein Maximum, das schnell wieder absinkt; bei Ansäuern mit Essigsäure schlägt die Farbe in Gelb um u. bleibt konstant. Man kann also die Rk. qualitativ zum Nachw. bis zu weniger als 50 mg u. zur quantitativen Best. des Digitoxins mit jedem gewöhnlichen Colorimeter oder Spektrophotometer benutzen. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 186—88. Mai 1948. N. Y. Brooklyn.) JÄGER. 4880

Al. Ionescu Matiu, Con. Popescu und A. Ghiorghiu, *Die Anwendungen der Volumo-Colorimetrie zur Mikrobestimmung der Alkaloide*. Die volumo-colorimetr. Meth. läßt sich auf alle chem. Verbb. anwenden, die durch Oxydation, Red. oder Fällung mit einem Reagens unter Auftreten einer Färbung reagieren können; die Färbung muß den Gesetzen der Colorimetrie gehorchen u. muß sich durch Einw. eines andern Reagens nach üblichen colorimetr. Methoden rückgängig machen lassen. — Die Meth. wird angewandt zur Mikrobest. von Alkaloiden: 0,5—3 cm^3 einer Lsg. mit 1% Alkaloid werden mit SCHEIBLERS Reagens (Phosphor-Wolframsäure) quantitativ gefällt, der Nd. wird zentrifugiert u. mit 0,1—1 g Bleiamalgam zu blauem Wolframoxyd reduziert. Die blaue Färbung erreicht ihr Maximum nach 5—15 Min.; längere Dauer der Einw. beeinflusst die Resultate. Titriert wird mit $\frac{n}{200}$ KMnO_4 -Lsg., bis die Farbe der Lsg. von Grün gelb in Schwachgelb übergeht. Die Faktoren werden experimentell bestimmt: 1 cm^3 $\frac{n}{200}$ KMnO_4 entspricht 0,00255 g Chinin, 0,00429 g Strychnin, 0,002915 g Cocain oder 0,002285 g Atropin). Bei den angegebenen Alkaloiden werden gute Ergebnisse erhalten; bei anderen, wie z. B. Morphin, sind die Resultate unbefriedigend. (Products pharmac. 3. 295—99. Juli 1948. Bukarest, Fac. de Pharmacie, Labor. f. pharmazeut. organ. Chem.) L. LORENZ. 4880

István Molnár und Albert Molnár, *Beiträge zur Bestimmung der Alkaloide des Mutterkorns*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1945. II. 144.) Bei der photometr. Alkaloidbest. in Mutterkorn stört in dem verwendeten Ae. nur ein H_2O_2 -Geh., während andere Verunreinigungen die Ergebnisse nicht beeinflussen. Die von anderer Seite verlangte Narkosequalität des Ae. ist nicht erforderlich. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 157 bis 161. 1/12. 1948. Budapest, Univ., Pharmakol. Inst.) R. K. MÜLLER. 4880

Eugène V. Rouir, *Die industrielle Überwachung der Vitamine*. Übersicht über die z. Zt. gebräuchlichen physiko-chem. Methoden zur Best. der Vitamine A, D, E, B_1 , B_2 , C, Nicotinsäure u. des Adermins in Vitaminpräparaten. — 49 Literaturangaben. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 47—53. April 1948. Gembloux, Stat. de Zootechnic.) LOCH. 4880

Victor Pedersen, *Die jodometrische Bestimmung von Penicillin*. Der Jodverbrauch bei der jodometr. Best. des Penicillins (I) variiert bei der Oxydationszeit mit dem pH (1,52, 2,43, 4,95 u. 6,01). Hält man sich an nachstehende Vorschrift, so werden entsprechend der Theorie 8,00 Äquivalente J pro Mol I-Salz verbraucht. — 5,00 ml Lsg. I (entsprechend 2,5 mg Na-I) werden 20 Min. bei 20° mit 1,00 ml InNaOH hydrolysiert. Dann werden 5,0 ml Phosphatpuffer (1,25 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3,00$ g $\text{NaH}_2\text{PO}_4/100$ ml), 1,00 ml InHCl u. 10,00 ml 0,01N J-Lsg. hinzugefügt. Nach 20 Min. wird der Überschuß von J mit 0,01N Na-Thiosulfat zurücktitriert. Daneben wird folgende Blindbest. ausgeführt: 5,00 ml I-Lsg. mit 5,00 ml Phosphatpuffer u. 10,00 ml 0,01N J. Der Überschuß von J wird bereits nach 5 Min. zurücktitriert. 1 ml 0,01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0,44559 mg Na-(Benzyl-) I. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 625—39. 6/11. 1948.) KANITZ. 4880

C. V. St. John, *Spektrophotometrische Bestimmung von Procain in Procainpenicillin G*. Ca. 50 mg Procainpenicillin G werden eingewogen u. zu 100 cm^3 gelöst u. 5 cm^3 auf 250 cm^3 verdünnt. Dann wird die Absorption bei 290 μ bestimmt. Die Meth. gibt gute

Resultate (mittlere Abweichung $\pm 0,5$), die mit den nach der CHCl_3 -Extraktionsmeth. erhaltenen übereinstimmen. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37, 343—44. Indianapolis, Eli Lilly & Co. Sept. 1948.)

K. MATER. 4880

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (*N*-Propionyl- α -*n*-propylamino)-*n*-buttersäure-dimethylamid. Man setzt α -(*n*-Propylamino)-*n*-buttersäureamid mit Propionylchlorid in Chlf. bei 0° um, kocht das entstandene (*N*-Propionyl- α -*n*-propylamino)-*n*-buttersäureamid mit NaNH_2 in Xylol, erhitzt mit $\text{K}(\text{CH}_3\text{SO}_4)$ im Autoklaven auf 180—190° u. behandelt nochmals mit NaNH_2 u. $\text{K}(\text{CH}_3\text{SO}_4)$. Farblose Fl., $\text{Kp.}_{0,2}$ 119—120°. Leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — *Therapeuticum*. (Schwz. P. 253 183 vom 18/12. 1942, ausg. 1/11. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 244 952.**) LANGER. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-[4'-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methyl-3-äthylaminopentan. Man red. ein Gemisch aus 20 (Teilen) 1-[4'-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyl]-2-methylpentanon-(3) u. 2,3,3 Äthylaminlösung (41%ig. in W.) in 150 94%ig. A. bei 50—60° mit 7 Al-Amalgam oder mit H_2 u. Pt-Oxyd. $\text{Kp.}_{0,1}$ 163°. — *Therapeuticum*. (Schwz. P. 253 185 vom 8/5. 1945, ausg. 1/11. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 245 838.**) LANGER. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *p*-Aminobenzolsulfonyllaurylguanidin, F. 96—97°, wird dargestellt durch Behandlung eines Benzolsulfonyllaurylguanidins, das in *p*-Stellung einen durch Hydrolyse in die NH_2 -Gruppe überführbaren Substituenten aufweist, z. B. die CH_3CONH -Gruppe, mit hydrolysierenden Mitteln. F. 96—97°. — *Therapeut. Verwendung*. (Schwz. P. 252 959 vom 12/12. 1941, ausg. 16/10. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 244 469.**) BRÖSAMLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1'-Methylpiperido-[2',3',4':9,14,13]-3-oxo-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydrophenanthren. Man setzt 5,6,7,8-Tetrahydroisochinolinhalogenmethylat mit einem *p*-Methoxybenzylmagnesiumumhalogenid um, red. das entstandene 1-(*p*-Methoxybenzyl)-2-methyl-1,2,5,6,7,8-hexahydroisochinolin mit H_2 in Ggw. von Katalysatoren u. erhitzt das Reduktionsprod. mit H_3PO_4 . — F. 251—253°, schwer lösl. in W., ziemlich leicht in A. u. Ac., leichter in CHCl_3 u. Anisol; lösl. in starken Alkalien. Das durch Acetylierung erhaltliche Prod. schm. als Hydrobromid mit $\frac{1}{2}$ H_2O bei 210—212°. — *Analget. Eigenschaften*. (Schwz. P. 252 755 vom 2/10. 1946, ausg. 16/10. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-Methyl-2,6-di-(*p*-methoxyphenäthyl)-piperidin. Man kondensiert 2,6-Dimethylpyridin mit der doppelten Menge *p*-Methoxybenzaldehyd, hydriert das Kondensationsprod. katalyt. u. methyliert das gebildete 2,6-Di-(*p*-methoxyphenäthyl)-piperidin am Stickstoff. *Hydrochlorid*, F. 176 bis 178°, farblose Kristalle; *Äthansulfonat* F. 118°. — *Arzneimittel*. (Schwz. P. 252 958 vom 14/4. 1944, ausg. 16/10. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 242 946.**) BRÖSAMLE. 4807

Cilag Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, *Neue Abkömmlinge einer Carbonsäure*. Läßt man Nicotinsäure (I) bzw. ihr Chlorid auf α,β -Diphenyläthylamin einwirken, so erhält man *Nicotinyl- α,β -diphenyläthylamid*, farblose Drusen, F. 159°. Die Kristalle lösen sich leicht in 5nHCl, mäßig in CH_3OH , Aceton, Ae. u. Bzl., wenig in A., gar nicht in W. u. in Alkalien. — Aus I u. Aminodiphenylmethan erhält man *Nicotinylaminodiphenylmethan*, farblose Nadeln, F. 175—180°, leicht lösl. in CHCl_3 , Aceton u. Methanol, mäßig lösl. in A., wenig in Bzl. u. Ae., unlösl. in W. — *Krampflösende Wrkg., Therapeutica*. (Schwz. PP. 251 299 u. 251 300 vom 15/9. 1945, ausg. 16/7. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 240 070.**) BRÖSAMLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Nicotinsäure- β -picolylester* (I). Man erhitzt *Pyridyl-3-carbinol* mit *Nicotinsäureanhydrid* unter N_2 -Atmosphäre auf 150°, versetzt mit K_2CO_3 -Lsg. u. extrahiert I mit Chloroform. $\text{Kp.}_{0,05}$ 134°, F. 47°. Leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln, schwer lösl. in Ligroin u. Petroläther. *Blutdrucksenkende Wrkg. bei Reizlosigkeit u. guter Verträglichkeit*. (Schwz. P. 251 025 vom 4/6. 1946, ausg. 16/7. 1948.) LANGER. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, 4-[*p*-Chloranilino]-2-[γ -di-*n*-butylaminopropylamino]-6-methylpyrimidin (I). Man erhitzt 2-Chlor-4-[*p*-chloranilino]-6-methylpyrimidin mit γ -Di-*n*-butylaminopropylamin auf 125—135°. — I-*Dihydrochlorid* F. 171—173°. — I-*Dipikrat* F. 220—222°. *Antimalariamittel*. Die Salze mit Mineralsäuren u. niederen organ. Säuren sind farblos u. wasserlösl., Salze mit Säuren von höherem Mol.-Gew., wie Methylen-bis-salicylsäure u. Methylen-bis-2,3-oxynaphthoesäure sind wenig lösl. in Wasser. (Schwz. P. 251 775 vom 1/12. 1945, ausg. 1/9. 1948. E. Priore. 11/6., 2/11. u. 9/11. 1943, 10/1., 11/4. u. 9/6. 1944.) LANGER. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Benzolsulfonamidderivaten*. 2-(*p*-Aminobenzolsulfonamido)-4-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin, F. 228° (Essigsäure), erhält man durch Red. der entsprechenden *p*-Nitrobenzolsulfonamidoverb., z. B. mit SnCl_2

(Hydrat) u. konz. HCl. Analog werden dargestellt: 1-(p-Aminobenzolsulfonamido)-phthalazin, F. 241°; das entsprechende 4-Methylphthalazin, F. 261°; 3-(p-Aminobenzolsulfonamido)-pyridazin, F. 207°; das entsprechende 6-Methylpyridazin, F. 190—191°; 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-6-methylpyrazin, F. 258—260°; das entsprechende 5,6-Dimethylpyrazin, F. 259°; das entsprechende 3,6-Dimethylpyrazin, F. 224°; 3-(p-Aminobenzolsulfonamido)-pyrazol, F. 225°. — Die Red. kann auch mit H₂ (Ni-Katalysator) oder Fe u. HCl durchgeführt werden. (Schwz. PP. 249 997 u. 250 000—250 007 vom 23/5. 1941, ausg. 18/5. 1948. D. Prior. 23/5. 1939. **Zusätze zu S. hwz. P. 244 347.**) BRÖSAMLE. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-chinoxalin (I). Man erwärmt 2-Amino-3-methylchinoxalin in Pyridin mit p-Nitrobenzolsulfochlorid auf dem Wasserbad u. red. das entstandene 2-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-chinoxalin (Kristalle aus A., F. 216—218°, Zers.) mit Fe-Pulver in sd. wss.-alkoh. HCl. I krist. aus A., F. 244—245° (Schwz. P. 249 998 vom 23/5. 1941, ausg. 18/5. 1948. D. Prior. 23/5. 1939. **Zusatz zu Schwz. P. 244 345.**) LANGER. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-3-methylchinoxalin (I). Man erwärmt 2-Amino-3-methylchinoxalin mit p-Nitrobenzolsulfochlorid in Pyridin auf dem Wasserbad u. red. das entstandene 2-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-3-methylchinoxalin (Kristalle, F. 205—206°, Zers.) mit Fe-Pulver u. sd., wss.-alkoh. HCl. I krist. aus A., F. 204—205° (Zers.). (Schwz. P. 249 999 vom 23/5. 1941, ausg. 18/5. 1948. D. Prior. 23/5. 1939. **Zusatz zu Schwz. P. 244 345.**) LANGER. 4807

General Foods Corp., New York, N. Y., V. St. A., Gewinnung von Theobromin aus einer wäßrigen Lösung methylierter Xanthinderivate, in der bes. auch Coffein (I) enthalten ist. Man trennt einen Teil des Theobromins durch Kristallisation aus der wss. Lsg. ab, adsorbiert den Rest aus einer Lsg. vom p_H-Wert 8,5 an Fuller-Erde (II) u. löst es von dieser durch eine wss. Lsg. mit dem p_H-Wert 10,5. Das gleichfalls von II adsorbierte I kann anschließend durch ein nichtchloriertes organ. Lösungsm. hoher Polarität, z. B. ein Gemisch von Methanol-Aceton (1 : 1), desorbiert u. aus dieser Lsg. gewonnen werden. (Schwz. P. 248 478 vom 24/4. 1945, ausg. 16/4. 1948. A. Prior. 7/5. 1943.) BRÖSAMLE. 4807

Cilag Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, Pyridin-3-carbonsäure-4'-(β-äthyl)-morpholinester, ein wertvolles *Therapeuticum*, farblose Fl., K_{p,17} 192—194°, gut lösl. in W. Methanol u. A., wird erhalten durch Umsetzen von Nicotinsäure (I) mit 4-(β-Oxyäthyl)-morpholin. Man kann auch ein Alkalisalz von I auf 4-(β-Halogenäthyl)-morpholin einwirken lassen. (Schwz. PP. 248 343 u. 248 344 vom 15/9. 1948, ausg. 2/2. 1948.) BRÖSAMLE. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Phenothiazinderivate. Aminoderivv. von Phenothiazin (I) von der allg. Formel R(CR₂R₂)_nNR₃R₄ werden durch Behandlung von I mit einem Dialkylaminoalkylhalogenid in einem organ. Lösungsm. in Ggw. eines säurebindenden Mittels wie NaNH₂ bei erhöhter Temp. erhalten. Hierbei bedeutet R den I-Kern, R₁ u. R₂ H-Atome oder Alkylgruppen, u. R₃ u. R₄ Alkylgruppen, u. n ist größer als 1; ferner können die Benzolkerne durch Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein. Man kocht z. B. 60 (Teile) I, 240 Xylol u. 14 85%ig. NaNH₂ am Rückflußkühler, tropft im Verlauf von 1½ Std. 40 (C₂H₅)₂NCH₂CH₂Cl zu, kocht noch 1 Std., gießt das Reaktionsgemisch in kaltes, mit HCl angesäuertes W., trennt die Xylolschicht ab, neutralisiert die wss. Schicht, extrahiert sie mit Ae., u. erhält nach Abdampfen des letzteren 63 des 10-(C₂H₅)₂NHCH₂CH₂-Deriv. von I, K_{p,1} 200—205°, HCl-Salz, F. 174—175°. In der gleichen Weise werden hergestellt: 10-(C₂H₅)₂N(CH₃)₂-I, K_{p,1,5} 213—215°; 10-(CH₃)₂NCH₂CH₂-I, K_{p,1} 183—187° (HCl-Salz-F. 201—201,5°); 10-(CH₃)₂N(CH₃)₂-I, K_{p,3} 208 bis 210°, HCl-Salz-F. 181°; 10-(CH₃)₂NCHCH₃CH₂-I, K_{p,3} 190—192°, HCl-Salz-F. 204°; 10-(2-Dimethylaminoäthyl)-2-methoxy-I, K_{p,3} 220—223°, HCl-Salz-F. 182°; 10-(2-Dimethylamino-2-methyläthyl)-2-methoxy-I, K_{p,3} 218—222°; 10-(CH₃)₂NCH₂CCH₃CH₂, K_{p,3} 196—199°. Die Verbb. besitzen Antihistamin- u. Antidispnoewirkung. (E. P. 608 208, ausg. 10/9. 1948.) KALIX. 4807

Glidden Co., Cleveland, Ohio, übert. von: Percy L. Julian, Maywood, Arthur Magnani, Wilmette, John W. Cole und Harold E. Conde, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von Progesteron (I). Man behandelt (3-Oxy-Δ⁵-ter-norcholenyl)-diphenylcarbinol (II) mit Br u. ozonisiert das erhaltene Bromierungsprodukt. Dann wandelt man die 3-Oxy-Gruppe in eine Ketogruppe um u. dehalogeniert mit CrCl₂, VCl₂ oder TiCl₄. Man erhält ohne Isolierung der Zwischenprodd. krist. I. — Aus 30 (g) II u. 8,4 Br in CH₃·COOH bei 96 bis 100° F. u. 30 Min. Ozoneinwrkg. sowie anschließender Oxydation mit einem Gemisch aus 10 CrO₃, 1 cem H₂SO₄, 15 W. u. 80 cem CH₃·COOH bei 70—80° F. Verdünnen mit 500 cem CH₃·COOH u. darauf Zusatz von 300 cem einer 1 molaren Lsg. von CrCl₂ unter CO₂ wird ein Reaktionsgemisch erhalten, das beim Aufarbeiten 7,5 I liefert. Aus Aceton farblose Prismen, F. 127—129°. (A. P. 2 433 848 vom 10/2. 1944, ausg. 6/1. 1948.)

DÖRKEN. 4809

A/S Ferrosan, Kopenhagen, Dänemark (Erfinder: E. Marcusson), *Gewinnung von vitaminkhaltigen Ölen aus tierischen Geweben*. Man versetzt die tier. Gewebe, z. B. Tunfischleber, mit Öl u. emulgiert das Ganze in einer Kolloidmühle bis zur Bldg. einer stabilen Emulsion. Man kann auch mit einer Ölemulsion vermahlen. Die erhaltene Emulsion wird bis zum Koagulieren der Eiweißstoffe erhitzt, u. dann werden die Öle durch Zentrifugieren abgetrennt. Zum Emulgieren können auch Emulgiermittel zugesetzt werden. Die Eiweißkoagulation wird vorteilhaft bei einem pH -Wert von ca. 8 durchgeführt. — Z. B. werden 250 kg zerkleinerte Tunfischleber mit Zusatz von NaCl zum Haltbarmachen u. mit einem Ölgeh. von ca. 7,8% mit 25 kg Erdnußöl 2 Std. in einer Kolloidmühle gemahlen, bei 200 at homogenisiert, dann mit 725 Liter W. versetzt u. auf 50° erhitzt, der pH -Wert mit Soda auf 8 eingestellt, dann wird auf 80° zur Koagulation des Eiweißes erhitzt u. schließlich zentrifugiert. Die Ausbeuten an Vitaminöl sind ca. 25–75% höher als bei bekannten Extraktionsverfahren. (Schwed. P. 122 974 vom 11/11. 1943, ausg. 12/10. 1948. Dän. Prior. 19/5. 1943.)

JÜRGEN SCHMIDT. 4809

Dr. A. Wander Akt.-Ges., Bern, Schweiz, *Hydrierungsprodukt von Vitamin D₂*. Man läßt auf Vitamin D₂ Na u. einen zweiwertigen A. in Ggw. eines über 100° sd. Lösungsm. einwirken. Als A. verwendet man Äthylenglykol oder Glycerin, als Lösungsm. einen über 100° sd. KW-stoff oder Äther. — Beispiel. (Schwz. P. 246 835 vom 1/3. 1946, ausg. 3/1. 1948.)

LANG. 4809

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, α -(*p*-Anisyl)- α -(*p*-phenethyl)- β -phenylbromäthylen (I), aus A. F. 78°, erhält man durch Bromieren (2–5%ig. Br-Überschuß) von α -(*p*-Anisyl)- α -(*p*-phenethyl)- β -phenyläthylen (Kp.₁₅ 240–250°; erhalten aus α -(*p*-Anisyl)- α -(*p*-phenethyl)- β -phenyläthanol durch Erhitzen mit Acetylchlorid) in Ggw. eines Lösungsm. (CCl₄, Eisessig, Nitrobenzol, Chlorbenzol). I ist oral *östrogen* wirksamer als bei der Injektion. (Schwz. P. 248 964 vom 6/11. 1944, ausg. 1/3. 1948.)

KRAUSS. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Oxyhydrophenanthren-derivate* erhält man durch Behandlung von 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy- bzw. -acetoxy- bzw. -propionoxy- bzw. -benzoyloxy- bzw. -oxy-1.2.3.4-tetra- bzw. 9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure mit hydrierenden Mitteln (z. B. Ni-Katalysator + Alkalilauge), wobei der Äthylidenrest in den Äthylrest übergeführt wird. — 1-Äthyl-2-methyl-7-acetoxy-bzw.-7-propionoxy- bzw. -benzoyloxy- bzw. -oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure, erste F. 178–180°, letzte F. 204°. Bei der freien Oxytetrahydro- u. bei der Methoxyhexahydroverb. entstehen therapeut. unwirksame *Diastereoisomere* mit F. 238–240° bzw. 171–173°. — 1-Propyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure, F. 207–208°. — 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure, F. 168–170°. Die Prodd. sind sowohl oral wie parenteral *östrogen* wirksam. (Schwz. PP. 250 805, 250 806, 250 807, 250 808, 250 809 u. 250 810 sämtlich vom 10/1. 1944, ausg. 16/7. 1948. **Zusätze zu Schweiz. P. 242 609.**)

KRAUSS. 4809

Schieffelin & Co., New York, N. Y., V. St. A., 2,4-Di(*p*-oxyphenyl)-3-äthylhexan (I) erhält man durch Kondensation von Anisaldehyd (II) mit *p*-Methoxybutyrophenon (III) zum 4,4'-Dimethoxy- α -äthylchalkon (IV). Die aus IV mit C₂H₅ · Mg · Br (oder J) in der Kälte erhaltene Verb. wird mit W. zerlegt, das feste der beiden gebildeten Racemate des 1,3-Di-(*p*-methoxyphenyl)-2-äthylpentanon-(1) (V) wie oben grignardiert, durch Zers. u. Wasserabspaltung in 2,4-Di-(*p*-methoxyphenyl)-3-äthylhexan (VI) u. dieses durch Hydrierung (in Ggw. von Ni oder Pt-Oxyd) in 2,4-Di-(*p*-methoxyphenyl)-3-äthylhexan (VII) übergeführt, aus dem man durch Verseifung mit Alkalihydroxyd oder HJ das bei 160–165° schm. Racemat von I erhält. — In eine Mischung aus 100 g III u. 74 g II leitet man bei 15–20° trockenen HCl bis zur Gewichtszunahme von 20 g ein, läßt über Nacht stehen, erhitzt zur Entfernung von W. u. HCl auf 130–160° u. erhält bei 190 bis 200°/1 mm IV als hellgelbes Öl. 178 g (0,6 Mol) IV in 500 ccm trockenem Ae. werden unter Rühren langsam zu einer unter –7° gehaltenen Lsg. von 140 g (1,8 Mol.) C₂H₅ · Mg · Br in 1200 Ae. gegeben, 3 Std. bei Raumtemp. gerührt, in 3 Liter Eis.-W., welches 150 ccm Konz. H₂SO₄ enthält, gegossen, ausgeäthert u. der Rückstand des Ätherextrakts bei 1 mm destilliert. Aus der Lsg. des Destillats in 800 ccm warmem A. scheidet sich beim Stehen in der Kälte das feste Racemat (A) von V aus. Ausbeute: 72 g; F. 82° aus A. [öliges Racemat (B) aus der Mutterlauge]. — 55 g (A) in 300 ccm Ae. werden zu einer Lsg. von 55 g CH₃ · Mg · J in 350 ccm Ae. gegeben, 5 Std. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, in 2 Liter Eiswasser gegossen, das 200 ccm konz. H₂SO₄ enthält, ausgeäthert u. nach Entfernung des Ae. der Rückstand auf 150° erhitzt, wobei W. entweicht. Bei 180 bis 182°/1 mm erhält man 50 g VI als farbloses Öl. — 25 g VI in 140 ccm Eisessig werden in Ggw. von 0,2 g Pt-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol. Äquivalent H₂ hydriert, abfiltriert, mit W. verd., mit NaOH neutralisiert, mit Ae. extrahiert u. VII als farbloses

Öl erhalten, von dem 7 g mit 14 g KOH u. 25 ccm 95%ig. A. 18 Std. im Schüttelauto-
klaven auf 200° erhitzt werden. Die dicke, klare Fl. wird mit W. verd., über Aktivkohle
filtriert, angesäuert, der Nd. in Ae. aufgenommen, der Rückstand aus dem Ätherextrakt
im Hochvakuum sublimiert u. durch fraktionierte Kristallisation aus Bzl. das I-Racemat
erhalten. Das farblose kristalline Prod. ist unlösl. in W., lösl. in polaren organ. Lösungs-
mitteln, z. B. A., Ae. u. dgl. — *Östrogen wirkendes Arzneimittel.* (Schwz. P. 253 355 vom
2/2. 1946, ausg. 16/11. 1948.) MÜLLER-MEININGEN. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Trennung stereoisomerer Hydrophenanthren-2-carbon-
säuren*, die in 1- u. 2-Stellung einen KW-stoffrest u. in 7-Stellung eine phenol. OH-Gruppe
enthalten. Die Säuren werden in ihre Salze, zweckmäßig Alkalisalze, übergeführt u. dann
aus der Lsg. durch Behandlung mit das p_{H} herabsetzenden Mitteln (CO_2 , organ. oder an-
organ. Säuren u. bzw. oder deren Salze) getrennt ausgefällt. Beispiel: Equilenin wird in
3 Portionen zu 2 (g) mit je einer Mischung von 100 KOH u. 14 ccm W. auf 270—280°
erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Lösen in W. mit HCl angesäuert u. in Ae. auf-
genommen, der mit verd. Sodalsg. extrahiert wird. Die wss. Lsg. wird mit HCl angesäuert.
Durch eine Lsg. des erhaltenen Säuregemisches in 10 ccm gesätt. Sodalsg. u. 300 ccm W.
leitet man einige Std. CO_2 , filtriert den Nd. ab u. säuert das Filtrat an. Der Nd. wird
in 3 ccm gesätt. Sodalsg. u. 100 ccm W. gelöst u. nochmals mit CO_2 behandelt, wobei
nach kurzer Zeit die freie Oxysäure mit F. 240—250° ausfällt, die in den Methyläther-
methylester, F. 99°, übergeführt wird, der bei der Verseifung u. Ätherspaltung die *Iso-
bisdehydrodoisynsäure*, F. 254—256°, $[\alpha]_D^{21} + 33^\circ$ (A.), liefert. Das Filtrat wird an-
gesäuert, wobei die Säure mit F. 130—140° ausfällt, die zur Reinigung in das *1-Äthyl-
2-carbomethoxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*, F. 103—104°, über-
geführt wird, aus dem man durch Erhitzen mit 4-Pyridinhydrochlorid auf 160—180° in
quantitativer Ausbeute die *1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbon-
säure* (n. *Bis-dehydrodoisynsäure*), F. 161—162°, $[\alpha]_D^{21} - 117^\circ$ (A.), ergibt. Oraler
Schwellenwert an der Ratte 0,05 γ , *wirksamste östrogene Verbindung*. In weiteren Bei-
spielen werden getrennt: Gemische von synthet. Bisdehydrodoisynsäuren u. racem. Ge-
mische von 1.2-Diäthyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuren. (Schwz. P.
249 371 vom 6/7. 1945, ausg. 1/5. 1948.) KRAUSS. 4809

G. Analyse. Laboratorium.

I. M. Korenman und A. P. Posstokin, *Neue Konstruktionen von Capillar-Mikro-
büretten*. Beschreibung dünnwandiger, galgenförmig gebogener Mikrobüretten mit bes.
Hg-Abschluß. Für Arbeiten mit oxydierenden Lsgg. ($K_2Cr_2O_7$, J_2 , KJO_3 , $KMnO_4$) u.
Thiosulfat wird der bes. Abschluß ohne Hg verwendet, wobei der Abschluß als pneumat.
Mikroregulator wirkt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1391—92. Nov. 1948.
Gorki, Univ., Chem. Inst.) HOCHSTEIN. 5014

B. D. Katznelsson und W. W. Pomeranzew, *Kompensationspyrometer mit beweglichem
Thermoelement*. Erörterung des Prinzips u. Beschreibung (mit Skizze) eines Kompen-
sationspyrometers, das für genaue Messungen der Temp. von Gasen in Feuerungen, Öfen
u. ähnlichen Aggregaten geeignet ist. (Котлотурбостроение [Kessel- u. Turbinenbau] 1948.
Nr. 1. 29—32. Jan./Febr.) KLEVER. 5016

G. A. Kritski, *Dialysator für die Schnellialyse*. In der näher beschriebenen App.
für die Dialyse von großen u. kleinen Mengen Extrakt werden die Dialysierrohre aus
Cellophan so mit Extrakt angefüllt, daß in jedem Rohr eine Luftblase zurückbleibt, die
bei der langsamen Schwingungsbewegung der Rohre mittels eines Motors zwischen den
beiden Rohrenden hin u. her pendelt u. damit das Dialysat ständig durchmischet. Dadurch
wird die Dialysezeit von 48 Std. auf 2—5 Std. herabgesetzt u. die Veränderung der En-
zyme u. Eiweiße durch Nebenprozesse während der Dialyse vermieden. Mittels einer
Spezialvorr. wird der Wasserspiegel im Dialysator reguliert. Der Dialysator hat sich bei
der Gewinnung von Muskelphosphorylase bewährt. (Биохимия [Biochimia] 13. 453—55.
Sept./Okt. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der
UdSSR.) LEBTAG. 5030

J. W. Airan, *Eine Kugelhöhre als Pyknometer*. Pyknometer, das in der Hauptsache
aus 2 Kugeln besteht, die durch eine sehr kurze u. sehr enge Capillare verbunden sind.
Das Pyknometer eignet sich bes. zur Messung der Dichten von flüchtigen u. stark vis-
cosen Flüssigkeiten. (Current Sci. 17. 22. Jan. 1948. Kolhapur, Rajaram College.)

GOTTFRIED. 5042

J. W. C. Crawford, *Regulierung der Temperatur an Refraktometern*. Regulierung der
Temp. der äußeren Wasserkühlung am Thermostaten bei Refraktometern vom Typ ABBE
oder PULFRICH. Der Thermostat, in den das Pyknometer bei der Messung eingesetzt

wird, ist auf genau die gewünschte Temp. eingestellt, das äußere Kühlgefäß aber verliert beim Umlauf Wärme. Vf. beschreibt eine Vorr., mit der dem Kühlgefäß zwischen Pumpe u. Gefäß Wärme zugeführt wird. Die Wärmezuführung geschieht mit einem elektr. erhitzten Widerstandsdraht. Die Regulierung der Stromzuführung geschieht mit einem 10 Ohm 20 Watt-Drahtreostaten vom Radiotyp. Die Einrichtung ist auf Temp. von 20—25° u. eine Zirkulation von 200 cem W./Min. eingestellt. (Chem. and Ind. 1948. 460—61. 17/7. 1948. I. C. I., Ltd., Plastics Div., Res. Dep.) FRIEDEMANN. 5063

—, *Colorimeter und Farbenstandards*. VIII. Kapitel der laufenden Veröffentlichungen über Photometrie u. Farbmessung. Die einzelnen Abschnitte werden angeben. (J. opt. Soc. America 35. 1—25. 1945; ref. nach Optik 3. 168. 1948.) GOTTFRIED. 5065

Richard L. Durst und John B. Lewis, *Ein Colorimeterrohraufsatz für das Fluorometer nach Pfaltz und Bauer, Modell B*. Zur Abschirmung von störendem, diffusum Licht bei dem Reagensglascolorimeter wird ein Stück Messingrohr von Reagensglasweite mit zwei Messingblechen versehen u. auf den Küvettenhalter aufgesetzt. (Analytic. Chem. 20. 782 bis 783. Aug. 1948. Philadelphia.) HENTSCHEL. 5065

A. Graham Foster, *Die neuzeitliche Praxis der Maßanalyse*. Starke Säuren sind nicht in fester, krist. Form erhältlich, was die Herst. von Normalgg. erschwert. Brauchbar ist das saure *K-Phthalat*, das nicht hygroskop., ziemlich lösl. u. bei 120° trockenbar ist. Stärker sauer ist *K-Bijodat*, $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$, gleichfalls nicht hygroskopisch. Konstant sd. HCl, mit AgNO_3 einzustellen, ist weniger zu empfehlen. Nach RASCHIG (1907) kann man eine Normalgg. herstellen, indem man HCl in ein gewogenes Quantum W. einleitet u. die Gewichtszunahme kontrolliert. Na_2CO_3 , als Ursubstanz für alkal. Normalgg. soll man stets bei 270—300° vortrocknen. Borax verliert, über konz. NaBr-Lsg. aufbewahrt, kein W.; man titriert mit Methylrot. Nach SÖRENSEN verwandelt man Na-Oxalat durch Glühen in Carbonat, das sich als Standard eignet. HgO gibt mit KJ eine Umsetzung: $\text{HgO} + 4 \text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{HgJ}_4] + 2 \text{KOH}$; der Endpunkt ist mit jedem Indicator für pH 4—8 feststellbar. Sehr gut läßt sich Säure mit KJ u. KJO_3 einstellen; das freierwende J wird mit Thiosulfat titriert. NÄEGELI (Kolloidchem. Beih. 1925. 305) hat hochmole. organ. Säuren u. Basen, die bei einem bestimmten pH koagulieren, geprüft, wie z. B. *Isonitrosoacetyl-p-aminoazobenzol*, das bei pH 10,7—11,0 ausflockt. As_2O_3 gilt als beste Standardsubstanz bei oxydimetr. Maßanalysen, so z. B. zum Einstellen von KMnO_4 nach FOWLER u. BRIGHT (J. Res. nat. Bur. Standards 15. [1935.] 493). An Stelle des veränderlichen KMnO_4 wird vielfach $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder Cerisulfat verwendet. K-Ferrieyanid als Indicator ist ganz von *Diphenylaminsulfosäure* verdrängt worden. *Cerisulfat* ist schwer rein zu erhalten, aber vielseitig, so zur Titration von Fe^{++} , brauchbar; es erfordert die Anwendung der sog. „*Redox*“-Indicatoren. *Diphenylaminsulfosäure* oder *N-Phenylanthranilsäure* sind auch als Indicatoren bei der Best. von V mittels FeSO_4 wertvoll. KBr u. KBrO_3 werden mit Nutzen bei der Best. von Mg u. Al mit „*Oxvin*“ (8-Oxychinolin) benutzt. Bei den Bromattitrationen ist in Ggw. von HCl auf die Möglichkeit der Entstehung von Cl_2 zu achten! Als Ersatz für das instabile Hypochlorit kann mit Nutzen *Chloramin T* (Na-N-Chlor-p-toluolsulfonamid) bei der Best. von Nitrit verwendet werden. KJO_3 leistet große Dienste bei Titration reduzierender Prodd.; so kann Cu als CuCNS bestimmt werden, As, Sb, Sn gehen alle in die höhere Oxydationsstufe über. TiCl_3 red. Fe^{++} , Nitroverbb. usw. es muß sorgfältig vor Luftoxydation geschützt werden. Ein energ. Reduktionsmittel ist auch amalgamiertes Zn, z. B. in Form von „*Jones reductor*“. *Adsorptionsindicatoren* werden von Nd. adsorbiert u. wechseln beim Umkehrpunkt die Farbe; man benutzt sie bei der Titration von Haliden u. Thiocyanaten mit Ag. Hierher gehört z. B. *Diphenylaminblau* (grün in violett), *Tartrazin*, *Phenosafranin* u. a. Nach KOLTHOFF u. STENGER wird Ca mit K-Palmitat titriert, Ba mit Na_3PO_4 . Mittels eines roten Adsorptionsindicators, *Narhodizonat*, kann Ba direkt mit Sulfat titriert werden, während Sulfat mit Ba mit Hilfe von *Tetrahydroxychinon* titriert wird. Sehr genau ist die potentiometr. Meth. zur Best. von Nitraten nach TREADWELL u. VONTOBEL (Helv. chim. Acta 20. [1937.] 573); es wird mit FeSO_4 in 30%ig. H_2SO_4 unter Benutzung von Pt u. PbO_2 -Elektroden titriert. (Chem. Products chem. News 11. 92—94. 100. 132—34. Aug. 1948. London, Univ., Royal Holloway Coll.) FRIEDEMANN. 5066

V. Brahmajirao, *Eine Untersuchung neuer Redox-Indicatoren*. Vf. untersucht die Anwendbarkeit von *Xylocyanol FF* (I) u. *Rhodamin 6G* (II) als Redoxindicatoren. I erleidet bei der cerimetr. Fe-Best. eine irreversible Farbänderung durch einen leichten Cersulfatüberschuß u. versagt bei Verwendung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder NaVO_3 als Titriermittel. Ein geringer Zusatz einer 0,1%ig. wss. Lsg. von II als Indicator nach RAGHAVARAO liefert einen schärferen Endpunkt bei der cerimetr. Fe-Best. als Diphenylamin u. Diphenylbenzidin. Bei $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NaVO_3 u. JCl als Titriermittel ist II nicht geeignet. (J. Indian chem. Soc. 25. 493. Okt. 1948. Vizagapatam, Mrs. A. V. N. Coll., Chem. Dep.) MOISAR. 5068

L. J. Snyder, W. R. Barnes und J. V. Tokos, *Bestimmung von Blei in der Luft*. Die von den Vff. genauer beschriebene transportable Einrichtung ist bes. für die Best. geringer Mengen Pb (einige γ pro Kubikfuß) in Luft für gewerbehygien. Unterss. entwickelt worden. Sie ist zu diesem Zweck in zwei Kästen untergebracht, von denen der eine neben einer kleinen handbetriebenen Saugpumpe ein Filter mit akt. Kohle enthält, während im zweiten die erforderlichen Reagenzien sowie ein HELLIGE-Komparator untergebracht sind. Das Tetraäthylblei (I) wird in einer J_2 -KJ-Lsg. zerlegt u. gelangt von diesem Auswaschgefäß in ein Komparatorrohr, das eine Lsg. von KCN, Na_2SO_3 u. NH_4 -Citrat enthält, worauf mit einer Dithizonlsg. in Chlf. ausgeschüttelt wird. Die gefärbte Chloroformschicht wird mit der Standardfarbe auf einer Glasscheibe verglichen. Die Herst. der Pb-freien Reagenslsgg., der Einfl. der Temp. auf die Rk. zwischen J_2 u. I sowie die Ausführung der Messung werden genau beschrieben. Obwohl für den speziellen Zweck von I in Luft geschaffen, kann mit der Einrichtung auch die Best. von anorgan. Pb-Verbb. u. Pb-Metallstaub vorgenommen werden. (Analytic. Chem. 20. 772—76. Aug. 1948. Baton Rouge.) HENTSCHEL. 5088

O. G. Koppius, *Nachweis von Blei in der Luft mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohrs*. Es wird eine Anordnung beschrieben zum spektrochem. Nachw. von Pb in der Luft unter Verwendung eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs an Stelle einer photograph. Platte. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 20 Mikrogramm Pb in einem Kubikfuß Luft. (Analytic. Chem. 20. 1127. Nov. 1948. Irvington-on-Hudson, N. Y., Philips Laborr., Inc.)

GOTTFRIED. 5088

Henry Aughey, *Schneller, beweglicher Analysator für geringe Mengen Blei in der Luft*. Es wird ein leicht beweglicher App. zum spektrochem. Nachw. von Pb oder Pb-Verbb. in der Luft beschrieben. Die Empfindlichkeit ist besser als 1 Teil in 2000000 Teilen Luft. (Analytic. Chem. 20. 1127. Nov. 1948. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.)

GOTTFRIED. 5088

B. Souček, *Quantitative Kohlenoxydbestimmung in Luft*. Überprüfung der von GEON u. NOVERRAZ (C. 1943. I. 2116.) empfohlenen Vorschrift, bei welcher das in der Luft enthaltene CO durch *Bluthämoglobin* (I) unter Bldg. von Carboxyhämoglobin gebunden u. anschließend photometr. bestimmt wird. — Bei der Analyse von Gasgemischen (109 cem) kann mit verd. I-Lsgg. mit einem I-Geh. von 0,6—0,9% gearbeitet werden, u. zwar werden in Abwesenheit von O_2 3,5 cem I-Lsg. verwendet, sofern CO-Gehh. von 0,01—0,02% bestimmt werden sollen. Bis zu einem Geh. von 0,08% CO werden 9—10 cem I-Lsg. verwendet. In Ggw. von O_2 kann mit 3,5 cem I-Lsg. 0,01—0,3% CO ermittelt werden. Höhere CO-Gehh. im Gasgemisch ergeben ungenaue Werte. (Schweiz. med. Wschr. 73. 743—45. 31/7. 1948. Prag, Univ., Clinique de med. du travail.) H. P. FIEDLER. 5088

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Robert B. Fischer und Stanley H. Simonsen, *Metallorganische Niederschläge in der anorganischen Analyse. Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop*. Vff. untersuchten systemat. die Fällungsbedingungen für Ni-, Pd- u. Bi-Dimethylglyoxime, um für elektronenmikroskop. Unterss. geeignete Ndd. zu erhalten. Zahlreiche Mikroaufnahmen sind beigegeben. (Analytic. Chem. 20. 1107—09. Nov. 1948. Urbana, Ill., Univ.)

GOTTFRIED. 5100

J. H. van der Meulen, *Permanganometrische Untersuchungen*. 3. Mitt. *Die Bestimmung der Azide und der Stickstoffwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat*. (2. vgl. C. 1935. II. 3682.) Zu 5 cm³ einer „Mangan-Phosphat-Lsg.“, bestehend aus je 1 Mol/Liter H_2SO_4 , H_3PO_4 u. $MnSO_4$, fügt man 10 cm³ 5n H_2SO_4 u. 25 cem 0,1n $KMnO_4$ u. unter Umschütteln 20 cem (\sim 0,1n) NaN_3 -Lösung. Nachdem die Gasentw. nachgelassen hat, verschleibt man den Erlenmeyer, schüttelt kräftig um u. läßt dann unter gelegentlichem Umschütteln 5 Min. einwirken. Schließlich fügt man 5 cm³ n/2 KJ-Lsg. hinzu u. titriert das abgeschiedene J_2 mit 0,1n $Na_2S_2O_3$; 1 cm³ 0,1n $KnMO_4$ = 6,5 mg NaN_3 . Das Verf. stimmt mit der ebenfalls genauen jodometr. Best. mit Cerisulfat sehr gut überein. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 600—02. Sept./Okt. 1948. Arnhem.)

HENTSCHEL. G 243

D. Flint, *Eine Methode zur Bestimmung geringer Konzentrationen SO_3 in Gegenwart größerer Konzentrationen SO_2* . Es wird eine Laboratoriumsmeth. zur Best. geringer Mengen SO_3 neben größeren Mengen SO_2 , z. B. in Kessel-Heizgasen, beschrieben. Zur Absorption des SO_3 wird ein Gemisch aus 80% Isopropylalkohol u. 20% W. verwandt, wodurch die Oxydation des SO_2 weitestgehend vermieden wird. Nach dem Ansäuern der Absorptionsfl. treibt man gleichfalls absorbiertes SO_2 durch Hindurchleiten von sauerstofffreiem N_2 wieder aus u. absorbiert das SO_2 in H_2O_2 . Auftretende SO_3 -Nebel werden mit Hilfe von Glasfritten G4, die mit der Absorptionsfl. in Verbindung stehen, entfernt. Die endgültige Best. des Geh. an SO_3 u. SO_2 erfolgt gewichtsanalyt. als $BaSO_4$. (J. Soc.

chem. Ind. 67. 2—5. Jan. 1948. London, Grosvenor Garden, British Coal Utilisation Res. Assoc.) FRETZDORFF. G 253

József Bitskei und Magdolna Föhréncz, *Die Schwefelbestimmung an Natriumsulfid und -polysulfid mittels Titration*. Es wurde der Geh. an Sulfid- bzw. Sulfid- u. Gesamt-S von Na_2S bzw. $(\text{Na}_2\text{S})_n$ durch Titration mittels einer 0,1n- u. stark alkal. NaOCl -Lsg. bei 90—100° in Ggw. von Carninsäure als Indicator bestimmt. Ist Polysulfid vorhanden, so muß noch eine Titration mit saurer J-Lsg. vorgenommen werden. Bedeutet a die cm^3 -Zahl der 0,1n NaOCl -Lsg. u. b die der J-Lsg., so ist die Menge des Sulfidschwefels $4b \cdot 0,0004009$ g u. die des Polysulfid-S $(a - 4b) \cdot 0,0005345$ g. (Magyar Chem. Polyóirat 54. 36—42. Jan./Juni 1948. Budapest, Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem, Szervetlen és analitikai Kémiai Intézet.) STAHL. G 253

I. M. Korenman und S. I. Glasunowa, *Bestimmung sehr kleiner Mengen Blei*. Zur Pb-Best. wird die Messingeinwaage in ca. 50 mm^3 HNO_3 (1 : 1) gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand in 40—50 mm^3 1%ig. Essigsäure aufgenommen u. mit 25 bis 30 mm^3 2%ig. Na-Acetat u. 60—80 mm^3 0,01n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt. Nach 20 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad wird nach Erkalten zentrifugiert, in 20—30 mm^3 4n HCl gelöst, mit 10 mm^3 10%ig. KJ u. 10—20 mm^3 1%ig. Stärke versetzt u. mit 0,01n- oder 0,001n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Es wird nachgewiesen, daß 1,6—32% Pb in 2,5—100 mm^3 Lsg. mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1416—40. Dez. 1948. Gorki, Univ., Chem. Inst.) VOLLENBRUCK. G 328

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode, *Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums*. 16. Mitt. *Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Rheniummengen*. (Vgl. C. 1944. II. 52 u. 1096.) Die von oxydierenden Bestandteilen freie Re-Lsg. wird gegen Phenolphthalein eben alkal. gemacht u. tropfenweise mit HCl bis zum Verschwinden der Färbung neutralisiert. 25 ccm werden im Scheidetrichter mit 5 ccm 20%ig. HCl u. 1 ccm 10%ig. KCNS versetzt u. durchgemischt. Nach Mischen mit 5 ccm 2%ig. SnCl_2 wird nach 10 Min. mit 15 ccm Ae. u. anschließend mit 2mal 5 ccm Ae. ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte füllt man auf 25 ccm auf u. colometriert mit einem Stufenphotometer unter Verwendung eines Blaufilters. Vgl. mit Eichkurve. Die Absorptionsbande unter 480 μ wird gemessen. Der Geh. an Neutralsalzen muß in der Eichlsg. etwa derselbe sein wie in der Probe, da Erhöhung des Salzgeh. zu niedrige Werte ergibt. Neutrale Nitrate stören nicht, Fe muß auf jeden Fall abwesend sein, ebenso u. a. Cu, Se, Au, Mo, W. (Z. analyt. Chem. 128. 489—95. 1948.) ENSSLIN. G 352

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode, *Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums*. 17. Mitt. *Die Abtrennung und Bestimmung kleiner Rheniummengen in technischen Produkten*. (16. vgl. vorst. Ref.) Mit NaOH können alle die colorimetr. Best. des Re störenden Elemente mit Ausnahme des Mo abgetrennt werden. Kleine Mengen Mo können mit Xanthogenat u. Chlf. extrahiert werden. Bei der Fällung der Begleitelemente des Re mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bleiben nur noch geringe Mengen Mo in der Re-Lsg., welche durch Xanthogenat abgetrennt werden. Für die Abtrennung größerer Mengen Mo (mehr als 10 mg auf 1 g Einwaage) fällt man dieses mit 8-Oxychinolin aus der Lsg. der NaOH -Fällung. Der Überschuß an Oxychinolin wird durch Zn-Satz wieder gefällt u. im Filtrat das Re colorimetr. bestimmt. Die Fällung des Mo mit α -Benzoinoxim bietet keine Vorteile. (Z. analyt. Chem. 128. 495—507. 1948. Hannover, TH.) ENSSLIN. G 352

Jacob H. Jurmain und John Sterner, *Analyse von nichtrostendem Stahl mit einem direkt ablesbaren Spektrometer*. Es wird ein Spektrometer beschrieben zur Verwendung bei Schnellanalysen von Cr, Ni, Mn u. Si in nichtrostendem Stahl. Die Empfindlichkeit liegt innerhalb der Grenzen, die für industrielle Kontrolle benötigt werden. (Analytic Chem. 20. 1127. Nov. 1948. Cambridge, Mass., Baird Associates, Inc.) GOTTFRIED. G 354

G. Geuer, *Nephelometrische Schwefelbestimmungen in Eisen und Stahl*. (C. 1949. I. 917.) (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 275—78. Sept. 1948.) HENTSCHEL. G 354

—, *Die Bestimmung von Chrom in Eisen und Stahl*. Die Cr-Best. auf Grund der katalytischen Oxydation mit AgNO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurde von der *British Iron and Steel Association* auf ihre Anwendbarkeit auf die verschiedensten Cr-Stähle geprüft. Es wird eingehend ein Verf. beschrieben, das sich für die Cr-Best. von Stählen mit niedrigem u. hohem Cr-Geh. einschließlich der Mn-Stähle, Werkzeugstähle, Schnellarbeitsstähle u. der austenit. rostfreien u. zunderbeständigen Stähle, eignet. (Metallurgia [Manchester] 39. 41—45. Nov. 1948.) K. STEIN. G 354

—, *Die Bestimmung von Silicium und Mangan in Eisen und Stahl*. Von der *British Iron and Steel Research Association* werden Methoden zur Best. von Si u. Mn angegeben. Si wird aus einer salzsauren Lsg. nach Oxydation als unlös. SiO_2 ausgefällt, filtriert, gegläht u. als Gewichtsverlust nach Abrauchen mit HF bestimmt. Mn wird nach der ZnO-Meth. nach Oxydation mit AgNO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ durch Titration bestimmt. — Genaue Ausführungsangaben. (Metallurgia [Manchester] 38. 346—52. Okt. 1948.) K. STEIN. G 354

M. W. Babajew, *Korrektur bei der Kohlenstoffbestimmung in Ferrochrom*. Die C-Best. in Ferrochrom mittels der Verbrennungsmeth. im O_2 -Strom hat erwiesen, daß bei Durchführung nur einer Verbrennung der Einwaage der C des Ferrochroms nicht vollständig verbrennt. Es wird daher empfohlen, die Verbrennung einer Probe mindestens zweimal auszuführen. Verss. mit 1—4 Verbrennungen ergaben, daß bei der 2. u. 3. Verbrennung noch beachtliche C-Mengen nachträglich ermittelt wurden. Auch für Stahl u. Gußeisen wird die mehrfache Verbrennung empfohlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1480—86. Dez. 1948. Tscheljabinsk.) HOCHSTEIN. G 354

Grace van Dervoort, Beatrice Sertl Flether, Mary Hertzog Perry und Katherine Brooks Arsen, *Die Darstellung von o-Nitrososalicylsäure und ihre Verwendung zur Bestimmung des Nickels*. Zur Darst. von o-Nitrososalicylsäure (I) werden 500 ccm gesätt. Benzoesäurelösung mit 1 g $CuSO_4$, 4 g Hydroxylaminhydrochlorid u. 5 ccm Perhydrol versetzt, kräftig geschüttelt u. 24—48 Std. im Eisschrank stehen gelassen. 50 ccm des so erhaltenen tiefroten Reaktionsgemisches werden mit 126 ccm 2nHCl u. 30 ccm PAe. 2 Min. lang kräftig geschüttelt u. diese Extraktion wiederholt, bis das Reaktionsgemisch hellbersteinfarben wird. Die vereinigten grünen PAe.-Auszüge werden viermal mit W. gewaschen, sodann einmal mit 10 ccm u. zweimal mit je 5 ccm gesätt. $Ca(OH)_2$ -Lsg. geschüttelt. Hierbei geht I als wasserlösl. Ca-Salz in die wss. Phase. Zur Herst. der Reagenslsg. schüttelt man 20 ccm der Ca-Salzlsg. mit 2 ccm 2nHCl u. 4 ccm PAe. u. wiederholt die Extraktion noch zweimal mit je 2 ccm Petroläther. Die Lsg. ist grün gefärbt. Zur Reinheitsprüfung wird 1 ccm mit 5 ccm 1%ig. $CuSO_4$ -Lsg. ausgeschüttelt, wobei die PAe.-Schicht farblos werden soll. Dieses Reagens eignet sich zur colorimetr. Best. von Ni. Die nahezu neutralisierte (Tüpfeln mit Bromphenolblau) Ni-Lsg. wird auf einen Geh. von nicht mehr als 2 mg Ni/100 ccm verdünnt. 15 ccm dieser Lsg. werden mit 2 ccm Acetatpufferlsg. vom pH 5,6 u. 20 ccm Reagenslsg. 2 Min. lang kräftig geschüttelt. Die Farbintensität der wss. Schicht wird im Photometer unter Verwendung eines Blaufilters bestimmt u. der Ni-Geh. einer Eichkurve entnommen. Co gibt eine purpurfarbene Lösung. (Z. analyt. Chem. 128. 517 bis 526. 1948. Troy, New York, Russel Sage Coll.) FORCHE. G 356

A. J. Hall und R. S. Young, *Ammoniumcitrat bei der colorimetrischen Bestimmung von Kupfer*. Zur colorimetr. Best. von Cu in Ggw. größerer Mengen $HgCl_2$ wird die blaue Farbe des Kupferammoniumcitratkomplexes vorgeschlagen, wobei das Hg bei Ggw. von überschüssigem NH_3 durch das NH_3 -Citrat in Lsg. gehalten wird. Auf die gleiche Weise läßt sich Cu in Ggw. von Ag, Zn, Cd, Mg, Al u. Pb bestimmen. Nicht störend wirken Chlorid-, Acetat- u. Nitrationen. Fe wirkt nur bei Ggw. größerer Mengen störend; ebenso stören Co, Cr u. Ni. (Analytic. Chem. 20. 776—77. Aug. 1948. Nkana, Northern Rhodesia, Central Labor.) GOTTFRIED. G 358

Warren C. Woelfel, *Colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit Schwefelkohlenstoff und Diäthanolamin*. Ein verbessertes Dithiocarbamatreagens. Es wird ein neues Reagens „Cuprelhol“ zur colorimetr. Best. von Cu-Ion beschrieben; zu seiner Darst. mischt man gleiche Teile der folgenden Lsgg.: 40 g Diäthanolamin in 200 cm³ Methanol u. 1 cm³ CS_2 in 200 cm³ Methanol. Mit Cu-Ion bildet sich das wasserlösl., bräunlichgelbe Salz der Bis-[2-oxyäthyl]-dithiocarbaminsäure. Der Cu-Geh. der Lsg. wird an Hand von Standardlsgg. colorimetr. bestimmt. Von Kationen stören Bi, Cr, Co, Fe, Hg, Ni, Ag u. U, von Anionen Cyanid, Dichromat, Nitril u. Sulfit. Es werden Methoden zur Entfernung von Bi, Cr, Fe^{+++} u. U. angegeben. (Analytic. Chem. 20. 722—24. Aug. 1948. Ponca City, Ohio, Continental Oil Co.) GOTTFRIED. G 350

A. Wogrinz und E. Worel, *Zur Bestimmung des Edelmetallgehalts gewöhnlicher Silberbäder*. In Abänderung einer früher mitgeteilten Arbeitsvorschrift (Z. analyt. Chem. 108. [1937.] 266) wird jetzt folgendes Verf. empfohlen: Man verdünnt die 0,1—0,4 g Ag enthaltende Probe auf 50 cm³, löst darin 4 g NaOH u. 4 g Seignettesalz, trägt nach u. nach 0,3—0,4 g Al-Grieß ein, verd. nach dem Aufhören der H_2 -Entw. auf 100 cm³, filtriert, gibt das samt dem Inhalt gewaschene Filter in einen Titrierkolben, versetzt mit konz. HNO_3 , verd., erwärmt zum Vertreiben der nitrosen Dämpfe u. titriert nach dem Abkühlen nach VOLHARD. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 212. Okt./Nov. 1948. Wien, TH, Elektrochem. Inst.) WESLY. G 359

Y. T. Sihvonen, D. L. Fry, R. E. Nusbaum und R. R. Baumgartner, *Spektrographische Analyse von Vitalliumlegierungen*. Es wird kurz eine spektrochem. Analysenmeth. zu Kontrollzwecken beim Gießen von Vitalliumlegierungen beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 1127. Nov. 1948. Detroit, Mich., General Motors Corp.) GOTTFRIED. 5282

F. G. Snyder, *Die Anwendung von Feldspat bei der Gefügeanalyse magmatischer Gesteine*. Kurze Betrachtung über mikr. Gefügeanalysen bei magmat. Gesteinen. Hinweis auf Unterr. (sowohl makroskop. als auch mkr.) über einen Granit im nördlichen Zentral-Wisconsin. (Amer. Mineralogist 33. 208. März/April 1948. Knoxville, Univ. of Tennessee.)

Ju. A. Tschernichow und R. F. Makarowa, *Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfid-schwefels*. Vff. schlagen vor, den *Pyrit-S* in Erzen mit Sulfatgeh. durch Verbrennung in Ggw. von Luft bei 800—820° u. Absorption des gebildeten SO_2 in gegen Methylrot neutralisierter 1%ig. H_2O_2 -Lsg. durchzuführen. Es wurde festgestellt, daß BaSO_4 u. CaSO_4 auch in Ggw. von SiO_2 u. Fe_2O_3 bei 800—820° noch beständig bleiben. Bei dieser Temp. dauert die vollständige Verbrennung des Sulfid-S 20 Minuten. In Ggw. von CaCO_3 muß die Erzprobe mit verd. Mineralsäure oder Essigsäure vorbehandelt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebslab.] 14. 649—53. Juni 1948. Inst. für seltene u. Spurenmetalle.) v. FÜNER. 5292

J. Kinnunen, *Die Analyse von Kupfer- und Nickel-Schlacken und -Steinen*. Schlacken u. Steine haben sehr große Unterschiede in der chem. Zusammensetzung. Trotzdem können die angegebenen an sich bekannten Methoden in der Mehrzahl der Fälle angewandt werden, bei entsprechender Anpassung auch bei Silicaten, Gesteinen, Erzabfällen, Konzentraten. Die Methoden sind genau u. führen schnell zu einem Ergebnis. Die Zeit für die Best. von SiO_2 , Cu, Fe, Al, Zn, Ni, Co, CaO, MgO oder S schwankt von 10 bis 60 Minuten. (Metallurgia [Manchester] 37. 153—56. Jan. 1948. Outokumpu Oy, Pori, Finnland.)

K. STEIN. 5300

b) Organische Verbindungen.

Marcel Renard, *Offene und verschließbare Absorptionsgeräte bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff*. Vf. beschreibt verschied. Absorptionsgeräte in offener (Typ PREGL) u. verschließbarer Ausführung (wie z. B. von BLUMER, KEMMERER u. HALLETT, FLASCHENTRÄGER usw.) u. behandelt deren Vor- u. Nachteile sowie deren Arbeitsweise. Er kommt zu dem Schluß, daß offene Geräte in Laboratorien mit Klimaanlage bzw. wenig veränderlicher Temp. u. Luftfeuchtigkeit vorzuziehen sind, während geschlossene dort, wo starke u. rasche Änderungen dieser Faktoren auftreten, angezeigt sind. (Ind. chim. belge 13. 113—19. Juli/Aug. 1948. Liège, Univ.) JÄGER. 5352

B. L. Johnson, *Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen*. Das Prinzip der Meth. besteht in der Acetylierung der zu untersuchenden Substanz mit einer bekannten, überschüssigen Menge Acetylchlorid mit Toluol als Lösungsm., Verseifung des überschüssigen Acetylchlorids u. Rücktitration der entstandenen Essigsäure u. HCl mit NaOH u. Phenolphthalein als Indicator. Die Meth. eignet sich bes. zur Best. der Acetylzahl von Fetten u. Ölen pflanzlichen u. tierischen Ursprungs. (Analytic. Chem. 20. 777 bis 778. Aug. 1948. Bozeman, Montana, State Coll.) GOTTFRIED. 5358

H. Weil-Malherbe, *Die Mikrobestimmung von Citronensäure*. Die Überführung von Citronensäure (I) in Pentabromaceton (II) mit KMnO_4 nach STAHR ist keine ganz sichere Meth., da ein Überschuß an KMnO_4 zu Komplikationen führen kann u. andere oxydierend wirkende Substanzen störend wirken können. Vf. schlägt vor, I bei 50° mit Vanadinsäure in $10\text{H}_2\text{SO}_4$ u. Anwesenheit von Bromwasser zu oxydieren. Die Umsetzung zu II ist dabei quantitativ, Überschuß an Oxydationsmittel ist unschädlich, die Rk. ist spezif., u. anwesende Naturstoffe stören nicht. Die colorimetr. Best. von II wird nach Ansicht des Vf. am besten nach der von PUSHER, SHERMANN u. VICKERY angegebenen Modifikation mit Na_2S gemacht, die er für die spezifischste, empfindlichste u. einfachste hält. Bei Verwendung von gut gereinigtem PAe. zur Extraktion von II u. Abschirmung von grellem Licht ist hier kein stabilisierendes Reagens mehr erforderlich. (Biochem. J. 43. LX bis LXI. 1948. Wickfork, Essex, Runwell Hospital.) HOTHUM. G 850

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

F. M. Gerola und E. Vannini, *Die Wichtigkeit des pH für die Färbung mit Methylpyroninröten bei der histochemischen Lokalisation der Ribonucleinsäure nach Brachet*. BRACHET empfiehlt zur Färbung von Gewebsschnitten Methylpyroninröten, das die Thyminucleinsäure grün u. die Ribonucleinsäure rot anfärbt. Vff. arbeiteten mit Methylgrün-Pyronin-PAPPENHEIM-GRÜBLER (I). Kurz vor dem Färben wurden 2 Teile einer 2%ig. I-Lsg. mit 8 Teilen verschiedener Pufferlsgg. gemischt u. damit die Schnitte 20 Min. behandelt. Nach dem Waschen in W. werden sie mit Filtrierpapier abgetrocknet, in A. + Xylol gebadet u. in Balsam gebettet. Die Differenzierung der verschiedenen Zellen u. Zellbestandteile bei den einzelnen pH-Werten (1,5—9,3) ist aus den Tabellen ersichtlich. Im allgemeinen sind die Färbungen bei pH 6 am günstigsten. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 77—81. Juli/Aug. 1948. Padova, Univ., Ist. Botanico e Zoologia.) LOCH. 5661

Marcel Raynaud, *Ammoniakbestimmung in biologischen Milieus*. Da Harstoff, Asparagin, Glykokoll u. ähnliche Verb. bei Ammoniak (I)-Bestimmungen oft Anlaß zu Fehlern geben, wird eine Halbmikrometh. vorgeschlagen, bei der etwa 1 ml Untersuchungslösung mit 0,01—0,1 Millimol NH_3 unter Zusatz von 20 ml A. im PARNAS-WAGNER-App. dest. werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 713—15. Sept./Okt. 1948. Garches/Seine et Oise, Inst. Pasteur.) LOCH. 5664

B. Bencze, *Die photometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin*. Zur Best. sehr kleiner Fe-Mengen für biol. Zwecke werden verschied. photometr. Verff., u. zwar die Färbungen mit Rhodanid, Sulfosalicylsäure, Salicylsäure, α,α' -Dipyridyl u. o-Phenanthrolin miteinander verglichen u. der Einfl. des Säuregeh. u. der Menge der angewandten Reagenzien untersucht. Eine Abhängigkeit der Farbtiefe von der Zeit (Abnahme) besteht nur beim Rhodanid. Anschließend an die Besprechung der bei biol. Unterss. in Frage kommenden Begleiter (vornehmlich H_3PO_4 u. Ca) u. der Beseitigung der durch sie hervorgerufenen Störungen folgt die Beschreibung der Ausführung einer Fe-Bestimmung. (Z. analyt. Chem. 128. 179—85. 1948.)
PLOUM. 5664

George W. Pucher, Charles S. Leavenworth und Hubert Bradford Vickery, *Bestimmung von Stärke in pflanzlichen Geweben*. Zur Best. der Stärke wurde getrocknetes pflanzliches Gewebe in Mengen von 50—250 mg verwendet. Die Stärke wurde nach NIELSEN (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15. [1943.] 176) mit *Perchlorsäure* extrahiert, aus der Lsg. mit *Jodjodkalium* ausgefällt u. durch Behandlung mit alkoh. NaOH wieder aus dem Komplex freigemacht. Nach Hydrolyse mit HCl wurde die entstandene *Glucose* aus dem Phosphat-reagens von SOMOGYI (J. biol. Chemistry 117. [1937.] 771) bestimmt. Die Resultate sind für Stärke aus verschied. Ausgangsstoffen gleichwertig. Aus reiner Kartoffelstärke wurden die theoret. Werte erhalten. Bei den einzelnen pflanzlichen Materialien liegt die Fehlergrenze bei 2%, wenn bei der Berechnung des Geh. der experimentell ermittelte Faktor 0,9 berücksichtigt wird. (Analytic. Chem. 20. 850—53. Sept. 1948. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.)
ERXLEBEN. 5666

M. C. Cameron, A. G. Ross und E. G. V. Percival, *Methoden für die Serienbestimmung von Mannit, Alginsäure und Fucosverbindungen in Seetang*. Die Serienbest. von Mannit in gemahlene Seetangproben erfolgte durch Oxydation mit Perjodsäure (MALAPRADE, Bull. Soc. chim. 43. [1928.] 683), die in konstantem Überschuß verwendet wurde. Die Reaktionszeit von 1 Min. verhinderte Analysenfehler durch Oxydation anderer Stoffe weitgehend. — Die *Alginsäure* wurde dem Tang mit Na_2CO_3 -Lsg. entzogen, das Na-Alginat in Ca-Alginat übergeführt u. daraus durch Ansäuern wieder die freie Säure gebildet. Diese wurde durch die Menge Essigsäure bestimmt, die sie aus Ca-Acetatlg. freimachte. Der Fehler beträgt höchstens 1%. — *Laminarin* wurde zu *d-Glucose* hydrolysiert u. diese mit der Mikrometh. nach SHAFER u. SOMOGYI (J. Biol. Chem. 100. [1933.] 685) bestimmt. Da auch andere Polysaccharide bei Hydrolyse reduzierende Stoffe lieferten, mußte eine 2. Best. nach Entfernung der *d-Glucose* durch Hefe (Meth. von HARDING u. SELBY, Biochem. J. 25. [1931.] 1815) erfolgen. Modellverss. zeigten, daß ein Fehler durch Ggw. von *l-Fucose* nur ganz gering sein konnte. — *Fucoidin* wurde hydrolysiert, die entstandene *l-Fucose* mit Perjodsäure oxydiert, der *Acetaldehyd* in die Bisulfitverb. verwandelt u. das Bisulfit mit Jod titriert. (J. Soc. chem. Ind. 67. 161—64. April 1948. Edinburgh, Univ., King's Buildings, Chem. Dep.)
ERXLEBEN. 5666

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

L. Milad und H. A. El-Mangouri, *Ein Mikroverfahren zur Bestimmung von Thallium und seine Anwendung in gerichtsmmedizinischen Fällen*. In Anlehnung an die Methoden von KLUGE (vgl. C. 1938. II. 2807) u. FRIDL (vgl. C. 1930. II. 1583) wird ein Verf. zur toxikolog. Tl-Best. beschrieben, das gegenüber der Meth. von KLUGE folgende Vorteile aufweist: Abkürzung der Aufschluß- u. Oxydationsdauer; sofortiges Zentrifugieren des TlJ-Nd.; Möglichkeit der Verarbeitung geringer TlJ-Mengen; Beseitigung aller störenden Stoffe, wie Fe, Mn u. Jodide. — Ca. 30 g Organgewebe werden mit 30 ccm einer Mischung aus 1 Vol. H_2SO_4 u. 5 Voll. rauchender HNO_3 erhitzt, bis die Fl. rötlichbraun wird, mit HCl u. $KClO_3$ in einen Kjeldahlkolben übergeführt, bis zur vollständigen Austreibung des W. erhitzt, nach Erkalten mit 10 g K_2SO_4 u. 35—40 ccm H_2SO_4 versetzt u. kräftig erhitzt, bis die Fl. farblos oder schwach gelb ist. Nach Erkalten werden 10 ccm W., 10 ccm HCl u. 0,2 g $KClO_3$ zugegeben u. schwach erwärmt. Die abgekühlte Lsg. wird 5—6 mal mit Ae. ausgeschüttelt, die wss. Lsg. mit Chlorwasser behandelt u. weitere 2 mal mit Ae. extrahiert. Die vereinigten Ätherlsgg. werden zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig heißem W. in ein Zentrifugierglas gespült, mit 2 ccm 20%ig. NaJ-Lsg. versetzt, nötigenfalls mit $Na_2S_2O_3$ -Lsg. entfärbt, einige mg Talkpulver hinzugefügt u. nach 30 Min. langem Stehenlassen 15 Min. zentrifugiert. Der TlJ-Nd. wird mit 90%ig. A. jodfrei gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet, in W. aufgeschlämmt u. durch Zusatz einiger Tropfen Brom in Lsg. gebracht. Die auf 200 ccm verdünnte Lsg. wird nach weiterer Bromzugabe 10 Min. lang stark gekocht, mit 10 Tropfen 5%ig. Na-Salicylatlg. u. nach Erkalten mit 5 g Na-Phosphat, 5 ccm H_3PO_4 u. KJ im Überschuß versetzt u. das frei gewordene J_2 mit 0,01n $Na_2S_2O_3$ -Lsg. titriert. 1 ccm 0,01n $Na_2S_2O_3$ -Lsg. = 0,2555 mg Tl. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 151—54. April/Juni 1948. Kairo, Fouad 1st Univ., Kasr-El-Aini, Fac. of Med., Chem. Dep.)
FORCHE. 5764

E. Rathenasinkam, *Die Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in zersetzten Eisenverbindungen*. Zum qualitativen Nachw. wird ein Stück Filterpapier mit je einem Tropfen FeSO_4 -Lsg. u. NaOH für 10 Min. in das Material u. danach in heiße verd. HCl verbracht. Blaufärbung beweist HCN . Weiterhin konnte Vf. zeigen, daß ein Zusatz von 9,7 mg KCN zu 80 g Leber noch nach 107 Tagen nachweisbar war, obwohl sich H_2S entwickelt hatte. Demnach wird HCN in zersetzten Organen nicht quantitativ in HCNS überführt. (Analyst 73. 394–95. Juli 1948. Colombo, Ceylon, Government Analyst's Labor.)

KRUSEN. 5764

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Const. H. Budeanu, *Synthetische Ionenaustauschharze*. Überblick über die neuere Entw. u. die Grundlagen des Ionenaustauschs. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 34. 52 bis 58. Jan./Juni 1948. Iasi, Univ.)

R. K. MÜLLER. 5826

Imperial Chemical Industries Ltd., Michael Henry Miller Arnold und Richard John Young, England, *Regulierung der Beschickung von Apparaten mit festem, teilchenförmigem Material*. Das Material ruht als abgeschrägte Schicht auf einer porösen Platte u. füllt auch eine über ihr angebrachte Röhre aus. Läßt man von unten durch die Platte ein Gas mit ausreichender Geschwindigkeit strömen, so wird der Böschungswinkel geändert u. das Material fällt über den Bord der Platte solange in den Reaktionsraum, bis der Gasstrom abgestellt wird u. die M. wieder zur Ruhe kommt. Die Vorr. eignet sich z. B. für die Erzeugung von brennbarem Gas durch Einw. von Luft u./oder Wasserdampf auf kohlehaltiges Material, für die Behandlung von Erdöl-KW-stoffen mit einem Katalysator in beweglicher Schicht, für die Adsorption von Gasen an festen Adsorbentien usw. — Verschiedene Ausführungsformen; Zeichnungen. (F. P. 939 762 vom 16/1. 1947, ausg. 24/11. 1948. E. Priorr. 18/1. u. 4/12. 1946.)

DONLE. 5805

Ladislav Balassa, Flint, Mich., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Pulverisieren unter Erhitzen und gegebenenfalls zur gleichzeitigen physikalischen (Konzentrieren, Trocknen) oder chemischen (Aufbau von Verbindungen, Oxydieren, Reduzieren) Behandlung grob-fester, feuchter oder gelöster Stoffe*. In einen Verbrennungsraum wird unter hohem Druck ein Gemisch aus fl. oder gasförmigen Brennstoffen u. Verbrennungsluft eingeführt u. gezündet. Die unter hohem Druck stehenden heißen Verbrennungsabgase werden durch eine kurze, enge Leitung tangential in einen runden, verhältnismäßig flachen Wirbelraum geleitet, in dem sie unter hoher Geschwindigkeit kreisen u. spiralförmig durcheinanderwirbeln. Gleichzeitig wird unter noch höherem Druck rechtwinklig zur Kreisbewegung das zu behandelnde Gut an einer anderen Stelle der Peripherie in den Wirbelraum eingeführt. Nach schnell eintretender, gründlicher Durchmischung der Verbrennungsabgase u. des zu behandelnden Gutes (das sofort getrocknet u. zerrieben wird) wird die Mischung aus der Mitte des Wirbelraumes senkrecht nach oben abgeführt durch eine spiralförmig verengte u. erweiterte Leitung (den „Reaktionsraum“), in der eine Verlangsamung der Geschwindigkeit eintritt u. eine etwaige gleichzeitige Rk. zwischen den gasförmigen u./oder festen Stoffen zu Ende geführt wird. Erforderlichenfalls können einzelne Teile oder der gesamte Weg (Wirbelraum, Verbindungsrohr, Reaktionsraum) gekühlt werden. Zuletzt werden die festen Bestandteile von den tragenden Gasen getrennt auf irgendeine der bekannten Arten (z. B. Cyclon-Separator, Absetzen, Filtertücher, magnet. oder elektrostatisches Trennen). Je nach dem Verhältnis von Brennstoff: Luft entstehen neutrale, reduzierende oder oxydierende Verbrennungsabgase. Ist Luft nur in geringem Überschuß vorhanden, so werden im Wirbelraum bis ca. 1400° erreicht u. es erfolgt lediglich Trocknen u. Calcinieren. — Beispiel: Aufschlammungen mineral. Pigmente werden in einem Zuge getrocknet, feinst pulverisiert u. calciniert. Wird Luft in großem Überschuß angewendet, so wirken die Verbrennungsabgase stark oxydierend. Beispiel: *Eisensulfid* (*Pyrit*) wird gleichzeitig gemahlen u. zu Eisenoxyd oxydiert. Ist der Brennstoff im Überschuß, so enthalten die Verbrennungsabgase viel CO , etwas freien C, H u. CH_4 u. wirken stark reduzierend. Beispiel: *Eisenoxyd* (*Hämatit*) wird bei ca. 1000 – 1100° (im Wirbelraum) zu Metall reduziert. Mehrere Abb. u. ausführliche Angaben über geeignete Maße für Verbrennungs-, Wirbel- u. Reaktionsraum, über Druck, Temp. u. Geschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer u. die erzielbaren Ergebnisse an Hand von 8 Durchführungsbeispielen. (A. P. 2 441 613 vom 4/1. 1943, ausg. 18/5. 1948.)

SCHREINER. 5805

Albert Emmanuel Joseph Botet, Frankreich (Ariège), *Verbindende Mischung für industrielle Zwecke*, bes. zum Verbinden von Glühlampenkolben mit dem metall. Gewinde, bestehend aus einer Mischung von *Natronwasserglas* u. *Kaolin* unter Hinzufügung von

Pb_3O_4 , PbO , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$. Beispiel: Kaolin 385 (g), Pb_3O_4 190, PbO 30, Na_2CO_3 4,5, Na_2SO_4 5, $NaHCO_3$ 0,5, *Natronwasserglas* 385. (F. P. 932 371 vom 17/8. 1946, ausg. 19/3. 1948.) KARMAUS. 5813

Orefraction Inc., Pittsburgh, Pa., übert. von: Edwin L. Wiegand, Rye, N. Y., V. St. A., *Sichtung körniger Mineralien*. Mineralien lassen sich nach D., Gestalt u. Oberflächenbeschaffenheit, bes. aber nach der Korngröße in einem Gerät sichten, in dem zwischen 2 koaxialen, einander parallelen, nach oben sich erweiternden Kegelmänteln durch umlaufende Schaufeln ein Wasserwirbel erzeugt wird. Das W. strömt außerdem, bes. pulierend, nach oben. Die schwereren Teile wandern im Wirbel nach außen u. unten, die leichteren nach innen u. oben. Die Teile werden unten u. oben abgeführt. Eine Sichtung nach 3 Arten von Teilen kann vorgenommen werden. — Zeichnungen. (A. P. 2 442 522 vom 16/12. 1944, ausg. 1/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5829

Bernard C. Mathews, Chicago, Ill., V. St. A., *Trocknung in heißem Luftstrom*. Wasserhaltige Stoffe werden im heißen Luftstrom auf schrägen endlosen Förderbändern getrocknet, die nebeneinander in entgegengesetztem Sinne laufen u. einander das Gut zubringen. Je trockener der Stoff schon geworden ist, um so mehr kommt er in die Gefahr, übermäßig erhitzt zu werden. Deswegen sind besondere Systeme von Lüftungsklappen für die Einstellung der Luftzufuhr zu jedem einzelnen Förderband vorgesehen. 15 Zeichnungen. (A. P. 2 435 455 vom 22/5. 1944, ausg. 3/2. 1948.) B. SCHMIDT. 5875

Frederic E. Stynler, New York, N. Y., V. St. A., *Staubfreie Trocknung von festen Stoffen* mit Gasen, z. B. Trocknung von akt. oder entfärbender Kohle oder von Zucker mit Luft, CO_2 oder Heizgasen, findet zwischen porösen Wandungen statt, die für das Gas, nicht aber für Staubteilchen, die von dem zu trocknenden Gut oder vom Gas, z. B. als Flugasche, herkommen können, durchlässig sind. Solche porösen Stoffe sind Ton, SiO_2 oder Steingut in unglasiertem Zustande mit ausreichend kleinen Poren von 10–250 μ Durchmesser. Eine geeignete Vorr. u. ihre Handhabung werden beschrieben. (A. P. 2 444 383 vom 15/6. 1944, ausg. 29/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5875

Armour & Co., übert. von: Bertie S. Harrington, Chicago, Ill., V. St. A., *Zähigkeitsmesser für Öle u. Fette*, z. B. für hydrierte Öle. In einem Behälter, der mit einer sich langsam abkühlenden Fl. gefüllt ist, läßt sich ein die zu prüfende Fl. enthaltendes Rohr lotrecht auf- u. abbewegen. In das Rohr ragt ein Thermometer (T), an dessen unterem Ende stark ein Reibungskörper, der die Rohrwandung nicht berührt, befestigt ist. Das T wird mit bestimmter Geschwindigkeit über eine bestimmte Strecke lotrecht auf u. ab bewegt. Erkalte die Fl. im Rohr langsam, so nimmt der Reibungskörper das Rohr in immer steigendem Maße mit, bis es schließlich bei einem bestimmten Zähigkeitsgrad an einen Signalkontakt anstößt. Dann wird am T die für die zu prüfende Fl. kennzeichnende Temp. abgelesen. — Zeichnung. (A. P. 2 437 194 vom 31/5. 1945, ausg. 2/3. 1948.) B. SCHMIDT. 5887

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Charles C. Watson, Evanston, Ill., V. St. A., *Wasserstoffmengenmessung*. Ein H_2 führendes Gasgemisch wird durch ein bei Bedarf zusätzlich elektr. geheiztes, für H_2 bei hoher Temp. durchlässiges, von einem druckdichten Gehäuse umgebenes Rohr aus Pd oder Pt geleitet. Der im Gehäuse schnell entstehende Druck ist gleich dem Partialdruck des H_2 im Gemisch. Sein Verhältnis zum stat. Gesamtdruck entspricht dem Prozentgeh. an H_2 im Gemisch. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 456 163 vom 20/6. 1945, ausg. 14/12. 1948.) B. SCHMIDT. 5889

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Hubert A. Shabaker, Media, Pa., V. St. A., *Gerät zur kontinuierlichen und schnellen Bildung von Gelen*, wie sie z. B. als Katalysatoren bei KW-stoffumwandlungen verwandt werden. — Zeichnungen. (A. P. 2 442 784 vom 12/8. 1944, ausg. 8/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5905

American Magnesium Metals Corp., Frankreich (Seine), (Erfinder: Austin George Carter), *Herstellung von Katalysatoren*. Die Katalysatoren sollen mindestens je einen Stoff folgender 3 Gruppen enthalten: 1. Amorphe Kohle (Holzkohle, Aktivkohle); 2. Hydroxyde von Mg, Ca, Sr, Ba, Be u. 3. Hydroxyde oder Carbonate von Alkalien. Hierbei beträgt der Anteil an Kohle 20–40 Gew.-%, der an $Mg(OH)_2$ oder äquivalenten Hydroxyden 20–50 Gew.-% u. der an Alkalien 5–20%, berechnet als Äquivalent eines Zusatzes an $MgCO_3$, das auch an Stelle der Alkalien verwendet werden kann. Zur Herst. des Kontaktes vermischt man die Ausgangsstoffe, die in die Metalloxyde überführbar sein müssen, mit der Kohle, erhitzt bis zur Bldg. der Oxyde u. behandelt dann mit Wasserdampf bis zur gewünschten Hydratisierung. Diese Kontakte hydratisieren sich dann bei ihrer Verwendung nicht mehr u. neigen daher nicht zum Zerfallen. Sie können z. B. angewendet werden zur Umwandlung von CS_2 zu CO_2 u. H_2S , zur Bldg. von Aceton u. Alkoholen aus Acetylen u. zur Aufspaltung von Phthalsäure zu Benzoesäure oder zur

Bldg. von *Alkoholen* oder *Estern* aus Äthylen, alle unter Mithilfe von Wasserdampf. Auch können die Katalysatoren für die Herst. von H₂ dienen. (F. P. 932 234 vom 13/8. 1946, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 28/8. 1945.) JÜRGEN SCHMIDT. 5905

III. Elektrotechnik.

General Electric Co., N. Y., V. St. A., übert. von: Johannes Antonius Maria van Liempt, Eindhoven, Holland, *Nachbehandlung (Rekristallisation) von Wolframdrahtspiralen für oder in elektrischen Glühlampen*. Mit gewundenen (spiraligen) oder mehrfach gewundenen (gewendelten) W-Glühfäden versehene Lampen werden stoß- u. vibrationsfester, u. ihre Glühfäden sacken bei der Betriebstemp. nicht so leicht zusammen (hängen durch), wenn vor der Inbetriebnahme (schon vor dem Einbringen in die Lampe oder erst in der an sich fertigen Lampe) die durch das Winden entstandenen Deformationsspannungen im Kristallgitter des Drahtes aufgehoben werden, durch Erhitzen des Drahtes auf Temp., die zwar weit unter der Betriebstemp., aber doch hoch genug liegen, um eine Rekristallisation (spannungslose Neuorientierung des Kristallgitters) eintreten zu lassen, u. zwar während einer für die völlige Rekristallisation genügenden Zeit. Die Vibrationsfestigkeit wird noch gesteigert durch einen geringen Fe-Geh. (0,05–0,1%) des Drahtmetalls (W). Bei den üblichen Drähten (sich überlappende Kristalle mit einer Durchschnittslänge von mindestens einer Drahtwindung) genügt ein Erhitzen während mindestens 5 Min. auf 1500–2000°. Man kann schon bei der Herst. der Drahtwindungen den Draht auf einen Dorn winden u. zusammen mit ihm auf die Rekristallisationstemp. während der erforderlichen Zeit erhitzen, diese Drahtspiralen in der Lampe montieren u. danach nochmals rekristallisieren lassen. Erst wenn der Glühdraht völlig rekristallisiert ist, soll die volle Betriebsspannung an die Lampe gelegt werden. (A. P. 2439913 vom 26/2. 1943, ausg. 20/4. 1948. Holl. Prior. 28/10. 1941.) SCHREINER. 5973

Sylvania Electric Products Inc., übert. von: Everett I. Schneider, Emporium, Pa., V. St. A., *Schichtbildung durch Elektrophorese*. Durch Elektrophorese, d. h. mittels Bewegung elektr. aufgeladener Teilchen, die nicht Ionen, sondern Molekülanhäufungen u. in einem fl. Dielektrikum suspendiert sind, in einem elektr. Feld von z. B. 500 bis 5000 V Spannung werden z. B. für die Herst. von *Elektronenröhren* Drähte, z. B. aus W, mit Elektronen aussendenden Schichten, z. B. aus Carbonaten oder Nitraten von Ba, Sr, Ca oder Mischungen davon, oder mit isolierenden Schichten, z. B. aus den Oxyden von Be, Ca, Zr, Al, in sauberer Energie, Material, Raum u. Zeit sparender Weise bedeckt. — Ein W-Draht von z. B. 0,0085 inch \varnothing wird z. B. positiv auf 800 V aufgeladen, über Rollen durch eine die Suspension enthaltende Zelle in 1½ inch Abstand von einer negativen Elektrode mit einer Geschwindigkeit von z. B. 40 ft./min. bei 45–55, bes. 50° geführt, dann fortlaufend bei 150° getrocknet (u. U. noch zusätzlich auf 650° unter Schmelzen der in der Zelle erhaltenen u. dann getrockneten Schicht erhitzt, damit diese mechan. fester wird), darauf mit einer Schutzschicht von Nitrocelluloselack versehen u. nochmals bei 150° getrocknet. Es entsteht dabei eine Schicht von ½ mg auf 200 mm Drahtlänge bei 0,6 mA/cm². — Die die Schicht bildenden Salze werden vor Verwendung durch mindestens 2 Std. langes Erhitzen auf 300 bis höchstens 350° von W., Säure u. flüchtigen Bestandteilen befreit. Chem. reine Erdalkalidoppelsalze sind nur nach Zusatz von Spuren Ni verwendbar. Mischungen von drei Carbonaten sollen 12%, mindestens jedoch 6% Ca enthalten. — Zur Herst. einer Suspension werden 36 g Erdalkalisalz, 42 cm³ Amylacetat (I), 6 cm³ einer Lsg. von 1,6 g Nitrocellulose (II) in 100 cm³ I, 1,5 cm³ Triäthylenglykol (IV) (oder Isopropanol (V) oder eine Mischung von beidem) 48 Std. in einer Porzellankugelmühle gemahlen u. nach dem Mahlen mit II-Lack, IV u./oder V u. I u. Diäthylcarbonat (III) verd., so daß schließlich eine Suspension von z. B. folgender Zus. entsteht: Erdalkalicarbonat 5,6 g, I 55 cm³, III 45 cm³, II 0,5 g, IV 1,5–4,4 cm³. Diese Suspension ist nur innerhalb 24 Std. nach Herst. verwertbar. I hat die DE. 5,1. 100 Teile davon lösen 1,15 Teile Wasser. III hat die DE. 3,1. 100 Teile davon lösen 2,6 Teile Wasser. Infolge der hohen DE. u. dem geringen Wassergeh. der Suspension entsteht neben der Elektrophorese nur in vernachlässigbarem Ausmaß Elektrolyse. — Das Aufbringen von isolierenden Schichten z. B. auf Heizdrähte mit höherem elektr. Widerstand für Elektronenröhren geschieht entsprechend, nur kann der Draht nicht fortlaufend behandelt werden, weil immer nur Teile von ihm bedeckt werden. Ein W-Draht, von dem 20,5 mg auf 200 mm Länge kommen, wird z. B. auf 118 mm Länge mit der Schicht bedeckt, u. zwar bei 500–1000 V u. 40–80 mA. Eine positiv aufgeladene Spule des Drahtes wird gegenüber der negativen Elektrode in einem mit der Suspension gefüllten umlaufenden Behälter gehalten, nach Ausbldg. der Schicht in einem 2. umlaufenden Behälter in Pa. gewaschen u. zum Schluß 7 Min. in H₂ auf 1650–1750° erhitzt. — Die Suspension wird durch 16 Std. langes Vermahlen von 400 g Al₂O₃, das

so fein gepulvert ist, daß es durch ein 900-Maschensieb hindurchgeht, u. 8—16 Std. lang auf 350—400° erhitzt wurde, mit 100—125 cm³ Lack, der aus Lsgg. von 0,85—0,90 g wasserfreier 1000-Sek.-II in 100 cm³ reinstem I besteht, 250 cm³ I, 100—125 cm³ V u. 2,5—10 cm³ Hexaäthylenglykol hergestellt. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2442863 u. 2442864 vom 23/11.1944, ausg. 8/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5975

Eitel-McCullough, Inc., San Bruno, übert. von: Paul D. Williams, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Anodenbeschichtung in Elektronenröhren*. Eine rauhe, schwarze, feste, hitzebeständige, als Getter wirkende, wärmeableitende Schicht aus Ta, Mo, W oder bes. (wegen Verminderung der Elektronenemission) Zr u. Kohle, die als Carbid vorliegen soll, wird auf die wegen Billigkeit u. Formbarkeit bes. aus Mo gebildete Anode der Röhre aufgebracht, indem ein mit Amylacetat hergestellter Brei aus z. B. 80 (Teilen) Mo-Pulver u. 10 Kohle oder 91,2 Zr u. 6 Kohle auf den Mo-Körper aufgespritzt wird u. dann in Schutzgas, z. B. Ar oder He, oder bes. im Vakuum wegen der Möglichkeit gleichzeitiger Entgasung der Röhre bei Verwendung von Mo- bzw. Zr-Pulver 5 Min. auf 1800 bzw. 30 Min. auf 1400° zur Bldg. von Carbid aus der Kohle u. dem Metallpulver u. zur Sinterung der Schicht erhitzt wird. Die Kohlenmenge ist jeweils so bemessen, daß etwa die Hälfte des Metallpulvers in Carbid umgewandelt wird. 1 Zeichnung. (A. P. 2447973 vom 6/4. 1946, ausg. 24/8. 1948.) B. SCHMIDT. 5975

Fansteel Metallurgical Corp., North Chicago, übert. von: Frank H. Driggs, Highland Park, Ill., V. St. A., *Getter für Elektronenröhren*. Pulver aus Al, Be, Cr, U oder Mischungen von 2 oder mehr dieser Metalle werden im Vakuum zu porösen, scheiben- oder pillenförmigen Gettern mit großer Oberfläche gesintert u. abgekühlt. Diese Getter werden an einem angeschweißten Draht oder als Gitterträger oder als scheibenförmige Abdeckung einer zylindr. Anode fest in der Elektronenröhre untergebracht. Diese wird dann gasfrei gemacht, indem im Vakuum zunächst das Getter so hoch erhitzt wird, daß es alles etwa absorbierte Gas abgibt, dann Kathode, Gitter u. Anode in üblicher Weise entgast werden u. dann die Röhre abgeschmolzen u. abgekühlt wird. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2444158 vom 31/7. 1944, ausg. 29/6. 1948.) B. SCHMIDT. 5975

Radio Corp. of America, Del., übert. von: Ferd H. Williams, Princeton, N. J., V. St. A., *Fluoridluminophore für Leuchtschirme*. Die Abklingkurve (Abszisse: Zeit, Ordinate: Leuchtintensität) der mit Mn aktivierten [ZnMg]-Fluoride ist eine logarithm. Kurve, d. h. die Logarithmen der Intensität würden eine gerade Linie ergeben. Wählt man e (= 2,7218) als logarithm. Basis, so sinkt die Leuchtintensität der genannten Luminophore auf den Wert 1/e nach 0,1 Sek., d. h. nach 0,1 Sek. beträgt die Leuchtintensität nur noch 1/e der Anfangsintensität. Es wurde nun eine Reihe von Fluoridluminophoren gefunden, deren 1/e-Wert nur 0,05—0,1 Sek. beträgt u. deren Emissionsmaximum bei Wellenlängen zwischen 5300 u. 6300 Å liegt. Sie entsprechen der Formel ZnF₂ · xF₂/0,012 Mn, in der X = Ca, Sr, Ba oder deren Mischungen bedeutet. Die Herst. dieser neuen Luminophore geschieht auf dem an sich üblichen Wege: gemeinsames Ausfällen der Komponenten, Trocknen, 1/2std. Glühen bei 600—950° in neutraler Atmosphäre, Abkühlenlassen, Zerkleinern bis zur erforderlichen Feinheit. (A. P. 2447447 vom 17/10. 1945, ausg. 17/8. 1948.) SCHREINER. 5975

Radio Corp. of America, Del., übert. von: Ferd H. Williams, Princeton, N. J., V. St. A., *Luminophor*. Gesucht wurde ein Luminophor, dessen Emission die Blauempfindlichkeit eines an die Dunkelheit gewöhnten Auges nicht beeinträchtigt, dessen Emission bei Erregung durch UV (3650 Å) im sichtbaren Spektr. liegt, dessen Körpereigenfarbe weiß ist (d. h. der während weißer Beleuchtung weißes Licht reflektiert, also dem Auge bei Tageslicht weiß erscheint) u. der wetter- u. luftbeständig ist. Derartige Luminophore wurden in den (rotleuchtenden) mit Mn aktivierten Mg-Germanaten gefunden, die mehr MgO enthalten als das Orthogermanat (Mg₂GeO₄). Sie entsprechen der Formel xMgO · GeO₂/yMn, in der x = 3 bis 5 (vorzugsweise 4) u. y = 0,001 bis 0,1 ist. Vgl. nachst. Referat. (A. P. 2447448 vom 17/10. 1945, ausg. 17/8. 1948.) SCHREINER. 5975

Radio Corp. of America, Del., übert. von: Ferd H. Williams, Princeton, N. J., V. St. A., *Luminophor*. Um die (rote) Emission der im A. P. 2447448 (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Luminophore mehr nach dem Zentrum des sichtbaren Lichts (5600 Å) zu verschieben, werden in (4 MgO) · GeO₂/0,01 Mn 25—40 Mol.-% des MgO durch ZnO ersetzt, so daß Luminophore der Zus. vMgO · xZnO · yGeO₂/zMn entstehen, wobei v : x = 3 : 1 bis 3,7 : 0,3, v + x = 4 y u. z = 0,01 y beträgt. (A. P. 2447449 vom 24/10. 1945, ausg. 17/8. 1948.) SCHREINER. 5975

Standard Telephones and Cables Ltd., London, übert. von: Douglas Louis Ashton Driver, London, England, *Seelenwolle*. Geschmolzenes Se wird bei über 220° aus Düsen im Luftstrom zu erstarrenden, feinen Fäden gezogen. Aus diese wird eine lockere, wollige Filzschicht gebildet, die sich auf die Grundlektrodenplatten von *Gleichrichtern* u. *licht-*

elektr. Zellen bei 100—145° mit 800—6000 lbs/sq.in. Druck in $\frac{3}{4}$ —5 Min. aufpressen läßt u. dann wie das sonst verwandte Se-Pulver weiter behandelt wird. — 5 Zeichnungen. (A. P. 2445 768 vom 30/5. 1945, ausg. 27/7. 1948. E. Prior. 5/5. 1944.) B. SCHMIDT. 5977

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: Wayne E. Blackburn, Wilkensburg, Pa., V. St. A., *Selengleichrichter*. Damit in der Se-Schicht durch ihre Umwandlung aus der schlechter in die besser leitende Modifikation keine feinen Risse entstehen, die beim Aufspritzen der Gegenelektrode ausgefüllt werden u. dann beim Gebrauch der Zelle infolge zu großer Stromdichte Anlaß zu störender Lunkerbildg. geben, wird die Umwandlung erst nach Aufbringen der Gegenelektrode vorgenommen. Z. B. werden im Sandstrahl gereinigte, mit Ni plattierte Kreisscheiben aus Fe paarweise unter schneller Umdrehung derart, daß überflüssige Schmelze abfliegt, durch Eintauchen in eine Se-Schmelze mit 1% Geh. an Br einseitig mit einer gleichmäßigen Se-Schicht überzogen, abgekühlt, auseinandergenommen u. auf der mit Se bedeckten Seite mit reinem Cd bespritzt. Darauf wird die Se-Umwandlung durch wenigstens 6 Std. langes Erhitzen auf 170° vorgenommen. Abschließend werden die Zellen noch elektr. behandelt mit einer von 12 auf 32 V ansteigenden Spannung, durch die Elektronen von der Se- zur Cd-Schicht befördert werden. (A. P. 2447 630 vom 10/11. 1943, ausg. 24/8. 1948.) B. SCHMIDT. 5977

IV. Wasser. Abwasser.

L. A. Bukina und L. Ss. Goworowa, *Bestimmung der mittleren Härte des Wassers mit einer Lösung von Kaliumoleat*. 100 cm³ W. werden mit 0,1 n H₂SO₄ oder HCl titriert (Methylorange), zur Entfernung von CO₂ 5 Min. gekocht, nach dem Erkalten mit 0,1 n Alkali in Ggw. von 5—6 Tropfen 1%ig. Phenolphthaleinslg. neutralisiert, die Rosafärbung mit 1 Tropfen 0,1 n HCl aufgehoben, dann mit K-Oleatlg. in A. bis deutlich rosa titriert. Die Ergebnisse stimmen mit den Titrationen nach dem Palmitatverfahren überein. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1490. Dez. 1948.) v. WILPERT. 6062

Margret Hecker, *Über den Nachweis von Bakterien der Typhus-Paratyphus-Enteritisgruppe im Abwasser mittels des Nährbodens von Wilson und Blair*. Wegen Überwucherung durch die in Bach- u. Seewasser in großer Zahl vorhandenen saprophyt. Begleitbakterien gelingt es nur ausnahmsweise, mit den gebrauchlichen Verff. Krankheitskeime der Typhus-Paratyphus-Enteritisgruppe nachzuweisen. Durch Verwendung der Wismut-Sulfitplatte nach WILSON-BLAIR in der Modifikation von LOVREKOVICH konnten bei 7 von 20 Abwasserunters. positive Befunde erzielt werden, in denen Endplatten versagten. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 388—92. 1948. Frankfurt/Main, Univ., Hyg. Inst.) LOCH. 6068

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass., übert. von: Robert V. Kleinschmidt, Stoneham, Mass., V. St. A., *Destilliergerät zur fortlaufenden Dest.*, z. B. von Lsgg. fester Stoffe, bes. zur Herst. von dest. W. aus Seewasser. — 11 Zeichnungen. (A. P. 2446 880 vom 28/6. 1941, ausg. 10/8. 1948.) B. SCHMIDT. 6017

Théophile Isidore Sophie Vermeiren, Deurne-Anvers, Belgien, *Enthärten von Wasser*. W. wird mehrmals durch eine Zone geleitet, in der von einem mit period. wechselndem Strom gespeisten Solenoid ein magnet. Feld erzeugt wird. Zeichnung. (Schwz. P. 254 544 vom 24/9. 1946, ausg. 16/12. 1948. Belg. Prior. 6/10. 1945.) GANZLIN. 6021

Guggenheim Brothers, übert. von: John G. Bevan, New York, N. Y., V. St. A., *Abwasserreinigung*. Das Abwasser aus einem Wohnbezirk wird nach Durchfluß durch ein Klärbecken einer besonderen Behandlung mit Bakterien unterworfen. Aus einem $\frac{1}{4}$ -inch-Maschensieb sind 2 Zylinder gebildet, die koaxial um eine waagerechte Achse in einem ihnen angepaßten Behälter für das Abwasser umlaufen, u. zwar derart, daß ihre einzelnen Bereiche immer 2—5 Sek. an der Luft u. 3—7 Sek. im W. verweilen. Auf diesem Siebkörper bildet sich in 5—10 Tagen eine gelatinöse Schicht aus, die Bakterien enthält. Diese vermitteln, unterstützt durch die zeitweilige Berührung mit Luft, die Oxydation der im W. enthaltenen, der Fäulnis zugänglichen Stoffe, die als Flocken anschließend in einem Sammelbehälter abgefangen werden. Die Anlage arbeitet mit einem Wirkungsgrad von 75—90% bei Behandlung von $\frac{1}{2}$ bis 1 Std. Dauer. 4 Zeichnungen. (A. P. 2433 884 vom 22/8. 1944, ausg. 6/1. 1948.) B. SCHMIDT. 6045

John E. Koruzo und Kathryn J. Mulvaney, Atlanta, Ga., V. St. A., *Abwasserbehandlung*. Abwässer werden ohne Behandlung mit Chemikalien unschädlich gemacht, indem sie nach Abfiltration von Sand, Kies u. Schlacke, Zerkleinerung des Schlammes in einem Sieb in Teile von ca. $\frac{1}{2}$ inch Größe u. Durchströmen eines Venturimengennmessers mit einer ca. 50% ihrer eigenen M. betragenden Menge eines O₂ enthaltenden, Bakterienkomplexe führenden Schlammes geimpft u. dann nach Mischung in einem Absetzbecken von den durch die O₂-Wrkg. ausfallenden suspendierten u. kolloidalen Stoffen befreit werden. Die klare Fl. gelangt dann, gegebenenfalls gechlort, ins Freie. Der

Schlamm aus dem Absetzbecken wird in besonderem Behälter 20 Tage bei 90° unter Oxydation durch seinen Geh. an Bakterien digeriert. Durch Enzyme werden die organ. Stoffe in Proteine, Fette, Kohlenhydrate u. Zucker gespalten. Ein Teil des digerierten Schlammes wird zu Dünger getrocknet oder verbrannt. Ein anderer Teil wird 2 Std. lang bei 70° F mit Luft-O₂ zu Impfstoff aktiviert u. neuem Abwasser beigemischt. — Zeichnung. (A. P. 2 442 241 vom 26/8. 1946, ausg. 25/5. 1948.) B. SCHMIDT. 6045

V. Anorganische Industrie.

Philip Miller, R. A. Wilson und J. R. Tusson, *Versuchsweise Produktion von rotem Phosphor durch ein kontinuierliches Verfahren*. Das Verf. von DE WITT (A. P. 2 397 951 [1946]) wird in seiner Anwendung in einer Versuchsfabrik beschrieben, die stündlich ca. 20 lbs. weißen P bei seinem Kp. (280°) in roten P umwandelt, indem bei 5–6 Std. Verbleiben bei 280° ca. 30–50% roter P entstehen, während der verdampfende unveränderte weiße P wieder in den Prozeß zurückgeführt wird. (Ind. Engng. Chem. 40. 357–67. Febr. 1948. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Authority.) BEHRLE. H 264

Aktieselskabet Norsk Aluminium Co., Oslo, Norwegen (Erfinder: E. Brodal und H. Guldhav), *Vorbehandlung von fluorhaltigem Silicatmaterial der Art, wie es als Nebenprodukt beim alkal. Aufschluß von Flußspat in Gegenwart von Kieselsäure in freier oder gebundener Form erhalten wird*. Derartige Rückstände enthalten noch ca. 20% des F neben großen Mengen von Ca-Silicat u. lassen sich durch Flotation nur unwirtschaftlich auf eine für den neuerlichen Aufschluß hinreichende Konz. aufarbeiten. Zur Aufarbeitung werden diese Rückstände nun mit einer sehr verd. Säure, z. B. einer 0,2%ig. HCl, behandelt. Hierdurch kann z. B. ein Schlamm mit 20% CaF₂, 7% SiO₂ u. 65% 2 CaO · SiO₂ auf einen Schlamm mit 62% CaF₂, 22% SiO₂ u. 10% 2 CaO · SiO₂ konz. werden. (Schwed. P. 123 555 vom 17/9. 1942, ausg. 14/12. 1948. N. Prior. 18/7. 1942.)

JÜRGEN SCHMIDT. H 261

Basic Refractories Inc., *Trennung von MgCO₃ und CaCO₃*, MgCO₃ u. CaCO₃ können durch Schaumflotation mit Na-Naphthenat oder Coniferenteer-Destillaten voneinander getrennt werden. Hierbei sammelt sich das MgCO₃ im Schaum an u. CaCO₃ verbleibt in der Flüssigkeit. Auf 1 t festes Material in 5–15%ig. Suspension werden 1,2 lbs. Flotationsmittel angewandt. (E. P. 614 640, ausg. 20/12. 1948.)

KÄLIX. H 233

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand, Italien. *Herstellung von löslichem Aluminiumfluorid*. Man gewinnt lösl., kristallisiertes AlF₃ · 3,5 H₂O aus wss. Lsgg. von AlF₃, indem man das Auskristallisieren in Ggw. von als Impfstoff wirkendem, kristallisiertem AlF₃ bei Temp. zwischen 22 u. 50° vornimmt. — Beispiel: 10 m³ einer AlF₃-Lsg. von 20° Bé mit einem Geh. von 1500 (kg) AlF₃ werden auf 30–35° erhitzt u. unter Rühren mit 1000 feuchtem, aus vorhergehenden Arbeitsgängen stammenden AlF₃ · 3,5 H₂O mit 52% AlF₃ versetzt. Nach 12std. Rühren wird die Suspension filtriert u. man erhält 6,5 m³ Mutterlauge mit 3° Bé sowie 3500 feuchtes Kristallsalz mit 52% AlF₃. (Schwz. P. 254 234 vom 28/11. 1946, ausg. 16/12. 1948. It. Prior. 29/4. 1944.)

NEBELSIEK. H 294

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Chippis, Schweiz. *Herstellung von Aluminiumfluorid aus Borfluorwasserstoffsäure (I)*. Man behandelt eine wss. Lsg. von I mit Al(OH)₃ bei Temp. von 60° bis zum Kp. der Lsg., vorzugsweise bei 75°, unter Zusatz von wasserhaltigem AlF₃ als Impfstoff, rührt 16–30 Std., trennt das ausgefallte wasserhaltige AlF₃ ab u. erhitzt dann zur Austreibung des Hydratwassers auf 300–500°, vorzugsweise auf 350–450°. — Beispiel. (Schwz. P. 250 895 vom 17/10. 1946, ausg. 16/2. 1948.)

NEBELSIEK. H 294

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Chippis, Schweiz. *Herstellung von Aluminiumfluorid aus Calciumfluorid*. Man schließt CaF₂, z. B. Flußspat, mit einer warmen, wss. Lsg. von H₂SO₄ u. B(OH)₃ auf, versetzt die erhaltene Lsg. von Borfluorwasserstoffsäure mit Kalk u. fällt den Rest der Sulfationen mit BaCO₃, PbCO₃ oder Benzidin bei Temp. oberhalb 60°. Darauf verrührt man die Lsg. bei 75° mit Al(OH)₃ unter Zusatz geringer Mengen von AlF₃ als Impfstoff, filtriert u. trocknet anfangs bis 100°, später bei 350–450°. — Beispiel. (Schwz. P. 250 896 vom 17/10. 1946, ausg. 16/2. 1948.) NEBELSIEK. H 294

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Charles N. Kimberlin jr., Baton Rouge, La., V. St. A., *Beschleunigte Herstellung von Tonerdehydrosol durch Behandlung von amalgamiertem Aluminiummetall* mit einer verd. wss. Lsg. einer organ. Säure unter Einblasen eines sauerstoffhaltigen Gases, z. B. Luft. — Man verwendet z. B. eine verd. wss. Essigsäure von 0,5–2% bei 80–150° F in einer Zeit von 1–12 Stunden. (A. P. 2 453 847 vom 14/3. 1946, ausg. 16/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. H 294

Aktieselskabet Norsk Aluminium Co., Oslo (Erfinder: Magne Hafstad, Besserud und Dag Nickelsen, Oslo), Norwegen. *Herstellung von Natriumaluminat.* Man setzt Kalkaluminat mit dünner Sodalslg. von geringem Gehalt an NaOH in mindestens zwei Stufen um, wobei in einer Stufe Kalkaluminat im Überschuß verwendet wird, u. zwar wird das Kalkaluminat in mehreren Anteilen mit der Lauge in Kontakt gebracht. Der letzte Anteil des Aluminates wird zugesetzt, ehe $\frac{3}{4}$ des anfänglichen Sodageh. der Lauge dieser Stufe umgesetzt sind. — Beispiel: Man beschickt einen Rührwerksbehälter mit 200 m³ Lauge (18,5 g/Liter Na₂CO₃ u. 5,2 g/Liter Al₂O₃) bei einer Temp. von 42°, setzt 4,7 t Kalkaluminatschlacke [3,97(%) SiO₂, 49,15 Al₂O₃, 41,20 CaO, 3,02 TiO₂, 0,90 FeO u. 0,48 MgO] zu, u. zwar je Min. 470 kg. Alsdann rührt man 3 Std. lang. Der SiO₂-Geh. der Lauge beträgt nun 0,075%. Die Schlammanalyse zeigte eine Extrahierbarkeit von 96,7%. (Schwz. P. 248 799 vom 26/8. 1943, ausg. 1/3. 1948.) NEBELSIEK. H 294

Aktieselskabet Norsk Aluminium Co., Oslo (Erfinder: Magne Hafstad, Besserud bei Oslo, und Dag Nickelsen, Oslo), Norwegen. *Herstellung von kieselsäurearmem Natriumaluminat aus technischen Kalkaluminaten.* Kalkaluminat wird mit einer zur vollständigen Umsetzung ungenügenden Menge Sodalslg. behandelt, welche noch NaOH enthält. Man hält in der gebildeten Aluminatlauge eine mindestens annähernd gleiche Konz. an NaOH aufrecht wie in der ursprünglichen Na₂CO₃-Lsg. u. wählt den Überschuß an Kalkaluminat so, daß der unvollständig extrahierte Schlamm in ein stabiles, eine große Sinkgeschwindigkeit aufweisendes, kieselsäurereichereres Prod. übergeführt wird, während die entstehende Natriumaluminatlauge einen geringen Geh. an SiO₂ aufweist. (Schwz. P. 252 527 vom 8/9. 1943, ausg. 1/10. 1948.) NEBELSIEK. H 294

National Lead Co., New York, N.Y., übert. von: Joseph L. Turner, Fair Haven, und Walter W. Plechner, Metuchen, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Titandioxyd aus Titanerz.* Das fein zerklümmerte, wesentliche Mengen Fe enthaltende Erz (z. B. Ilmenit) wird bei Temp. zwischen 70° u. dem Kp. mit so viel 18–35%ig. wss. HCl behandelt, daß neben geringen Mengen des Ti alle HCl-lösl. Beimengungen bis auf geringe Reste in Lsg. gehen (empfohlen wird ein Überschuß von ca. 35% über die theoret. erforderliche Menge HCl). Anschließend wird filtriert u. das FeCl₂-FeCl₃-reiche Filtrat später aufgearbeitet. Der nur noch wenig Fe, jedoch noch fast alles Ti enthaltende Rückstand (Titankonzentrat) wird mit einem feinerkleinerten Red.- u. einem Bindemittel vermischt [z. B. 20 (Teile) Kohle u. 15 Teer auf 100 trockenen Konzentrats] u. brikettiert. Diese Briketts werden erhitzt, um alle flüchtigen KW-stoffe abzutreiben, die bei dem folgenden Chlorieren zur Bldg. von Phosgen u. HCl u. damit zu einem Cl₂-Verlust führen würden. Danach werden die Briketts in einem Turm unter Zuführen von Cl₂ u. Luft bei 600–700° chloriert, die abziehenden Fe- u. Ti-Chloriddämpfe kondensiert, die in TiCl₄ unlösl. Fe-Chloride durch Filtrieren aus dem Kondensat entfernt (u. dem oben erwähnten FeCl₂-FeCl₃-reichen Filtrat zugefügt). Das verbleibende, fast reine TiCl₄ wird vorsichtig mit W. (oder dem später anfallenden erschöpften Elektrolyten) versetzt, bis der Ti-Geh., berechnet als TiO₂, auf ca. 150–350 (vorzugsweise 290) g/Liter gesunken ist. Nach Zugabe von (z. B. 6 Gew.-%, bezogen auf den Ti-Geh. der Lsg.) Titankeimen als Kristallisationshilfe wird durch Kochen (ca. 45 Min. lang) unter Rückflußkühlung hydrolysiert, bis über 90% (vorzugsweise bis 98%) des Ti(OH)₄ ausgefallen sind. Das Ti(OH)₄ wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet u. zu TiO₂ calciniert. Das anfallende Filtrat (wss. HCl-Lsg.) wird in den Kreisprozeß zurückgeführt u. zum Auslaugen weiterer Mengen Erzes verwendet. Die oben erwähnte Aufarbeitung des (nach dem Auslaugen des Ausgangsprod. mit HCl u. anschließenden Abfiltrieren der Ti-reichen Rückstände anfallenden) FeCl₂-FeCl₃-reichen Filtrats geschieht auf folgende Weise: Neutralisieren der freien HCl durch Zugabe von Fe-Spänen, Elektrolysieren der neutralen Lsg. unter Gewinnung von elektrolyt. Fe einerseits u. Cl₂-Gas andererseits, das zum Chlorieren verwendet u. damit in den Kreisprozeß zurückgeführt wird wie der erschöpfte Elektrolyt, der zum Verdünnen des nach dem Chlorieren kondensierten u. durch Filtrieren gereinigten TiCl₄ verwendet wird. (A. P. 2 441 856 vom 1/8. 1942, ausg. 18/5. 1948.) SCHREINER. H 321

Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares, *Doppelsulfate von Na und Zr* können aus Lsgg. krist. werden, die 0,6–2 Mol. Na₂SO₄ auf 1 Mol ZrO₂ enthalten. Aus Lsgg. mit 3–10 Mol SO₃ auf 1 Mol ZrO₂ krist. beim Abkühlen Zr(SO₄)₂ · Na₂SO₄ · 4H₂O aus u. aus Lsgg. mit 2,3–6 Mol SO₃ auf 1 Mol ZrO₂ beim vollständigen Eindampfen Zr(SO₄)₂ · 0,75 Na₂SO₄ · H₂O. (E. P. 606 681, ausg. 18/8. 1948.) KALIX. H 322

Westinghouse Electric International Co., *Reduktion von Ammonmolybdat.* 5 kg (NH₃)₆Mo₇O₂₁ · 4H₂O werden in ein auf 180° gehaltenes Reduktionsrohr eingeführt u. dieses in der ersten halben Std. auf 430°, in der nächsten Std. auf 630° erhitzt. Dann werden zur Verdrängung des durch die Red. freigesetzten NH₃ pro Min. 12 ccm W. eingeleitet u. nach einer weiteren Viertelstunde H₂ in einer Menge von 30 cub.-ft./Stunde.

Nach $\frac{3}{4}$ Std. wird die H_2 -Menge auf 50 cub.-ft./Std. erhöht u. diese Menge $\frac{1}{2}$ Std. aufrechterhalten. Dann wird die Temp. innerhalb von 1 Std. auf 1040° gesteigert u. diese Temp. $3\frac{1}{2}$ Std. beibehalten. Dann ist das gesamte Molybdat zu metall. Mo reduziert. (E. P. 609 487, ausg. 1/10. 1948.) KALIX. H 336

Société Anonyme pour les Applications de l'Électricité & des Gaz Rares Établissements Claude-Paz et Silva, Paris, Frankreich. *Reinigung von Wolframsäure*. Man löst ein ammoniakal. p-Wolframsalz bei ca. 100°, beispielsweise 60–80°, hält diese Temp. solange aufrecht, wie zum vollständigen Lösen erforderlich ist, dann filtriert man die Verunreinigungen ab u. fällt aus der Lsg. durch Zusatz einer Säure, z. B. HCl oder HNO_3 , die Wolframsäure aus. Schwz. P. 251 115 vom 31/5. 1945, ausg. 16/7. 1948. F. Prior. 26/5. 1944. E. P. 611 411, ausg. 29/10. 1948.) NEBELSIEK. H 337

Martinus Hendricus Caron, Holland, *Abtrennen des Nickels vom Kobalt aus Lösungen*, die außer diesen beiden Metallen (u. unvermeidlichen Verunreinigungen) nur noch NH_3 u. CO_2 enthalten. Eine solche Lsg., die z. B. 2 (%) Ni, 0,1 Co, 6 NH_3 u. 4 CO_2 enthält, wird stufenweise eingedampft, bis im Ni-Nd. auch merkliche Mengen Co auftreten. In einem vierstufigen Beispiel enthielt der 1. Nd. 563,1 (mg) Ni u. 0,60 Co, der 2. Nd. 5623,1 Ni u. 6,24 Co, der 3. Nd. 281,0 Ni u. 17,62 Co, der 4. Nd. 134,7 Ni u. 48,1 Co. Die Ndd. enthielten also 0,107 (%); 0,111; 5,9; 26,3 Co. Die beiden ersten Ndd. enthielten ca. 94% des gesamten Ni-Geh. u. die beiden letzten Ndd. ca. 90% des gesamten Co-Geh. der ursprünglichen Lösung. (F. P. 931 701 vom 31/7. 1946, ausg. 2/3. 1948.) SCHREINER. H 356

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

A. Steopoe, *Beitrag zur Untersuchung der Mörtel für Backsteinmauern*. Zur Prüfung der Eigg. der Kalk-Sand-Mörtel unter Bedingungen ähnlich den bei Backsteinmauern hat Vf. ein neuartiges Verf. (einschließlich der dazu erforderlichen Geräte) zur Herst. von Prüfständen entwickelt. Aus fl. Mörtel stellt er sie in näher beschriebenen Gießformen her, die Gipsplatten als Boden (für Prüfstände für Festigkeits- u. Putzmörtelunterss.) bzw. als Boden u. als zusätzlich entsprechend belastbaren Deckel (für Fugenmörtelunterss.) besitzen, um so die Wasserabsorption der Backsteine nachzuahmen. — Weiter stellt Vf. eine neue charakterist. Konstante für Mörtel auf: das Prozentverhältnis der Differenz aus Ausgangs- u. Endvol. (bei den durchgeführten Verss.) zum Ausgangsvolumen. Er nennt sie „tassement dans l'oeuvre“ u. hat sie aus Verss. mit 8–15% je nach Art des Mörtels ermittelt. Abb. sowie Zahlentabellen (D., Schrumpfung, mechan. Festigkeit, Deformation bei Belastung, Wasserdurchlässigkeit u. a.). — 9 Literaturangaben. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C. 1947. 311–14. Aug./Sept. Bukarest, École Polytechnique, Section d'Études du Labor. de Résistance et d'Essais des Matériaux.) GEBAUER. 6226

A. Steopoe, *Beitrag zur Untersuchung der Mörtel für Backsteinmauern*. 2. Mitt. *Untersuchungen an fetten Kalksorten*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über eingehende Unterss. an 4 verschied. Sorten „fetten“ Kalkes (97,8–98,63% CaO in calciniertem Zustand) auf ihr Verf. gegenüber W. u. ihren Einfl. auf die Mörteligg., bes. hinsichtlich des Raumgewichtes u. der Festigkeit. Die beim Löschen die größte Menge Kalkbrei (geringstes Raumgewicht) ergebende Kalksorte führte zu Mörteln, die sowohl bei lufterhärteten (28 Tage) Prüfständen (bei Druck u. Biegung) aus Mörtel, als auch bei aus 3 Halbziegeln u. Mörtelfugen aufgebauten Säulen (Druck) u. bei auf Schub beanspruchten Mörtelfugen zwischen Ziegeln die niedrigsten Festigkeitswerte zeigten. Dagegen führte ein Kalk, der beim Löschen das kleinste Breivol. (also größtes Raumgewicht) ergab, zu den besten Festigkeitswerten des Mörtels. Vf. schließt daraus, daß zwischen der üblichen Handelsbewertung (nach der größten erzielten Breimenge) eines Kalkes u. seinen techn. Eigg. keine direkte Proportionalität besteht. Der techn. Wert eines Kalkes kann allein nach den Ergebnissen von (den Bedingungen der Praxis am besten angepaßten) Prüfungen beurteilt werden, wobei die Prüfung der Scherfestigkeit der Mörtelfugen als die wichtigste angesehen wird. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C. 1948. 233–37. Aug./Sept.) GEBAUER. 6226

Corning Glass Works und John McKinney Mochel, V. St. A., *Herstellung feuerfester, stromleitender Massen auf Grundlage von SnO_2* , gek. durch einen geringen Zusatz, z. B. 0,5%, an Sb-, As-, Bi-, Ta-Oxyd, neben einer Verb. von Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co, Ni, auch Zn. Beispiel für die Zus.: 100 (Teile) SnO_2 , 0,5 CuO u. 1 Sb_2O_3 . Auch bis zu 40 Gew.-% Zirkon können verwendet werden. Die Mischungen werden gepreßt oder gegossen u. dann, zweckmäßig in oxydierender oder nicht reduzierender Atmosphäre, auf 1350–1450° erhitzt. Durch Zugabe von Schamotte (bis 50%) verhindert man die Entstehung von Sprüngen in den ungebrannten Stücken beim Trocknen u. vermindert man den Volumenverlust im Feuer. — Die Prodd. widerstehen der korrodierenden u.

erodierenden Wrkg. von geschmolzenem Glas u. eignen sich daher z. B. für die Verwendung als *Elektroden, die mit Glasschmelzen in Berührung kommen.* (F. P. 939 970 vom 27/1. 1947, ausg. 30/11. 1948. A. Prior. 1/2. 1946.) DONLE. 6173

Leeds and Northrup Co., Philadelphia, Pa., übert. von: George A. Perley, Wyncote, Pa., V. St. A., *pH-Messung mit Glaselektroden.* Bei der Best. der Konz. von Säuren u. Basen mit Glaselektroden wird durch deren besondere Zus. der Na-Fehler, der durch die Auswechslung von Na^+ aus der Lsg. mit Glasbestandteilen entsteht, bei $2n\text{Na}^+$ -Lsg. u. $25-35^\circ$ u. $\text{pH} 12,8-13$ herabgesetzt, u. zwar ausgedrückt als pH -Wert auf unter 1 bis zu 0, herab. Ferner wird die Zeit- u. Temperaturabhängigkeit der Elektrode so weit besenkt, daß diese 6 Monate bis 2 Jahre lang u. von 0 bis ca. 100° prakt. brauchbar ist. Außerdem wird der elektr. Widerstand der Elektrode zur Vermeidung bes. von Kriechströmen gesenkt u. eine nicht entglasende, mechan. feste Elektrode hergestellt. Dies alles wird erreicht durch Zusatz eines oder mehrerer durch Na^+ -Lsg. möglicht nicht angreifbarer Oxyde (OM) zum Glase in dem Sinne, daß das Verhältnis O : Si im Glas bei niedrigem SiO_2 -Geh. erhöht wird. Dieses OM soll 0,5–6 (Mol.-%) ausmachen bei 59–66 SiO_2 u. in dem Maße mehr zugesetzt sein, wie der SiO_2 -Geh. geringer gewählt ist. Die Glaszus. soll sein: $\text{R}_2\text{O}-\text{MO}-\text{OM}-\text{SiO}_2$. R_2O sind 17–32, besy. 22–28 (Mol.-%) Li_2O u. 0–3 eines Oxydes von Cs, Rb, K, Na. MO sind 3–9 eines Oxydes von Ca, Sr, Ba, Mg. OM sind Oxyde der seltenen Erden, z. B. CeO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 usw., oder ZrO_2 , TiO_2 , TeO_3 , P_2O_5 , Cb_2O_5 , Ta_2O_5 , ThO_2 , As_2O_5 , UO_2 . Die Gläser werden im Pt-Tiegel bei $1700-2400^\circ\text{F}$ aus Quarzsand u. z. B. den Nitraten der Zusatzmetalle erschmolzen u. bei möglichst tiefer Temp. in O_2 -armer Flamme geformt. — 8 Tabellen u. 1 Schaubild. (A. P. 2 444 845 vom 9/5. 1946, ausg. 6/7. 1948.) B. SCHMIDT. 6201

Polaroid Corp., übert. von: Elkan R. Blout, Cambridge, Mass., *Doppelbrechende Schicht aus Isophthalsäure.* In einem Tiegel aus Porzellan, Ni oder rostfreiem Stahl wird im Hochvakuum Isophthalsäure verdampft u. auf einer Glasplatte niedergeschlagen, die sich in $3\frac{1}{2}-4$ in. Abstand über der Tiegelöffnung befindet, dazwischen ist ein Sieb zur Zurückhaltung aus dem Tiegel herausgeschleuderter fester Partikel angeordnet. Die gesamte Anordnung befindet sich unter einer großen Glasglocke, die auf 10^{-4} bis 10^{-6} mm Hg evakuiert ist. Der Tiegel wird elektr. auf $285-290^\circ$ erhitzt u. die Glasplatte auf $60-65^\circ$ gehalten. Dann bildet sich auf ihr innerhalb von 15 Min. eine mehrere λ dicke Schicht mit starker Doppelbrechung für schräg auftreffendes Licht. (A. P. 2 447 792 vom 24/3. 1945, ausg. 24/8. 1948.) KALIX. 6201

Polaroid Corp., übert. von: Mark Hyman jr., Cambridge, Mass., V. St. A., *Doppelbrechende Schichten aus Kunstharzen.* In einem Tiegel aus Porzellan, Ni oder rostfreiem Stahl wird im Vakuum ein synthet. Harz mit einem Mol.-Gew. um 1000, das unzersetzt sublimierbar ist, verdampft u. die Dämpfe auf einer Glasplatte aufgefangen, die etwa 4 in. über der Tiegelöffnung angeordnet ist. Dazwischen befindet sich ein Sieb zum Zurückhalten fester herausgeschleuderter Teile. Der Tiegel wird auf ca. 335° elektr. erhitzt u. befindet sich mit der gesamten übrigen Anordnung unter einer großen Glasglocke, die auf ca. 10^{-4} bis 10^{-6} mm Hg evakuiert ist. Die Glasplatte wird auf $60-65^\circ$ gehalten, dann bildet sich darauf eine 0,005 in. dicke Schicht innerhalb von 25–30 Min., die für schräg auftreffendes Licht stark polarisierend ist. Verwendbare Harze sind z. B.: *Polyindene*, die unter den Handelsnamen „Gelva“ u. „Nevillit“ bekannten *hydrierten Polyindene*, *Glycerylabietat* („ester gum“), *Äthylglykolabietat* usw. Den Harzen können polare Verbb. mit COOH - oder NH_2 -Gruppen zugesetzt werden, z. B. *Iso- oder Terephthalsäure*, *Uracil*, *Melamin*, *Strychnin*, *Xanthin*, *Harnsäure* usw. (A. P. 2 447 805 vom 11/4. 1945, ausg. 24/8. 1948.) KALIX. 6201

Turners Asbestos Cement Co., Ltd., Rochdale, Großbritannien (Erfinder: J. O. Cutter und H. Homer), *Färben von Asbestzement und ähnlichen Stoffen.* Man verwendet als Färbemittel ein pulverförmiges Gemisch aus einem Farbstoff u. einem Bindemittel, das wie Asphalt, Pech oder arom. Erdölrückstände, durch Erhitzen schmelzbar ist. Das Gemisch wird auf den Asbestzement, solange dieser in noch plast. Zustande ist, aufgetragen. Dann wird erhitzt, so daß sich eine zusammenhängende dünne Überzugsschicht bildet. Z. B. verwendet man als Bindemittel ein Gemisch aus 70% Trinidad-Épuré-Asphalt u. 30% synthet. Bitumen mit einem Erweichungspunkt von $80-90^\circ$. Dieses Gemisch schmilzt bei ca. $316-321^\circ$. (Schwed. P. 123 697 vom 16/9. 1946, ausg. 28/12. 1948.) JÜRGEN SCHMIDT. 6235

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

A. P. Winogradow und Ch. G. Winogradowa, *Molybdän in den Böden der UdSSR.* 1 g Boden wurde mit KNaCO_3 geschmolzen u. Mo colorimetr. als Rhodanidkomplex in Isoamylalkohol in Ggw. von Fe-Salzen (Farbvertiefung) bestimmt. Es zeigte sich, daß die größte Mo-Menge (bis $1,2 \cdot 10^{-3}\%$) in einigen Tundraböden der Kola-Halbinsel ge-

funden wurde. Die verschied. Böden enthielten $1,5 \cdot 10^{-4}$ bis $1,2 \cdot 10^{-3} \%$ Mo gegenüber $2 \cdot 10^{-4} \%$ im Massivgestein. Ferner ergab sich, daß die tiefer liegende Bodenschicht B im allg. an Mo ärmer war als die Oberschicht A u. die tieferen Schichten. Augenscheinlich hatten die Pflanzenwurzeln das Mo dieser Schicht B entzogen. Leguminosen speichern in den Knöllchen u. Samen bedeutende Mo-Mengen. Die als teartness bekannte Krankheit des Rindviehs tritt demnach nur dort auf, wo der Mo-Geh. um eine Größenordnung höher liegt als in den Böden der russ. Ebene. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 657—59. 11/10. 1948. Vernadsky-Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 6304

N. Ss. Awdonin, *Granuliertes Superphosphat*. (Vgl. C. 1950. I. 776.) Der Ausnutzungskoeffizient der Phosphorsäure (I) des Superphosphats (II), der in den üblichen Anwendungsarten in der 1. Kultur nur 10—20% beträgt, während sich die Hauptwrkg. in der 2. u. bes. in der 3. Kultur zeigt, wurde vornehmlich durch Reiheneinbringung von granuliertem II mit der Saat auf rund 14—28% erhöht. 30 Tage dauernde Verss. mit 60 bis 600 kg granuliertem bzw. gewöhnlichem II bei 60% des möglichen Feuchtigkeitsgeh. des Bodens ergaben, daß 70—90% des granulierten II ihre Form behielten. Weiter zeigte die Best. der wasserlös. I in Düngern, daß der Boden aus granuliertem II 7,6—12,6% der eingeführten I aufnahm, während bei Einbringung des gewöhnlichen II die Aufnahme an wasserlös. I zwischen 65,7 u. 82,1% schwankte, so daß sich die Aufnahme von I durch den Boden durch die Körnung um das 8fache erniedrigte. Die erhöhte Düngerwrkg. wird auf den infolge der Oberflächenverkleinerung wesentlich verringerten Kontakt des granulierten II mit dem Boden zurückgeführt. Die günstige Auswrkg. der Granulation tritt in bes. Maße auf Roterdeböden, die reich an Sesquioxiden sind, zutage, ist aber auch in hohem Maße auf Schwarzerdeböden vorhanden. Sie ist um so stärker, je ärmer der Boden an lösl. Formen des P ist. Stark von der Reiheneinbringung von granuliertem II beeinflusste Kulturen sind Mohn, Steckrübe, Kok-Saghyz, Luzerne, Zuckerrübe, Tomaten, Salat u. einige andere. Zu den Saaten mit mittlerer Beeinflussung gehören Winterroggen, Sommerweizen, Hirse, Reis, Möhre, Radies, Speiserübe, Flachs u. Jute. Wenig oder überhaupt nicht wirksam ist die Granulation bei der Gemüsebohne. Die Einbringung von gekörntem II ermöglicht vor allem bei kleinem Korn wie Luzerne, von der für die Aussaat nur 4—5 kg/ha benötigt werden, wesentliche Ersparnisse. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 7. 42—52. Juli 1948. Wiss. Forschungsinst. für Gemüsebau.) FÖRSTER. 6304

M. W. Fedorow, *Die Fixierung von molekularem Stickstoff durch Azotobakter in Gegenwart von Amido- und Aminosäuren*. Ammoniumsalze, Nitrite u. Nitrate können von Azotobacter (I) aufgenommen werden, so daß ihre Ggw. in der Bodenlg. seine N-fixierende Aktivität herabsetzt. Der N der Amide wird von I nicht aufgenommen, deshalb muß man die Möglichkeit der Bldg. von Amidn als Primärprod. bei der Bindung von N_2 durch I ausschließen. Der N der verschied. Aminosäuren ist ebenfalls für I nur wenig zugänglich. Bei Zusatz von mehr als 40—50 mg Amino-N als Asparagin(II)- oder Glutaminsäure(III) wird die N-Bindung nur unwesentlich herabgesetzt. Infolge der langsamen Diffusion der Aminosäuren in die Zelle oder auch wegen Abwesenheit von Desaminasen kann der Amino-N für I den mol. N_2 nicht ersetzen. Kleine Gaben von II u. III erhöhen die Intensität der Bindung des atmosphär. N u. fördern die Synth. der N-Verbb., die an der Bldg. der Zellsubstanz beteiligt sind. Geringe Mengen II u. III werden demnach in der Zelle bei der Umaminierung verwendet. (Микробиология [Microbiology] 17. Nr. 6. 425—34. Nov./Dez. 1948. Moskau, Landwirtschaftsch. Timirjasew-Akad.) A. JACOB. 6306

R. I. Pikowskaja, *Die Mobilisierung von Bodenphosphaten im Zusammenhang mit der Lebensfähigkeit einiger Mikrobenarten*. In Phosphoriten u. in Böden sind 10 Bakterienarten (P-Mikroben) verbreitet, die $Ca_3(PO_4)_2$ so umwandeln, daß es in W. u. schwachen Säuren lösl. wird. Diese Fähigkeit ist wesentlich stärker als die von Azotobacter chroococcum (I), Clostridium pasteurianum (II), Bac. Mycoïdes u. den Nitrifikationsbakterien. Die biolog. Aufnahme von Phosphorsäure durch die Zellen von I u. II ist offenbar ein sek. Prozeß. Die von I u. II festgelegte P_2O_5 ist für höhere Pflanzen aufnehmbar. Die Nitrifikationsbakterien zeigen einen starken Bedarf an lösl. Phosphaten. Zwischen dem Geh. an lösl. P_2O_5 im Boden u. dem Nitratgeh. besteht ein Zusammenhang in dem Sinne, daß die optimale Nitrifikation nicht die Ursache, sondern die Folge der Ggw. von lösl. P_2O_5 im Boden ist. Ein Gefäßvers. mit Hafer, bei dem zu einer NPK-Grunddüngung P-Mikroben sowie I u. Nitrifikationsbakterien zugesetzt waren, zeigte eine wesentlich bessere Wrkg. der P-Mikroben. Die Anwendung der P-Mikroben als Bakteriendünger wird für zweckmäßig erachtet. Man kann damit auch schwerlös. Phosphatdünger behandeln, ehe man sie in den Boden einbringt. (Микробиология [Microbiol.] 17. Nr. 5. 362—370. Sept./Okt. 1948. Kiew, Sabolotnyi-Inst. für Mikrobiologie der UkrSSR u. Tbilissi, Wiss. Forschungsinst. für Hygiene des Minist. für Gesundheitswesen der GrusSSR.) A. JACOB. 6306

O. M. Dshumajew und A. K. Nossow, *Über die Entstehung von Kalisalpeter in den salpeterführenden Erden in der Ebene von Turkmenistan*. Das Vork. von Ssolontschak-Böden mit Salpeter (I)-Geh. in der Ebene von Turkmenistan ist ausschließlich an die Ruinen alter Städte, Burgen u. Friedhöfe gebunden. In Ssolontschak-Böden, die nicht in unmittelbarer Nachbarschaft alter Siedlungen liegen, ist der I-Geh. äußerst gering. I verdankt seine Entstehung der Tätigkeit der Mikroflora. Die I-Ssolontschak-Böden sind daher als biogeochem. Bldgg. anzusprechen. Der I-Geh. wird durch die mikrobiol. Tätigkeit bestimmt. N-fixierende u. nitrifizierende Bakterien vergrößern den I-Geh., denitrifizierende Bakterien vermindern ihn. Letztere arbeiten bes. intensiv in sandigen Böden. Die günstigsten Bedingungen für die Bldg. von I bestehen in leichten u. mittleren Lehmböden. Schwere Böden u. Sandböden enthalten weniger I. Die schweren Böden sagen den Nitrifikationsbakterien wegen der geringen Durchlüftung nicht zu. (Почвоведение [Pedology] 1948. 373—80. Juni. Inst. für Botanik u. Pflanzenbau der Turkm. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) PINKOW. 3606

G. J. Broekhuysen und W. Macnae, *Die Kartoffelraupen-Seuche (Agrostis spec.) von Tristan da Cunha*. Die Kartoffelraupen, die der Gattung *Agrostis* angehören, sind erst aufgetreten, nachdem die bisherige Düngungsweise mit Braunalgentanen (*Macrocyttis*) aufgegeben u. Schafdünger verwendet wurde. Die Blätter der Kartoffelstauden werden total abgefressen. Die Bekämpfung mit *Pb-Arsenat* ist unbefriedigend gewesen, am wirksamsten erwies sich *DDT*. Jedoch sind die Feldverss. noch zu wenig umfangreich, um endgültige Aussagen machen zu können. (Nature [London] 162. 225—26. 7/8. 1948. Kapstadt, Univ., Dep. of Zool.) MOEWUS. 6312

J. K. Eaton und R. G. Davies, *Die Giftwirkung von Azo- und anderen Verbindungen auf die rote Spinnenmilbe auf Obstbäumen*. 28 Verbb., deren „konstitutionelle Ähnlichkeit“ darin besteht, daß 2 Benzolringe durch zwei verschied. Brückengruppen verbunden sind, wurden gegen verschied. Entwicklungsstadien von *Metatetranychus ulmi* (KOCH) u. *Tetranychus telarius* L. auf insekticide Wirksamkeit geprüft. Azoxybenzol u. Benzylbenzoat erwiesen sich gegen beide Stadien so toxisch wie Azobenzol. Die Azogruppe scheint für die Giftigkeit nicht wesentlich zu sein. (Nature [London] 161. 644—45. 24/4. 1948. Nr. Maidstone, Kent, East Malling Res. Station.) RIEMSCHEIDER. 6312

F. C. Bishop und E. F. Knipling, *Über die Anwendung von Insekticiden bei Vieh*. Die Kenntnisse über die Wirksamkeit von Insekticiden gegen einige der wichtigeren für Vieh schädlichen Insekten werden zusammengefaßt. (Ind. Engng. Chem. 40. 713—16. April 1948. Washington, U. S. Dep. of Agric., Entomol. Plant. Quarantine.) RIEMSCHEIDER. 6312

Paul D. Harwood, *Hexachlorcyclohexan und Geflügelfleisch*. Im Gegensatz zu HIXSON u. MUMA (C. 1947. E. 598) wird festgestellt, daß das Fleisch von Hühnern, deren Sitzstangen mit HCH-Präpp. behandelt worden sind, geschmacklich nicht beeinflußt wird. Nur die Eier u. das Fleisch von Hühnern, die in geschlossenen Häusern gehalten werden, erhalten einen schlechten Beigeschmack. (Science [New York] 107. 113. 30/1. 1948.) RIEMSCHEIDER. 6312

—, *Fliegenbekämpfung in der Nahrungsmittelindustrie*. In einem elektr. auf 266° F erhitzten Behälter („Aerovap“) wird *DDT* geschmolzen, wobei gleichzeitig eine geringe Menge verdampft. Die Dämpfe werden durch einen Ventilator in den zu schützenden Raum getrieben. In 24 Std. wird im Aerovap ca. 1 g *DDT* vergast, was genügt, um einen Raum von 20000 cft. frei von Fliegen zu halten, wobei keinerlei Geruch auftritt. (Food. Ind. 20. 116. 210. 212.) Mai 1948.) KALIX. 6312

R. Balks und O. Wehrmann, *Fortschritte der Agrikulturchemie in der Ermittlung des Nährstoffbedürfnisses der Kulturböden*. Für die Beurteilung der Fruchtbarkeitsverhältnisse der Kulturböden im Hinblick auf die landwirtschaftliche Praxis sind zwei Faktoren ausschlaggebend: 1. die vorherrschende Bodenrk., die im wesentlichen bestimmt wird durch den Versorgungsgrad mit Ca; 2. der Geh. des Bodens an lösl. K u. Phosphorsäure. Die Methoden zur Ermittlung des Kalkbedarfs werden einzeln besprochen, die Lactat- u. die Keimpflanzenmeth. ausführlich beschrieben. Die Böden werden, den Bedürfnissen der Praxis entsprechend, in nährstoffarme, mittelmäßig u. ausreichend versorgte eingeteilt. (Beitr. Agrarwiss. Nr. 3. 24—32. 1948. Ebstorf, Landwirtschaftl. Untersuchungs- u. Forschungsanstalt.) R. WALCKER. 6324

W. Frömel, *Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden*. Es wurden drei Moorböden (Karolinenfeld, Karlshuld, Dingolfing) sowie die daraus durch NaOH- bzw. NaF-Extraktion hergestellten Huminsäuren auf ihre Löslichkeit in NaOH (wechselder Konz.) untersucht u. die Ergebnisse in Löslichkeitskurven dargestellt. Während Dingolfing mol.-disperse Auflösung (typ. Winkelkurve) zeigt, folgen die beiden anderen Böden der Bodenkörperregel (OSTWALD-RÖDIGER, Kolloid-Z. 49. [1929.] 314). Bei mittleren

Bodenkörpermengen u. Lösungsmittelkonz. zeigen die NaF-extrahierten Huminsäuren regelmäßige Peptisationskurven. Die NaOH-extrahierten Huminsäuren zeigen Löslichkeitsabnahme mit steigender Einwaage. Hierfür wird eine Deutung gegeben, die Ergebnisse colorimetr. u. oxydimetr. Messungen werden besprochen. (Kolloid-Z. 111. 166—74. Dez. 1948. Weihenstephan, Hauptvers.-Anstalt für Landwirtschaft der TH München.)
V. WILPERT. 6324

Virgil H. Freed, *Qualitativer Nachweis von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure*. Zum Nachw. von Spuren von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I), z. B. in Benzolextrakten aus pflanzlichem Material, erweisen sich die bisher bekannten Rkk. als zu unspezif. oder zu unempfindlich. Die mitgeteilte Rk., die in der Bldg. einer weinroten Färbung bei Erwärmung von I mit konz. H_2SO_4 u. 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (II) besteht, erlaubt noch den Nachw. von 0,15 g I/ml Extrakt. Bzl. als Extraktionsmittel stört die Rk. nicht, andere organ. Lösungsmittel (A) sind unzweckmäßig. Die Rk., deren Mechanismus im einzelnen noch nicht geklärt ist, ist nicht absol. spezif.; o-Chlorphenoxyessigsäure, 2,4-Dibromphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure u. Pentachlorphenoxyessigsäure zeigen gleiche Färbung. Zur Ausführung der Rk., die noch keine Eignung als colorimetr. Verf. besitzt, wird der I enthaltende Extrakt im Reagensglas zur Trockne gebracht, einige Kristalle von II (Überschuß) u. 2 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben u. 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 Min. auf 150° erhitzt; dabei Entw. der Farbe von Bläßrosa zu intensivem Weinrot. (Science [New York] 107. 98—99. 23/1. 1948.)
HANSON. 6328

Koninklijke Industrielee Mij. voorheen Noury & van der Lande N. V., Deventer, Holland, *Behandlung von lebendem, pflanzlichem Material*. Zur Beeinflussung der Lebensvorgänge der Pflanzen werden sie der Einw. einer den Rest einer Phenoxyessigsäure, welche im Benzolring durch eine Alkylgruppe sowie durch ein Halogenatom substituiert ist, enthaltenden Verb. ausgesetzt. Bes. geeignet sind Halogenalkylphenoxyessigsäuren, deren Salze u. Ester, die gemischt mit Talkum oder anderen inerten Füllstoffen, Emulgatoren u. dgl., in Pasten oder Lsgg. angewendet werden können. (Schwz. P. 250 585 vom 15/12. 1945, ausg. 16/6. 1948. Holl. Prior. 21/1. 1944.)
KARST. 6305

Jean Mayor, Lausanne, Schweiz, *Bodendesinfektionsmittel*. Ab- oder adsorbierende Trägerstoffe, wie Kieselgur, Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Holzkohlenkoks in Pulverform, Torf, Sägemehl oder Lignitpulver, werden mit einem Aldehyd der Formel $C_nH_{2n}O$, bes. Formaldehyd, in wss. Lsg., behandelt. Pulverförmige Insekticide, wie γ -Hexachlorcyclohexan, Sulfide oder Polysulfide der Erdalkalimetalle, Antipolymerisationsmittel, wie Alkalisalze, Sulfite, Erdalkalioxyde u. -peroxyde, u. Düngesalze, z. B. Nitrate, Phosphate, Ammon-, Kali-, Kalksalze u. dgl., können der M. noch zugesetzt werden. Die Mittel eignen sich in Pulverform bes. zur Desinfektion der Oberfläche von landwirtschaftlichen Kulturböden. (Schwz. P. 251 064 vom 24/4. 1946, ausg. 16/7. 1948.)
KARST. 6313

Gignoux & Cie., G. m. b. H., Lyon, Frankreich (Erfinder: Anatole Vesterman), *Herstellung fungicider Mittel*. Einer unlösl. Cu-Verb., die zur Verwendung in Form von wss. Brühen geeignet ist, wird eine Verb. zugesetzt, die eine kleine Menge der unlösl. Cu-Verb. in lösl. Form überführt. Bes. geeignet hierzu sind: NH_3 abgebende Prodd., wie NH_4Cl u. $(NH_4)_2SO_4$, die die Bldg. von lösl. komplexen Kupferammoniak-Verbb. bewirken, u. lösl. Cu-Salze, wie Kupferchlorid, Kupferartrat u. Kupferhydrazinsulfat. Man erreicht eine Beschleunigung der fungiciden Wrkg. durch die Anwesenheit von unlösl. u. lösl. Cu-Verbindungen. (Schwz. P. 248 391 vom 13/9. 1945, ausg. 2/2. 1948. F. Prior. 4/7. 1944 u. 15/6. 1945.)
KARST. 6313

L. Sonneborn Sons, Inc., Del., übert. von: Leo Liberthson, New York, N. Y., V. St. A., *Fungicides und insekticides Mittel*. Das Mittel besteht im wesentlichen aus kupferammoniakal. Erdölmahoganyulfonat der allg. Zus. $[Cu(X)_y](R_3SO_3)_2$, (R_3SO_3 = Erdölmahoganyulfonatrest; X = zur Vervollständigung eines Cu- NH_3 -Komplexes geeigneter Rest, bes. aus NH_3 , aliph., aliph.-aromat., aliph.-heterocycl. prim., sek. oder tert. Aminen; y = 4). Ein brauchbares Präp. erhält man z. B., wenn man zu einer Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 500 ccm W. 56 g NH_3 (26°) gibt u. diese Lsg. unter Rühren einer heißen wss. Dispersion von 150 g handelsüblichem mahoganyulfonsaurem Na (I) zusetzt. Nach dem Absetzen wird die untere wss., die Salzlsg. enthaltende Schicht abgezogen u. die obere mittels heißer Luft entwässert. Das erhaltene tief azurblaue viscose Prod. ist bei n. Temp. völlig öllöslich. Dispergiert man 100 g trockenölfreies I in 1 Liter heißem W., versetzt die Dispersion mit 60 g Triäthanolamin unter Rühren u. gibt dann unter weiterem Rühren eine Lsg. von 25 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 500 ccm W. zu, so koaguliert beim nachfolgenden Abkühlen das Cu-Triäthanolaminmahoganyulfonat (II) zu einem tiefblaugrünen Prod., das nach Abziehen des W. in einem Leichtölraffinat zu einer

50%ig. Lsg. aufgenommen wird, die mit heißer Luft entwässert wird. — Unter Mahoganyulfonaten sind hierbei die beim Sulfonieren von Petroleum-KW-stoffdestillaten mit rauchender H_2SO_4 nach Abziehen des Säureschlammes anfallenden Sulfonsäuregemische zu verstehen. Weitere Beispiele. (A. P. 2 455 687 vom 12/4. 1945, ausg. 7/12. 1948.)

W. HAUSWALD. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines zum Schutze von pflanzlichen Produkten gegen Schädlingbefall geeigneten Packmaterials*. Packmaterial aus Cellulosefasern, wie Säcke aus Jute u. andere Verpackungsmittel, werden mit kontaktinsektiziden Verbb. der Formel $X_3C-CH(Y)(Z)$, worin X ein Halogen u. Y u. Z einwertige carbocyclische Reste bedeuten, die je nur einen arom. Ring u. keine salzbildenden Substituenten enthalten, imprägniert. Das Material wird z. B. in Emulsionen von 1,1-Bis-(4'-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan eingetaucht, durch Abpressen oder Zentrifugieren von der überschüssigen Emulsion befreit u. bei Temp. unter 100° getrocknet. Die Schutzwirkung der derart behandelten Säcke bleibt auch nach mehrmaligem Waschen erhalten. (Schwz. P. 248 721 vom 7/5. 1945, ausg. 16/2. 1948.)

KARST. 6313

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bekämpfung von Schädlingen*. Zur Herst. von Staubeblägen auf Pflanzen werden Stäubemittel verwendet, die Schädlingsbekämpfungsmittel, z. B. Fungicide u./oder Insekticide, härtbare Aminoplaste, wie Carbamidharze oder Melaminharze, Härtungsbeschleuniger, z. B. Ammoniumsalze stärkerer Säuren, u. hygroskopische Substanzen enthalten. Als Schädlingsbekämpfungsmittel kommen Kupferoxychlorid, Bleiarzeniat, kieselfluorwasserstoffsäures Ba, S, 4,4'-Dichlordiphenyltrichlor-methylmethan, 3,6-Dinitromonochlorcarbazol, 2,4-Dinitrorhodanbenzol, Tetramethylthiurammono- u. -disulfid u. dgl. in Betracht. Härtungsbeschleuniger sind NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , Ammonoxalat, Ammonlactat, Ammonsalze des 2,4-Dinitrophenols u. organ. Sulfonsäuren. Durch Einw. der Luftfeuchtigkeit wird der Belag innerhalb kurzer Zeit hafter fixiert u. weist eine gute Dauerwrkg. auf. Die Mittel sind zur Bekämpfung von Meltau, Heu- u. Sauerwurm, roter Spinne, Schorf u. Apfelblütenstecher geeignet. (Schwz. P. 249 068 vom 4/12. 1945, ausg. 16/3. 1948.)

KARST. 6313

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bekämpfung von Schädlingen*. Es werden Verbb. der allg. Formel $X-R-Y$ verwendet, wobei X u. Y je eine Nitrilgruppe bedeuten u. R für einen Alkylrest mit 4–14 C-Atomen steht. Bes. geeignet sind *Sabancınsäuredinitril* u. *Adipinsäuredinitril*, die im Gemisch mit Netz- u. Haftmitteln oder inerten Substanzen zur Anwendung kommen. Die Mittel dienen zum Schutz von Pelzen, Federn u. Kulturpflanzen sowie zur Bekämpfung von Insekten in Räumlichkeiten, Ställen u. dgl. Die Konz. der Mittel beträgt ca. 5%. (Schwz. P. 253 872 vom 11/10. 1944, ausg. 16/11. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 245 599.)

KARST. 6313

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bekämpfung von Schädlingen*. Als Spritz- u. Staube-mittel werden Verbb. der allg. Formel $X-R-Y$ verwendet, wobei X u. Y je ein Halogenatom bedeuten u. R für einen aliph. Rest steht, der aus Alkylresten mit 2–14 C-Atomen besteht, die durch ein Element der 6. Gruppe des period. Syst. mit einem Atomgewicht von höchstens 33 miteinander verbunden sind. Bes. geeignete Verbb. sind: Hexamethylen-1,6-diol-bis-(β -chloräthyläther), Dekamethylen-1,10-diol-bis-(β -chloräthyläther), 2-Chlor-1,3-bis-(β -chloräthoxy)-propan, ω,ω -Dichlordibexylsulfid, Tetraäthylenglykoldichlorwasserstoffsäureester u. dgl. Netz- u. Haftmittel sowie inerte Stoffe können den Mitteln beigemischt werden. Sie dienen zum Schutz von Pelzen, Federn, Kulturpflanzen u. zur Vertilgung von Insekten. (Schwz. P. 253 873 vom 11/10. 1944, ausg. 1/12. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 245 599.)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers*. 1-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2,3-dioxypropan (I) wird mit einem die Hydroxylgruppe gegen Cl austauschenden Mittel, wie $SOCl_2$, Phosphorchloriden oder HCl, behandelt, wobei 1-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2,3-dichlorpropan, ein hellgelbes Öl, $Kp_{13} 182-184^\circ$ entsteht. Z. B. werden 23,8 (Teile) I, dargestellt aus 2,4-Dichlorphenolat u. Glycerinmonochlorhydrin, in 16 Pyridin gelöst. Man tropft unter Rühren 24 $SOCl_2$ ein u. hält die Reaktionstemp. durch Kühlung unter 50° . Dann wird unter Rühren 2 Std. auf $90-100^\circ$ erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis, stellt kongosauer u. äther. aus. Die Ätherlsg. wird mit verd. HCl, NaOH u. W. gewaschen u. über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdest. des Ae. wird das Öl erhalten, das zur *Schädlingsbekämpfung* u. bes. zur *Milbenvernichtung* dient. (Schwz. P. 252 059 vom 3/8. 1945, ausg. 1/9. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 247 177.)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers*. Man behandelt 1-(4'-Chlorphenoxy)-2,3-dioxypropan mit einem die OH-Gruppe gegen Cl austauschenden Mittel, wobei 1-(4'-Chlorphenoxy)-2,3-dichlorpropan, ein farbloses Öl, $Kp_{14} 168-172^\circ$, erhalten wird. *Schädlings-* u. bes. *Milbenbekämpfungsmittel*. (Schwz. P. 252 060 vom 3/8. 1945, ausg. 1/9. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 247 177.)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers*. Die neue Verb., das 1-(3'-Methyl-4'-chlorphenoxy)-2,3-dichlorpropan, ein farbloses Öl, Kp.₃ 112 bis 115°, wird hergestellt, indem man 1-(3'-Methyl-4'-chlorphenoxy)-2,3-dioxypropan mit einem die OH-Gruppe gegen Cl austauschenden Mittel behandelt. *Schädlingsbekämpfungsmittel*. (Schwz. P. 252 061 vom 3/8. 1945, ausg. 1/9. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 177.**)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers*. Man behandelt 1-(3'-Methyl-4'-chlorphenoxy)-2,3-dioxypropan mit einem zur Herst. von Bromwasserstoffestern geeigneten Mittel, z. B. HBr oder Phosphorbromiden, wobei ein farbloses Öl vom Kp._{0,8} 145–148°, das 1-(3'-Methyl-4'-chlorphenoxy)-2,3-dibrompropan, erhalten wird. *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bes. zur Milbenvernichtung. (Schwz. P. 252 062 vom 3/8. 1945, ausg. 1/9. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 177.**)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers*. An 3-Methyl-4-chlorphenylepipyridinäther wird HCl angelagert, wodurch eine neue Verb., das 1-(3'-Methyl-4'-chlorphenoxy)-2-oxy-3-chlorpropan, ein farbloses Öl vom Kp. 275 bis 277°, entsteht. *Schädlings- u. bes. Milbenbekämpfungsmittel*. (Schwz. P. 252 063 vom 3/8. 1945, ausg. 1/9. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 178.**)

KARST. 6313

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers*. An 3,4-Dichlorphenylepipyridinäther wird HCl angelagert. Es entsteht eine neue Verb., das 1-(3',4'-Dichlorphenoxy)-2-oxy-3-chlorpropan, farbloses Öl vom Kp._{0,4} 143–145°. *Schädlingsbekämpfungsmittel*. (Schwz. P. 252 064 vom 3/8. 1945, ausg. 1/9. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 247 178.**)

KARST. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Ignacy Borejdo, *Der revolutionäre Fortschritt der Wissenschaft und Technik in der Sowjetunion*. Überblick über die techn. Entw. mit bes. Berücksichtigung der Hüttenindustrie. (Hutnik 15. 433–37. Okt./Nov. 1948.)

R. K. MÜLLER. 6350

W. Remin, *Aufgaben und Entwicklung der polnischen Hüttenindustrie*. Überblick über den Stand u. die bis 1950 ausgearbeiteten Planungen. (Hutnik 15. 170–73. April 1948.)

R. K. MÜLLER. 6350

T. Deans, *Vanadium in Eisenerzen der britischen Eisen- und Stahlindustrie*. (Bull. Imp. Inst. 46. 104–10. 1948. Imperial Inst., Mineral Resources Dep.)

E. W. HAAS. 6354

J. Kesper, *Wirtschaftliches Zerkleinern und Sieben bei der Erzaufbereitung mittels moderner Hartzerkleinerungsmaschinen und Vibratoren*. Überblick. (Arch. Metallkunde 2. 187–92. 15/11. 1948.)

GERHARD GÜNTHER. 6360

L. Reeve, *Magnetische Anreicherung der Eisenerze in North Lincolnshire*. (Iron and Steel 21. 509–11. 585–86. 18/11. 1948.)

EHMCKE. 6360

I. N. Plakssin und Ss. W. Bessonow, *Über die Rolle des Sauerstoffs und anderer Gase bei Flotationserscheinungen*. Aus Messungen des Randwinkels von Wassertropfen auf Au, Ag, Cu, Au-Ag-Legierungen u. Sulfidmineralien mit verschied. Vorbehandlung u. in verschied. Gasen (O₂, N₂, CO₂) ergab sich: wenn auf die Oberfläche des Minerals O₂ eingewirkt hat, findet die beste Wechselwrg. mit dem Kollektor statt; Mineraloberflächen werden nur hydrophob, wenn O₂ auf sie gewirkt hat, u. zwar die Sulfide stärker als die Metalle; die Anlagerung des Xantans an die Sulfidoberfläche ist bestimmt durch die Eigg. der S-Verbb., die Polysulfide bilden. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1773–88. Nov. Bergbauinst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

KIRSCHSTEIN. 6362

L. O. Vällfors, *Kationisches Sammlerreagens für die Flotation*. Für die Flotation von *Silicaten* u. anderen Mineralien haben sich in den letzten Jahren Aminverbb. (Salze von Aminen, quaternäre Ammoniumverbb. u. a.) mehr u. mehr durchgesetzt. Für Gips verwendet man als Flotationsmittel meist Seife. Amine sind hier oft nicht brauchbar, die besten Ergebnisse wurden mit *Emulsol 903 L* (Pyridinsalz) u. *DLF 629 C* (Kondensationsprod. aus A., Aminen u. höheren Fettsäuren) erzielt. Bei der Flotation von *Metallsulfiden* mit prim. Laurylaminchlorid (AM-1120) besteht bei alkal. Flotation das Kation aus M(RNH₂)_z⁺ (M = Metall, R = KW-stoffradikal, n u. z ganze Zahlen). Das freie Amin ersetzt an der Metalloberfläche das dort gebundene Wasser. Im sauren Medium besteht das Kation aus einem Aminammoniumion. Die Abtrennung von *Magreelit* aus Hornblende oder Quarz gelingt weitgehend (89,7% Fe-Ausbeute) mit Xorolaminhydrochlorid (hauptsächlich Laurylamin), dem etwas Na₂P₂O₇, NaOH (pH 10,5–11) u. ein Schaumbildner zugesetzt werden. Bei pH 10–11 ist das Absuchen der *Hornblende* gut, bei pH 11,6 wird auch Quarz gedrückt. Die Flotationszeit beträgt nur etwa 2 Min., es ist jedoch eine gute Wasserenthärtung notwendig. Bei der Abtrennung von *Bleiquarz*

u. Zinkblende von Quarz hat es sich vorteilhaft erwiesen, zuerst PbS mit Xanthat u. dann ZnS mit Laurylamin bei pH 9–11 zu flottieren mit Pb- u. Zn-Ausbeuten von über 90%, jedoch ist der Bedarf an Flotationsreagenzien sehr hoch. Nach WILLIAMS hat sich Laurylamin auch für die Trennung des *Glimmers* (Muskovit) von Quarz u. Kalk in der Zementindustrie gut bewährt. (Tekn. Tidskr. 78. 573–74. 11/9. 1948. Ramhäll, Schweden.) JÜRGEN SCHMIDT. 6362

J. B. R. Brooke und J. S. Bryan, *Gasförmige und flüssige Brennstoffe in Eisen- und Stahlwerken*. Überblick über die Verteilung, Reinigung u. Speicherung von Gichtgas u. Koksogengas, über die Konstruktion von Gasbrennern, über Vorratswagen für fl. Brennstoffe, ihre Reinigung durch Filter, Brenner, Verbrennungsüberwachung u. Verwendung in Stahlwerken. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 158. 111–24. Jan. 1948. 85–94. Sept. 1948. Normanby Park, Senmthorpe Works.) HOCHSTEIN. 6372

M. W. Thring, *Anwendung von Ähnlichkeitsprinzipien auf metallurgische Probleme*. Vf. diskutiert die Merkmale von Modellunterss. u. gibt Richtlinien zur Aufstellung geeigneter dynam. Modelle für hydrodynam. Systeme, Vielprozesse u. Wärmeübergang an. Modellbeispiele für das Abbrennen von Kohle, Verbrennen von zwei vorgeheizten Gasen unter Diffusionsbedingungen u. für einen offenen Herdofen. (Research 1. 492 bis 500. Aug. 1948. Brit. Iron and Steel Res. Association, Phys. Dep.) WEITBRECHT. 6380

S. Denkinger jr., *Kunststoffe für Modelle*. Phenolharz wird mit einem weichmachenden Binder versetzt, um die Sprödigkeit zu beheben. Durch Füllstoff wird die Festigkeit erhöht u. die Schwindung unter 0,0015 mm/mm herabgesetzt. Die M. ist gegen W. u. Öl unempfindlich. Der Verschleißwiderstand ist 3 mal größer als bei Al. D. = 1,7. Bearbeitung ist wie bei Holzmodellen, jedoch mit Sonderwerkzeugen möglich: Schnittwinkel 10–20°, Bohren kleiner Löcher (bis 6 mm) mit 3000–12000 U/Min., Spezialgewindebohrer oder solche aus Schnellstahl. Bis zu 190° schadet Wärme den Modellen nicht. Der Werkstoff wird vielfach zur Vervielfältigung von Modellen verwendet. Kernkästen für Blasmaschinen (700 mm lang, 200 mm breit) haben 8000 Kerne ohne Verschleiß geliefert. Modelle sind 3 Jahre in Betrieb. Die größte Dimension betrug bisher 1800 mal 1200 mm. Rockwellhärte 115, Druckfestigkeit 8,5 kg/mm², Zugfestigkeit 3,5 kg/mm². (Amer. Foundryman 13. Nr. 6. 43–45. Juni 1948. Butler, Wis., Atlas Pattern Plastic Works.) KRÄMER. 6382

C. A. Sanders, *Vergleich synthetischer und natürlicher Formsande*. Vf. stellt die kennzeichnenden Eigg. natürlicher u. synthet. Formsande gegenüber u. kommt zu dem Ergebnis, daß gute Sandkontrolle, richtige Korngrößenverteilung, schnelle Abkühlung, Fließvermögen, Stabilisierung des Feuchtigkeitsgeh. über einen großen Bereich, sowie alle anderen Eigg., die zur Herst. eines guten Gußstückes notwendig sind, sich in einem gemischt natürlich-synthet. Sand am ehesten einstellen lassen u. durch gleichzeitige Einstellung der richtigen Atmosphäre in der Form viele Sandfragen gelöst werden können. Ausführliches Schrifttum getrennt nach natürlichen u. synthet. Formsanden. (Amer. Foundryman 14. Nr. 3. 45–49. Sept. 1948.) KRÄMER. 6382

St. Wróblewski, *Die Eisenhüttenindustrie der Sowjetunion im Fünfjahresplan 1946 bis 1950*. Unter Befügung zahlreicher Tabellen u. Diagramme wird ein Vgl. des Standes der Eisenindustrie (Hochöfen, Stahlproduktion, Walz- u. Röhrenwerke, Mechanisierung u. Automatisierung) Rußlands in den Jahren 1913, 1946 u. (geplant) 1950 gegeben. (Hutnik 15. 438–60. Okt./Nov. 1948.) R. K. MÜLLER. 6390

G. E. Speight und D. J. D. Unwin, *Eisen und Stahl*. Fortschrittsbericht über Erzaufbereitung, Roheisen- u. Stahlherst., Gießerei, Stahleigg., Wärmebehandlung, Metallographie, Analyse, Korrosion u. Schutzüberzüge. — 147 Schriftumsstellen. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 103–26. 1948.) HABELL. 6390

M. Frhr. von Schwarz, *Beobachtungen der Spaltbarkeit von Eisen an einigen Bruchstücken*. Die Spaltbarkeits- u. Translationsflächen an α -Eisen sind schwer beobachtbar; es gelang, an Eisenbären, die vermutlich einer langen Erwärmung ausgesetzt waren, ausgezeichnete Spaltflächen nach (100), weniger deutlich nach (111) u. (110) mit geradlinigem Auftreten der sogenannten NEUMANNschen Linien photograph. wiederzugeben. (Neues Jb. Mineralog., Mh., Abt. A. 1945–1948. 93–100. ausgegeb. 1948. Freiberg/Sa.) ZEDLITZ. 6390

T'ing-Sui Kê, *Die unelastischen Eigenschaften von Eisen*. Messungen der inneren Reibung bei Torsionsunterss. wurden an Reineisenproben, die im wesentlichen an Verunreinigungen ca. 0,04 (%) O₂, 0,005 C u. 0,004 N₂ enthielten, bei 50–600° C durchgeführt. Es wird nachgewiesen, daß der N₂-Geh. auf die unelast. Eigg. von Eisen von Einfl. ist. Schriftumsangaben. — Diskussion. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2370. 1–27. Juni 1948 u. techn. Publ. Nr. 250. 1–2. Dez. 1948. Chicago, Univ.) HOCHSTEIN. 6392

Lo-Ching Chang und Kenneth M. Goldman, Verlauf des Schwefelüberganges durch eine Schlacken-Metall-Zwischenfläche. Die Übergangsgeschwindigkeit von S' aus dem Metall in die Schlacke wächst sehr stark mit zunehmender Schlackenbasizität. Diese Geschwindigkeit wird rechner. ermittelt u. die hierfür erforderlichen Übergangskoeffizienten werden angegeben. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2367. 1-19. Juni 1948. Carnegie Inst. of Technology.) HOCHSTEIN. 6400

R. G. McElwee und T. E. Barlow, Einfluß des Vanadins im Grauguß. Bremstrommeln aus einem Gußeisen mit 3 (%) ges. C, 0,58 Mn, 2,08 Si, 0,65 Mo, 0,08 Cr, 0,1 V u. 1 Ni haben eine um 50-300% längere Lebensdauer als die bisher üblichen. (Vancoram Rev. 5. Nr. 2. 14-16. 1948. Detroit, Michigan, Vanadium Corp., Columbus, Ohio, Batelle Memorial Institute.) PAHL. 6404

R. G. McElwee, Ersparen einer Glühbehandlung bei leichtem Grauguß. Das Impfmittel *Graphidox Nr. 4* (Zus. nicht genannt) sichert Grauerstarrung. (Vancoram Rev. 5. Nr. 3. 19. 1948. Vanadium Corp. of America.) PAHL. 6404

Kenneth A. Delonge, Verschleißwiderstand von legiertem weißen Hartguß. Legierter weißer Guß mit 4,5 (%) Ni u. 2 Cr (*Ni-Hard*) hat martensit. Gefüge mit etwas Restaustenit statt perlit. Gefüge von üblichem, unlegiertem weißen Hartguß. Seine Härte ist 25-50% höher, sein Verschleißwiderstand 2-3 mal so groß, bei höherer Zähigkeit durch den Restaustenit. (Rev. du Nickel 14. 79-86. Okt./Dez. 1948.) G. RICHTER. 6404

Edward B. Hughes und Frank G. Norris, Direkte Oxydation im basischen Siemens-Martinofen-Verfahren. Die direkte Oxydation wird von einem Anstieg in der Temp. u. der Geschwindigkeit der C-Entfernung begleitet; letztere ist unabhängig von dem gebildeten C-O-Produkt. Bei direkter Oxydation nimmt die Pfannenkrustenbildung ab. Ihr Einfl. auf die Entschwefelung ist noch nicht vollständig geklärt, jedoch kann ein indirekter Einfl. auftreten, der auf die Bewegung u. schnellere Lsg. von Kalk zurückgeführt wird. Schriftumsangaben. - Diskussion. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2380. 1-17. Juni 1948 u. techn. Publ. Nr. 2508. 2-3. Dez. 1948. Steubenville, Ohio, Wheeling Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6408

D. M. Sagorodskich, Kaltbrüchigkeit von Stahl unter Zugspannungen. Unterss. über die Kaltbrüchigkeit von Stahl, der auch im Augenblick der Pendelschlagprüfung unter Federzugspannung stand, wurden an Rundstahlproben von 9 mm durchgeführt. Die nicht gekerbten Proben bestanden aus Automatenstahl der Marke 12 (0,10 (%) C, 0,1 S, 0,13 P, 0,30 Si). Die Proben ohne Zugspannung wurden in einem Temperaturbereich von -91° bis -124° (Abkühlung im fl. O₂) in Abständen von je 3° geprüft. Unter -127° brachen alle Proben spröde, einige davon ohne Verformung. Die bleibende Formänderung wurde durch den Biegewinkel, Änderung des Durchmessers am Bruch u. Änderung des Abstandes zwischen den Probeköpfen bestimmt. Die Temp. -127° wurde als obere krit. Temp. (T_{Kr.ob}) für Proben ohne Zugspannung angenommen. Die unter Zugspannung von -17,8 kg/mm² stehenden Proben zeigten bei der Prüfung bis -92° keine Brüche. Die Biegewinkel waren kleiner als bei den Proben ohne Zugspannung. Völlig spröde Brüche traten bei -120° ein. Bei Zugspannungen von -28,5 kg/mm² (σ_S = 30,0 bis 32,4 kg/mm²) traten halbspröde Brüche bei -83° u. völlig spröde Brüche bei -126° auf. Aus den Verss. geht hervor, daß Zugspannungen, die sogar nahe bei σ_S liegen, bei der Schlagbiegeprobe die krit. Temp. nicht ändern. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik.] 18. 85-88. Jan. 1948.) VOLLENBRUCK. 6408

L. Reeve, Ursachen für Blockfehler bei Baustählen. Der Einfl. von Stahlzus., bes. S-Geh., Gießzeit, Gießtemp., Gießverf. (fallend oder steigend) wird eingehend besprochen. Es wird zwischen direkt an der Gußoberfläche auftretenden Fehlern, bes. Rissen, Schalen usw., u. solchen, die mit Gasblasen unterhalb der Gußoberfläche zusammenhängen, unterschieden. Fehler erster Art werden durch niedrigen S-Geh., mittlere Gießtemp. u. letzterer angepaßte Gießgeschwindigkeit vermieden. Damit Gasblasen bei der Weiterverarbeitung nicht durch Aufplatzen zu Fehlern am Walzprod. führen, ist es wichtig, daß zwischen Gußoberfläche u. Gasblasenkranz eine genügend dicke u. dichte Gußhaut vorhanden ist; nicht zu hohe Gießtemp., angemessene Al-Zugabe in die Form, Verwendung genügend abgekühlter Formen u. niedriger P-Geh. sind hier von Bedeutung. (Iron and Steel 21. 568-71. 18/11. 1948.) ЕНМСКЕ. 6408

P. P. Petrossjan, Über die Stabilisierung von unterkühltem Austenit. Untersucht wird die Stabilisierung von Austenit in 8 verschied. Werkzeugstählen mittels eines bes. empfindlichen Magnetometers, das die Zunahme der martensit. Phase sowohl beim isotherm. Halten als auch bei der weiteren Abkühlung anzeigt. Aus aufgenommenen Kurven geht hervor, daß die Hysterese mit der Erniedrigung der Temp. des isotherm. Haltens wächst, durch ein Maximum geht u. nach geringem Abfall wieder aufs neue gemäß der weiteren Erniedrigung der Haltetem. im Martensitintervall stark ansteigt. Der Vorgang des iso-

thermischen Haltens in einem gewissen Temperaturintervall unterhalb des Martensitpunktes M_s führt zur Wartensitbildung, wobei die Menge des sich isotherm. bildenden Martensits mit der Erniedrigung der Temperaturhaltezeit bis zu einem gewissen Maximum erhöht wird u. dann weiter fast bis auf Null bei einer bestimmten Temp. verringert wird, unterhalb derer eine Vermehrung der Martensitphase nicht mehr bei derselben Halte-dauer beobachtet wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1109—11. 21/2. 1948.) HOCHSTEIN. 6410

William J. Harris und Morris Cohen, *Stabilisierung der Austenit-Martensit-Umwandlung*. Unters. wurden durchgeführt an Stählen mit 1,13(%) C, mit 1,09 C u. 1,52 Cr, mit 1,08 C u. 2,83 Cr sowie mit 1,12 C u. 5,36 Ni nach Härtung von 845, 925 u. 1040° C in Abhängigkeit von einer zweiten, bei niedriger Temp. vorgenommenen Härtung, einem Ablöschchen in Bädern von -7 bis +630° C, der Haltezeit u. dem Anlassen. Die Unters. ergaben, daß der Betrag des bei Raumtemp. zurückgehaltenen Austenits ansteigt in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemp. gleichzeitig mit einer Carbidauflösung. In dem Stahl mit 5,4 Ni steigt jedoch der Restaustenit noch weiter mit der Austenitisierungstemp. auch nach völliger Auflösl. der Carbide. Nach einer Ablöschung in das Martensitgebiet nimmt der Grad der Stabilisierung mit der Anlaßtemp. zu. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2446. 1—24. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) HOCHSTEIN. 6410

L. S. Darken, *Diffusion von Kohlenstoff in Austenit bei Unterbrechung der Zusammen-setzung*. Geprüft wird das Verh. von C in aus zwei verschied. Stahlorten geschweißten Proben nach einer 11- bis 14tägigen Glühung bei 1050° in einer He-Atmosphäre. Hierbei wird der Einfl. von Si, Mn u. Mo auf die Diffusion bei Stählen mit 0,49(%) C, 3,8 Si, 0,25 Mn, 0,31 Cr oder 0,04 C, 4,78 Si, 0,28 Mn oder 0,45 C, 0,05 Si, 0,88 Mn oder 0,58 C, 0,14 Si, 0,45 Mn oder 1,19 C, 0,2 Si, 0,28 Mn, 0,02 Mo oder 1,34 C, 0,07 Si, 0,2 Mn, 6,07 Mo ermittelt. Die Verss. zeigten, daß C diffundiert von der Seite mit niedrigem C zu der Seite mit höherem C-Gehalt. Bei ungefähr gleichen C-Geh. diffundiert C von einem hoch-Si-haltigem Austenit zu einem Austenit mit niedrigem Si-Geh. u. von einem niedrig-Mn-haltigen Austenit zu einem hoch-Mn-haltigen Austenit. Si setzt die Diffusionsfähigkeit von C in Austenit herab, während Gleichgewichtsmessungen zeigen, daß Si den Aktivitätskoeff. von C in Austenit erhöht. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 2443. 1—9. Sept. 1948. Kearny, N. J., United States Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6410

A. T. Grigorjew und D. L. Kudrjawzew, *Der Einfluß von Mangan auf die polymorphen Umwandlungen in Eisen-Chrom-Legierungen*. Untersucht wurden 2 Schnitte des tern. Syst. Fe-Cr-Mn mit gleichbleibendem Mn-Geh. von 0,6—1,4% u. veränderlichem Cr-Geh. bis zu 22% auf Grund von dilatometr. Messungen, der Best. der Härte u. des elektr. Widerstandes sowie von mkr. Untersuchungen. In Legierungen, die eine polymorphe Umwandlung bei der Abkühlung ($\gamma \rightarrow \alpha$) erfahren, wird ein martensit. Gefüge u. hohe Härte beobachtet. Ein Vgl. der Werte der Härteunters. u. der mkr. Unters. läßt die Folgerung zu, daß ein Minimum auf den Härtekurven der Legierungen, die eine $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung erfahren, an der Grenze der $\alpha + \gamma$ -u. α -Gebiete auftritt. Ein Maximum auf den Härtekurven wird an der Grenze der γ -u. $\alpha + \gamma$ -Gebiete ermittelt. Eine Härteverringerng ist mit dem Erscheinen der α -Phase verbunden. Die dilatometr. Kurven, die bei Erwärmung aufgenommen werden, u. die Werte der Härteprüfung zeigen, daß im untersuchten Gebiet der Mn-Konz. die γ -Schleife in allg. ihre Form bewahrt, wobei mit Erhöhung des Mn-Geh. eine Tendenz zur Verbreiterung der γ -u. $\alpha + \gamma$ -Gebiete beobachtet wird. Ein Minimum findet im unteren Teil der γ -Schleife bei ca. 7—8% Cr statt. Durch eine Auswertung der dilatometr. Messungen wird festgestellt, daß bei der Abkühlung die Temp. der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung ununterbrochen mit der Erhöhung des Cr-Geh. in den Legierungen fällt. Hierbei wächst der Temperaturunterschied der Umwandlung u. die Hysterese zwischen den A_{c3} - u. A_{r3} -Punkten fortwährend. Bei kleinem Mn-Zusatz kann eine $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung auftreten, u. zwar bei der Erwärmung gemäß Diagrammtyp mit geschlossenem γ -Gebiet (Fe-Cr) u. bei der Abkühlung so wie in Diagrammen mit offenem γ -Feld (Fe-Mn). Schriftumsangaben. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 165 bis 173. März/April. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6410

G. W. Esstulin, M. L. Bernstein und L. K. Gumennyi, *Die Eigenschaften eines hitzebeständigen Stahles mit 16% Chrom, 25% Nickel und 6% Molybdän*. Hochlegierter Stahl mit ca. 0,10(%) C, 16 Cr, 25 Ni u. 6 Mo besitzt Neigung zu dendrit. Seigerung u. die Fähigkeit zur Verfestigung im kalten u. warmen Zustand. Ein Rekristallisationsgefüge tritt nach der Verfestigung bei der Erwärmung des Stahles auf 950° u. höher auf. Das Wachsen der Austenitkörner bei hohen Temp. tritt wesentlich langsamer auf als bei

austenit. Stahl einer Reihe anderer Marken, die hinsichtlich der Ni-, Cr- u. C-Gehh. dem untersuchten Stahl ähnlich sind. Das Temperaturintervall für eine prakt. vollständige Dissoziation der Carbidgephase befindet sich bei 1175–1200°. Eine Alterung des gehärteten Stahles bei 600–900° zeigt eine Bldg. von komplizierten, dispersen Phasen mit bevorzugter Lagerung an den Korngrenzen u. Gleitlinien. Infolgedessen wird die Härte u. Festigkeit etwas erhöht u. die Zähigkeit u. Verformungsfähigkeit stark erniedrigt. Die größte Erhöhung der Festigkeit im kalten u. warmen Zustand wird durch eine Kaltverfestigung des abgeschreckten Stahles mit nachfolgender Alterung erreicht. Die Hitzebeständigkeit des untersuchten Stahles bei 700–800° übertrifft die eines Stahles mit 14 Cr, 14 Ni u. 6 Mo wesentlich. Der Stahl wird für die Herst. von Gegenständen empfohlen, die bei 650–800° bei hohen mechan. Beanspruchungen arbeiten müssen. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 168–74. Sept./Okt.) HOCHSTEIN. 6410

M. Stankiewicz, T. Masior und St. Rogowski, *Methoden der Stahlschmelze für Kugellager*. Überblick über die Normen für Kugellager-Stahl u. die russ. u. amerikan. Verff. auf Grund der Literatur. (Hutnik 15. 165–69. April 1948.) R. K. MÜLLER. 6410

—, *Vanadinstähle für die Dampfturbine in Port Washington*. Verwendung von V-legiertem Stahlguß für das Turbinengehäuse. (Vancoram Rev. 5. Nr. 3. 6–7, 21. 1948.) KREITZ. 6410

F. F. Franklin, *Eigenschaften von Kesselblechen aus Mangan-Vanadin-Stählen*. Zug- u. Wechselfestigkeit eines Stahles mit 0,13–0,15 (%) C, 1–1,3 Mn u. 0,1 V bei Temp. bis 1200° F (650° C) für Kesselbleche. Keine Blaubrüchigkeit. (Vancoram Rev. 5. Nr. 3. 8–9, 21. 1948.) KREITZ. 6410

H. S. Kalish und F. J. Dunkerley, *Die Eigenschaften von Zinn und zinnhaltigen Legierungen bei niedriger Temperatur*. Reines Sn u. Sn–Pb-Legierungen mit bis 5% Pb werden bei etwa –110° C spröde, ausgenommen die Legierungen mit 1–1,60% Pb, welche schon bei höheren Temp. verspröden. Legierungen mit mehr als 10% Pb bleiben bei niedrigeren Temp. dehnbar u. zwar bei um so niedrigeren Temp. je höher der Pb-Geh. ansteigt. Die Festigkeit von Sn u. Sn–Pb-Legierungen nimmt vor der Versprödung bei niedrigen Temp. zu. Pb-Zusätze bis 1,6% erhöhten die Bruchfestigkeit in schwachem Maße in einem Temperaturbereich zwischen +27 u. –196°. Pb in fester Lsg. verändert die Versprödungstemp. nicht. Liegt jedoch eine disperse zweite Phase vor, so erhöht Pb die Versprödungstemp. Die feste Löslichkeit von Pb in Sn liegt in Nähe der Raumtemperatur zwischen 0,1 u. 0,3 (%) Pb. Ein handelsübliches Lot mit 50 Sn u. 50 Pb war bei einer Temp. von unter –150° bei erhöhter Bruchfestigkeit spröde. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 2442. 1–20. Sept. 1948. Pennsylvania, Univ.) HOCHSTEIN. 6428

I. N. Plakssin und Je. A. Marenkow, *Der Einfluß physikalisch-chemischer Faktoren auf die Metallverluste der Platingruppe bei oxydierender Schmelzung von Blei*. Untersucht wurden oxydierende Schmelzungen von Pb-Legierungen, die geringe Mengen an Elementen der Pt-Gruppe enthielten, auf die Verluste an Pt, Pd, Rh u. Ir beim Treibprozeß, u. zwar einmal in Ggw. von Ag im Schmelzbad u. das andere Mal ohne Ag. Hierbei wird eine Schutzwrkg. von Ag auf die Verluste von Pt u. Pd festgestellt, während diese für die Verluste von Rh u. Ir nicht beobachtet werden konnte. Auch wurde die Pb-Menge ermittelt, die bei Abwesenheit von Ag im Bade nach der oxydierenden Schmelzung noch im Pt, Pd u. Ir zurückbleibt. Zur Ermittlung der Flüchtigkeit der Elemente der Pt-Gruppe bei hohen Temp. u. oxydierender Behandlung, die u. a. auch von der Benetzungsfähigkeit des Treibtiegelmaterials durch die fl. Legierung abhängt, wurde diese Benetzungsfähigkeit des Treibtiegels durch die Pb-Legierung, die die Metalle der Pt-Gruppe enthielt, bestimmt u. festgestellt, daß eine Abhängigkeit zwischen der Benetzungsfähigkeit u. den Verlusten dieser Metalle bei der oxydierenden Schmelzung von Pb besteht. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технические Наук [Bull. Acad. Sci., URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 209–21. Febr. Moskau, Kalinin-Inst. für Buntmetalle u. Gold.) HOCHSTEIN. 6430

Walter R. Hibbard, *Plastische Verformung von großkörnigen Kupferproben*. Für die inhomogene plast. Verformung von Cu-Einkristallen wird eine theoret. Erklärung gegeben. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2469. 1–21. Sept. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) HOCHSTEIN. 6432

K. M. Entwistle, *Der Einfluß der Korngröße auf die Dämpfungsfähigkeit von α -Messing*. Es wurde der Einfl. der Korngröße auf die Dämpfungsfähigkeit von α -Messing bei Torsions- u. Quervibrationen ermittelt u. dabei festgestellt, daß die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der Voraussage von ZENER stehen, der eine Abhängigkeit der Dämpfungsfähigkeit bei allen drei Arten von Vibration von interkristallinen Wärmeströmen

erwartete, wobei schon diese Abhängigkeit bei Längsvibration durch RANDALL, ROSE u. ZENER experimentell nachgewiesen wurde. Schrifttumsangaben. — Diskussion. (J. Inst. Metals 75. 97—106. 1018—24. Okt. 1948. Manchester, Univ.) HOCHSTEIN. 6432

Harold L. Walker und William J. Craig, *Einfluß der Korngröße auf die Zugfestigkeit, Dehnung und Dauerfestigkeit von Tiefziehmessing*. Geringere Korngrößen als sie üblicherweise in der Walzpraxis auftreten, haben einen günstigen Einfl. auf die mechan. Eig. von Tiefzieh-Messingblechen mit Ausnahme einer Beeinflussung der Duktilität. Die Dauerwechselfestigkeit bei 100 Millionen Lastwechseln wird fast verdoppelt, wenn die mittlere Korngröße von 0,024 mm auf 0,004 mm verringert wird. Die Steifigkeit von Messing ändert sich, wenn Messing entweder im geglähten Zustand oder nach starker Kaltverformung mit anschließender Entspannungsglühung einer Dauerwechselbeanspruchung unterworfen wird, bes. während der ersten nur wenige Tausende betragenden Lastwechsel. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 2478. 1—10. Sept. 1948. Illinois, Univ.) HOCHSTEIN. 6432

F. R. Hill, *Herstellung und praktische Plattierungsvorgänge für Löffel und Gabeln*. Zur Herst. von Löffeln u. Gabeln werden die Neusilberlegierungen (Cu—Zn—Ni) schnell in Bleitiegeln unter Zusatz von Borax als Flußmittel u. einer Cu—Mg-Legierung als Desoxydationsmittel bei Temp. von $\sim 1200^\circ$ geschmolzen. Die Gußstücke werden heiß bei 700° gewalzt u. geformt. Beschreibung der Plattierung mit Ni, Ag u. Cr. (Metal Ind. [London] 73. 486—88. 17/12. 526—28. 31/12. 1948.) GBRHARD SCHMIDT. 6432

A. H. Geisler und J. B. Newkirk, *Der Vorgang der Ausscheidung in einer Dauermagnetlegierung*. Es wird durch Gefügeunterss. nachgewiesen, daß die Reihenfolgen des Kristallgefüges u. der Mikrostruktur während der Alterung eines Dauermagneten von der Zus. 50 (%) Cu, 21 Ni u. 29 Co dem allg. bekannten Ausscheidungsvorgang folgen. Sowohl die Ausscheidung als auch die erschöpfte Grundmasse haben zunächst flächenzentrierte tetragonale Gitter, welche mit der ursprünglichen Grundmasse auf den {100} Flächen in Zusammenhang stehen. Die Ausscheidung wird mit der (001) Fläche parallel zu den {100} Flächen der Grundmasse orientiert. Wenn die Kohärenz verloren gegangen ist, besitzen die gleichgewichts-flächenzentrierten kub. Gefüge Gitterparameter, die kleiner u. größer als die der ursprünglichen Grundmasse sind. Die Ausscheidung an lokalisierten Flächen wie an Korngrenzen, Zwillingsgrenzen u. Spannungspunkten geht der allg. Ausscheidung in den Urkörnern voraus. Die diskontinuierliche Rk. an den Korngrenzen verbraucht später die ursprünglichen Körner. Eine langsame Abkühlung von oberhalb der Lösungstemp. unterdrückt die Korngrenzenrk. u. eine Co-reiche Ausscheidung wächst zu einem WIDMANNSTRETTENschen Gefüge aus Lamellen parallel zu den {100} Flächen der Grundmassenkörner. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2444. 1—20. Aug. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co; Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technology.) HOCHSTEIN. 6432

Walter R. Hibbard, George H. Eichelman und William P. Saunders, *Die Kappa-Eutektoid-Umwandlung im Kupfer-Silicium-Zustandssystem*. Die Umwandlung einer Cu—Si-Legierung mit 5,56% Si verläuft sehr träge u. dauert bei bestimmten subkrit. Temp. über eine Woche. Das Mikrogefüge der erhaltenen Umwandlungsprodd. zeigt im allg. nicht die n. Art einer eutektoiden Zusammensetzung. Die Umwandlung ergibt eine Härtesteigerung infolge der höheren Härte der Umwandlungsprodukte. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2441. 1—9. Sept. 1948. Yale-Univ.) HOCHSTEIN. 6432

W. Hodge, R. I. Jaffee, J. G. Dunleavy und H. R. Ogden, *Hochfester Draht aus Kupfer-Silber-Legierung mit hoher Leitfähigkeit*. Die Cu-reichen Cu—Ag-Legierungen zeigen nach einer auf eine geeignete Warmbehandlung folgenden Kaltverformung hohe Festigkeitswerte. Diese sind nach einem Ziehen zu feinem Draht höher als sonst bei Cu-Legierungen, ausgenommen Be—Cu-Legierungen. Im kaltgehärteten Zustand besitzen die Legierungen auch eine hohe elektr. Leitfähigkeit. Nach einem Ausziehen des Drahtes auf etwa $\frac{1}{4}$ -Zoll Durchmesser ergeben die Drähte ohne Zwischenglühung nur durch eine Alterungsbehandlung bei niedriger Temp. die hohen Festigkeits- u. Leitfähigkeitswerte. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2366. 1—17. Juni 1948. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) HOCHSTEIN. 6432

E. A. Gulbransen, W. S. Wysong und K. Andrew, *Entkohlung von Chrom-Nickel-Legierungen durch ihre Oberflächenoxyde im Hochvakuum und bei erhöhten Temperaturen*. Untersucht wurde der Einfl. der Oberflächenoxyde auf die Entkohlung von Heizleiterlegierungen im Hochvakuum u. in einer H_2 -Atmosphäre bei 800 — 925° C. Die Rk. beginnt bei 840° C u. nimmt schnell mit der Temp. zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur bei Schichtdicken von unter 500 Å von der Oxydschichtdicke abhängig. In einer H_2 -Atmo-

sphäre nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit unter 900° C zu u. über 900° C ab. Gewichtsverlustkurven lassen erkennen, daß zwei Rkk. auftreten, nämlich die Rk. der Oberflächenoxyde mit C in der festen Metallphase u. die Red. der Oxydeinschlüsse durch C. Spektrometr. Unterss. zeigen, daß CO als Hauptfaktor bei den Rkk. einwirkt. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2438. 1—14. Sept. 1948. East Pittsburgh, Westinghouse Reserach Labors.)

HOCHSTEIN. 6434

J. K. Edgar, *Die Löslichkeit von Eisen in festem Aluminium*. Die feste Löslichkeit von Fe in sehr reinem Al nimmt von 0,052% bei der eutekt. Temp. auf 0,006% bei 500° C ab. Al-Fe-Legierungen unterliegen nach einer Lösungswarmbehandlung bei 600° C u. einem Altern bei 250° keiner Ausscheidungshärtung. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2389. 1—5. Juni 1948. Carnegie Inst. of Technology.)

HOCHSTEIN. 6442

H. Winkelmann, *Aluminium als Werkstoff für Rohrleitungen in der Brauindustrie*. Allg. Überblick. (Brauerei 2. 73. 15/5. 1948.)

HABEL. 6442

J. J. Lynch, E. J. Ripling und G. Sachs, *Die Wirkung von verschiedenen Spannungszuständen auf die Fließ- und Bruchkennwerte der Aluminiumlegierung 24 ST*. Experimentelle Ermittlung der Wrkgs. einer Vorspannung durch verschied. Beanspruchungszustände (Ziehen, Strangpressen, Druck u. Torsion) auf die Fließ- u. Bruchspannung einer Al-Legierung 24 ST. (Metals Technol. 15. Nr. 1. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2307. 1—24. Jan. 1948. Cleveland, Ohio, Case Inst. of Technol.)

HOCHSTEIN. 6442

S. I. Liu und G. Sachs, *Die Fließ- und Bruch-Kennwerte der Aluminiumlegierung 24 ST nach Zug-Druck-Wechselbeanspruchung*. Die durch eine Zugbeanspruchung verringerte Kaltbildsamkeit wurde durch eine nachfolgende Druckbeanspruchung wiederhergestellt, wobei die Wiederherstellung ihren größten Wert dann erreichte, wenn die Druckbeanspruchung gleich der vorausgegangenen Zugbeanspruchung war. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2392. 1—12. Juni 1948. Cleveland, Ohio, Inst. of Technology.)

HOCHSTEIN. 6442

Louis J. Demer und Paul A. Beck, *Einfluß der Zusammensetzung auf das Kornwachstum in festen Lösungen von Aluminium-Magnesium-Legierungen*. Es werden isotherm. Kornwachstumsangaben für Al-Mg-Legierungen mit 0,025, 0,12 u. 1,8—2,05% Mg bei 350—600° C für 20 Sek. bis 11 Tage gemacht. Es zeigt sich, daß das Kornwachstum sich wenig bis zu 0,025% Mg ändert, während dann ein Anstieg annähernd proportional mit dem Prozentgeh. an Mg in fester Lsg. auftritt. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2374. 1—16. Juni 1948. Univ. Notre Dame.)

HOCHSTEIN. 6442

Walter L. Finlay und Walter R. Hibbard, *Einige Einflüsse von angewendeten Spannungen auf Ausscheidungserscheinungen*. Durch hohen hydrostat. Druck während der Alterung einer Al-Legierung mit 12% Zn wird eine größere Härte erzielt. Umgekehrt wird bei Anwendung des gleichen Druckes bei einer Al-Legierung 758 die Härte verringert. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2470. 1—18. Sept. 1948. Bridgeport, Conn., Remington Arms Co.)

HOCHSTEIN. 6442

Paul A. Beck, M. L. Holzworth und Philip R. Sperry, *Einfluß einer dispersen Phase auf das Kornwachstum in Al-Mn-Legierungen*. Die feinverteilte Al-Mn-Verb. hat in sehr reinen Al-Mn-Legierungen mit 0,25—1,7 Mn nur einen stark hindernden Einfl. auf das Kornwachstum. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2475. 1—30. Sept. 1948. Univ. of Notre Dame.)

HOCHSTEIN. 6442

Thomas E. Leontis, *Die Eigenschaften von in Sand gegossenen zinkhaltigen Magnesiumlegierungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen*. Bestimmt werden Härte, Zugfestigkeit u. Dauerstandsfestigkeit bei Temp. bis zu 260° von Mg-Zn-Legierungen mit steigenden Zn-Gehh. bis zu 10% Zn. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2371. 1—35. Juni 1948. Midland, Mich., Dow Chemical Co.)

HOCHSTEIN. 6444.

F. V. Lenel, *Sintern in Gegenwart einer flüssigen Phase*. Angaben über das Sintern von Cu-Sn-, Cu-Zn-, Fe-Cu- u. Fe-Ni-Al-Legierungen unter Auswertung des Schrifttums. Schrifttumsüberblick. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2415. 1—19. Juni 1948. Troy, N. Y., Polytechn. Inst.)

HOCHSTEIN. 6474

N. M. Sarubin, *Die metallographische Untersuchung von Hartlegierungen der metallkeramischen Art*. Als typ. Reaktiv für die Erkennung der Carbide in den drei untersuchten Hartlegierungen (WC-Co, Mo₂C-Co u. TaC-Co) dient eine alkal. Lsg. von rotem Blut-

laugensalz. Diese Lsg. läßt deutlich die eutekt. u. überschüssigen Carbide erkennen, wobei die feste Lsg. der Legierung nicht angegriffen wird. Das Reaktiv bildet eine bunte oxydierte Haut auf der Oberfläche der Carbide. Die stärkste Färbung tritt bei den Molybdän-carbiden auf. Die Wrkg. des Reaktivs auf das Gefüge u. die Intensität der Färbung auf den Schliften wird mit einer Carbiderhöhung in den übereutekt. Legierungen verringert. In diesen wirkt das Reaktiv anfangs auf die überschüssigen Carbide u. darauf erst auf die eutekt. Carbide. In besonderen Fällen werden die Carbide im Eutektikum nicht geätzt. Bes. stark tritt dies in Legierungen Cr—Co u. WC—Co auf. Als typ. Reaktiv für die Ätzung der festen Lsg. ist Königswasser anzusehen. Auf Carbide wirkt es nicht. In den meisten Fällen färbt es die feste Lsg. nur beim Vorliegen einer zweiten Phase. Es ätzt ungleichmäßig. Zu Beginn wirkt es auf die feste Lsg. im Eutektikum u. dann erst auf die überschüssige feste Lösung. Feine Teilchen des Eutektikums werden stark überätzt. Ein aus einer Mischung von Salpeter- u. Essigsäure bestehendes Reaktiv ätzt die feste Lsg. im Detail. Für die Offenlegung der festen Lsg. in Legierungen TaC—Co muß als Ätzmittel eine ammoniakal. Chlorkupferlsg. benutzt werden. Diese darf bei Legierungen benutzt werden, welche nicht mehr als 50% Tantalcarbid enthalten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1434—36. Dez. 1948. Zentrales Wiss. Forschungs-institut für Technologie u. Maschinenbau.) HOCHSTEIN. 6476

Wackeh Iwaschew, *Naßdrehen mit Hartmetallschneidplatten*. Der Kühlwasserdruck muß so eingestellt werden, daß das austretende W. nicht nur auf die Spitze des Drehstahles u. das Werkstück läuft, sondern auch um das ganze Werkstück herum einen Wasserfilm bilden kann; je dicker u. gleichmäßiger dieser ist, desto wirksamer ist die Kühlwirkung. Es werden die Ergebnisse von Betriebsverss. unter Verwendung von Hartmetall S 1 mitgeteilt. Die Schnittgeschwindigkeit konnte um 35% (88 m/min gegenüber 65 m/min) gesteigert werden. Die Standzeit des Meißels kann im Höchstfalle auf das 10fache gesteigert werden. Aufbauschneide ist klein oder tritt überhaupt nicht auf. Öl-emulsion als Kühlmittel ist nicht erforderlich. Die Schnittkraft ist beim Naßdrehen geringer als beim Trockendrehen. Spanbrecher sind nicht erforderlich, da die Späne kurz sind. (Werkstatt u. Betrieb 81. 252—55. Sept. 1948.) WERNER. 6476

John L. Haughton, *Einige während des Krieges in England ausgeführte metallo-graphische Arbeiten*. Überblick. — 17 Literaturangaben. (Mém. Soc. roy. belge Ing. Industriels, Sér. B. 6. 3—7. 1948.) GEHLEN-KELLER. 6482

B. Chalmers, R. King und R. Shuttleworth, *Das thermische Ätzen von Silber*. Untersucht wurde zunächst der Einfl. der Temp. auf das Ätzen von elektrolyt. polierten Ag. u. zwar bei 300—940° u. bei Zutritt von Luft. Beobachtet wurden Ätzgrübchen an den Korngrenzen u. Streifungen auf den Körnern selbst. Die Streifungen ändern ihre Richtung an den Korn- u. Zwillingsgrenzen. Bei höheren Temp. tritt starkes Kornwachstum auf u. der Anteil verzwilligter Kristalle wird größer. Bei 300° werden Streifungen noch nicht beobachtet u. die Korngrenzen sind unvollständig. Bei 500° ist die Bldg. der Grübchen beendet, während die Streifungen zu erscheinen beginnen. Die Anzahl der gestreiften Körner nimmt mit steigender Temp. zu; bei 850° scheinen alle Körner Streifungen zu besitzen. Um den Einfl. der Atmosphäre auf das Ätzen zu untersuchen, wurden Ag.-Proben in O₂, N₂ u. bei einem Vakuum < 10⁻⁴ mm Hg auf 920° erhitzt. In allen Fällen wurde Grübchenbildg. u. starkes Kornwachstum beobachtet. Keine Streifenbildg. trat bei Erhitzen in N₂ sowie im Vakuum auf; in letzterem Falle wird die Oberfläche sehr schnell rauh. Die in Luft oder O₂ gebildeten Streifungen verschwinden nach Erhitzen in N₂-Atmosphäre. Die Lichtungen der Streifungen verlaufen nach den Spuren der {111}-Ebenen. — Die bisher aufgestellte Theorie zur Erklärung der bei Ag beobachteten Effekte erwies sich als nicht ausreichend. Es wird eine neue Theorie vorgeschlagen, die die Ätzung der Oberfläche als eine Annäherung an das Gleichgewicht durch die Red. der freien Oberflächenenergie ansieht. Die Gleichgewichtsbedingung der Korngrenze ist ein Ätzgrübchen, dessen Form durch die relativen Größen der freien Energie pro Flächeneinheit der Grenze u. der Oberflächenenergien der Kristallflächen bestimmt wird, die die Grenze in der Oberfläche der Probe treffen. Die Streifungen werden durch die Entw. derjenigen Kristallflächen verursacht, die die niedrigste freie Energie haben; die relativen Oberflächenenergien verschied. Flächen werden durch die Ggw. von O₂ modifiziert. Es wird angenommen, daß die Ätzgrübchen an den Korngrenzen hauptsächlich durch Oberflächenwanderung von Ionen gebildet werden; bei der Bldg. der Streifungen spielt neben der Oberflächenwanderung der Ionen Verdampfung von Silberoxydmoll. eine große Rolle. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193. 465—83. 21/7. 1948. South Farnborough, Hants., Royal Aircraft Establishment.) GOTTFRIED. 6482

O. Pattermann, *Moderne Einrichtung der Werkzeughärterei*. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 229—34. Aug. 1948.) RITTBERG. 6492

F. Steinberg, Das Inkromverfahren. Bei dem Inkromverf. wird die Oberfläche von Eisen u. Stahl durch Behandeln mit gas- bzw. dampfförmigen Cr-Verbb. (IK-Gemisch) in hochwertigen, nichtrostenden Stahl umgewandelt. Die Eindringtiefe beträgt etwa 0,1 mm. Der Cr-Geh. beträgt außen 35%, er fällt nach innen bis zu einer Resistenzgrenze von 13% ab. Die Diffusionszone ist unlösbar mit dem Kern des Materials verbunden, so daß Bleche kalt ausgewalzt u. Rohre in Rohrböden eingewalzt werden können. Größere Maßveränderungen finden während der Inkromierung nicht statt. Teile, die mech. nachbehandelt werden müssen, erhalten eine stärkere Inkromzone (Tiefeninkromierung). Die Cr-Ersparnis gegenüber 17%ig. Vollstahl beträgt bis zu 95%. Wegen der hohen Behandlungstemp. beim Inkromieren ist ein bes. Inkromierungsstahl, IK I zu empfehlen. Die Anwendungsgebiete liegen derzeit vorwiegend beim Einrichtungsbedarf der Milch-wirtschaft u. Molkereien. (Arch. Metallkunde 2. 253-54. ausg. 23/12. 1948.)

J. FISCHER. 6492

—, *Neue US-Hartlötmethode.* Zum Hartlöten von hitzebeständigen u. nichtrostenden Stählen wird in reiner H₂-Atmosphäre gearbeitet. Die zu lötenden Teile werden in einen Kasten eingeschlossen, der mit reinem H₂ gefüllt wird. Als Lötmetall dient Cu, das so auf die zu lötenden Teile gelegt wird, daß es in die Fugen im geschmolzenen Zustande eindringen kann. Nach 20-60 Min. Erhitzen des Kastens wird abgekühlt. Das Verf. soll mannigfache Vorteile bieten. (Chem. Age 58. 619. 1/5. 1948.)

RÜDIGER. 6504

A/S Smeltemetoden, Oslo, Norwegen, Herstellung von Metallen und deren Legierungen in einem Hochfrequenz-Induktionsofen und zur Ausführung dieses Verfahrens geeigneter Hochfrequenz-Induktionsofen. Die Metalle u. deren Legierungen, bes. Fe-Legierungen, werden unter Red. wenigstens eines Metalloxydes durch wenigstens ein C-freies Reduktionsmittel mit starker Affinität zum O₂ in einem Hochfrequenz-Induktionsofen bei Verwendung eines Metallumpfes dadurch hergestellt, daß ein Ofen mit einem kon. Schmelzraum, der einen nach oben zunehmenden lichten Durchmesser aufweist, verwendet wird, u. daß Metall u. Schlacke ohne vorherige Trennung gleichzeitig abgestochen werden, wobei die abgestochene Menge so bemessen wird, daß ein Sumpf von mindestens 85%, bes. > 95% des effektiven Ofenvolumens zurückbleibt. Die Trennung des Metalls von der Schlacke erfolgt vorzugsweise durch Absetzenlassen. — Große Umwälzbewegung im Bad; schnelle Reduktion. (Schwz. P. 251 938 vom 9/1. 1946, ausg. 1/10. 1948. Schwed. Prior. 13/1. 1945.)

HABEL. 6381

Soc. d'Études et de Brevets, Neuilly-sur-Seine, Frankreich, Gewinnen von Eisenoxyden aus Eisenerzen. Eisenoxydhaltige Erze werden in einem mit Brennern ausgestatteten Schmelzofen vollständig geschmolzen, wobei die aus der Gangart stammenden Verunreinigungen in Form einer auf den Eisenoxyden schwimmenden Schlackenschicht vereinigt werden. Dem Erz wird vorzugsweise noch ein Flußmittel, wie CaO, Na₂CO₃ oder SiO₂, zugesetzt, das nach Art u. Menge von der Art u. Menge der Gangart abhängig ist. Es kann auch Erz behandelt werden, das außer Eisenoxyd noch flüchtige Metalloxyde enthält. In diesem Falle wird das Erz zunächst bis zur Entfernung der flüchtigen Metalloxyde erhitzt. Durch das Verf. lassen sich Eisenerze in weitgehendem Maße von ihrer Gangart scheiden. Eine geeignete Vorr. zur Durchführung des Verf. wird angegeben. — Zeichnung. (Schwz. P. 252 823 vom 28/9. 1945, ausg. 16/10. 1948. F. Prior. 15/3. 1944.)

HOCHSTEIN. 6391

Olin Industries, Inc., Del., übert. von: Golder P. Wilson, Alton, Ill., V. St. A., Wärmebehandlung von Drähten. Zum fortlaufenden Erhitzen von Drähten u. Metallbändern, z. B. zum Ausglühen von Cu u. dessen Legierungen oder zum Entmagnetisieren von Stahlbändern, werden die Drähte bzw. Bänder in einer Schleife an den prim. Teil eines Transformators vorbeigezogen. Die Schleife, die einen in sich geschlossenen Stromkreis bildet, ist der sek. Teil des Transformators. In der Schleife werden Wirbelströme erzeugt, durch die sich der Draht erhitzt. Durch die Geschwindigkeit des Vorbeiziehens, durch die elektr. Stromstärke, durch Vorerhitzen u. Nachkühlen des Drahtes hat man die Wärmebehandlung genau in der Hand. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 437 776 vom 22/5. 1944, ausg. 16/3. 1948.)

B. SCHMIDT. 6493

Alfred Vang, Newark, N. J., V. St. A., Oberflächenhärtung von Stahl. Stahlkörper (z. B. Zahnräder) lassen sich stellenweise oberflächlich ohne Abschrecken härten, wenn sie kurzfristig oberflächlich erhitzt werden. Hierzu dient ein Hochfrequenzofen, in dem nur eine einzige oszillierende Entladung durch ein in nur einer Windung um den zu härtenden Körper gelegtes, von Kühlfl. durchströmtes Rohr aus Cu oder Al für den einzelnen Härtevorgang stattfindet. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 446 202 vom 24/9. 1941, ausg. 3/8. 1948.)

B. SCHMIDT. 6493

Linde Air Products Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Albert Edward Shorter, Sheffield, England, Flammenhärtung von Bohrungen. Im wesentlichen zylindr.

Innenflächen von durchgehenden Bohrungen in Stahlwerkstücken werden durch Brennerflammen erhitzt, die von den beiden offenen Bohrungsenden nach innen gerichtet sind, so daß sie in der Bohrung aufeinandertreffen u. sich gleichmäßig über die Innenfläche verteilen, die nach Erreichung der Härtetemp. in gleicher Weise durch von beiden Seiten in die Bohrung eingeführte Kühlfl. abgeschreckt wird. — Örtliche Überhitzungen der Bohrungsflächen werden vermieden. (A. P. 2 455 447 vom 19/4. 1944, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 13/5. 1943.) WÜRZ. 6493

Metallizing Co. of America, Chicago, Ill., übert. von: **Harald L. Lindblad**, Chicago, Ill., V. St. A., *Aufbringen von Metallschichten auf Werkstücken*. Dünne, dichte, glatte, gut haftende u. mechan. bearbeitbare Schichten von z. B. 0,001—0,010 in. Dicke, z. B. aus Al, werden auf Werkstücke, z. B. ein auszubesserndes Lager aus Al-Guß, durch eine Art Auftragschweißung aufgebracht. Ein den Schweißdraht führendes Gerät enthält eine Luftpumpe für den Drahtvorschub, eine preßluftbetriebene Wuchtmasse zur Erzeugung schneller Vibrationen kleiner Amplitude in Richtung des Drahtes u. eine Düse, die einen das vorstehende Ende des Schweißdrahts umgebenden Preßluftstrom gegen die Schweißstelle auf dem Werkstück richtet. Durch das Vibrieren ist ein Festschweißen des Drahtes auf dem Werkstück verhindert. Der Luftstrom schleudert wie beim Spritzguß eben geschmolzenes Metall gegen die zu bedeckende Werkstückstelle u. kühlt diese sofort. Wird der Draht senkrecht auf die Werkstückoberfläche gehalten, übt er selbst durch sein Aufprallen u. Zurückschnellen eine Schmiedewrg. auf das noch plast. Metall aus u. verdichtet es dadurch. Durch Führung des Geräts über die Werkstückoberfläche lassen sich Streifen u. Schichten herstellen. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 445 177 vom 24/4. 1944, ausg. 13/7. 1948.) B. SCHMIDT. 6507

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: **Norman L. Evans**, Northwich, England, *Reinigung von Metallen*, ausgenommen Zn u. Zn-Legierungen. Man taucht sie $\frac{1}{2}$ —30 Min. in eine Schmelze aus 1—10, vorzugsweise 2—5 (Gew.-%) Alkalicyanid, 0,1—2, vorzugsweise 0,3—1 W. u. als Rest Ätzalkali bei 300—600°. Bei der Behandlung der Metalle in derartigen Schmelzen, in denen nach längerem Gebrauch eine Anreicherung an Na_2CO_3 erfolgt, die jedoch 10% nicht überschreiten soll, wirkt das Alkalicyanid als Reduktionsmittel u. entfernt die Oxydfilme der Metalle bzw. der hieraus gefertigten Gegenstände. (A. P. 2 442 802 vom 16/8. 1946, ausg. 8/6. 1948. E. Prior. 7/9. 1945.) STARGARD. 6513

American Chemical Paint Co., Ambler, V. St. A. (Erfinder: **E. J. Saukaitis**), *Herstellung eines Sparbeizmittels*. Die nachfolgenden 3 Komponenten werden miteinander in Rk. gebracht: a) eine N-haltige Thioverb., z. B. Rhodanide der Alkalimetalle oder des Ammoniums, Thioharnstoff u. dessen Derivate; b) eine organ. Verb. mit alkyliertem Cl wie z. B. Dichloräthyläther, Triglykoldichlorid, Benzylchlorid, Äthylendichlorid; c) eine Steinkohlenteerbase, sowohl in der Form der reinen Substanz, z. B. Pyridin, Chinolin, Anilin, oder in Gestalt von Steinkohlenteerfraktionen u. Extrakten, z. B. die handelsüblichen „rohen Pyridinbasen“ u. die „rohe Chinolinfraktion“. Der Angriff der Säure auf das Metall wird bereits durch sehr geringe Zusätze, z. B. 0,005%, mit guter Dauerwrg. stark vermindert. (Schwz. P. 253 262 vom 10/1. 1946, ausg. 1/11. 1948. A. Prior. 6/4. 1942.) MARKHOFF. 6513

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Herstellung galvanoplastischer Abdrücke*. Zum Leitendmachen nichtleitender Oberflächen werden Versilberungslsg. u. Reduktionslsg. dem gemeinsamen Mundstück einer Spritze getrennt zugeführt u. aus diesem mittels eines Gases gemeinsam zerstäubt, so daß sie sich unmittelbar, nachdem sie das Mundstück verlassen haben u. bevor sie die zu behandelnde Oberfläche erreichen, innig vermischen. Man erhält leitende Schichten von gleichmäßiger Stärke. Sie eignen sich bes. zum Leitendmachen von Matrizen von Sprechmaschinenplatten. Als Ag-Lsg. wird eine Lsg. verwendet mit 7 g/Liter AgNO_3 u. 7 cm^3 /Liter 24%ig. NH_4OH -Lsg., als Reduktionslsg. eine solche mit 3,5 g/Liter Hydrazinhydrat. (Schwz. P. 250 911 vom 18/12. 1945, ausg. 1/7. 1948. Holl. Prior. 22/1. 1944.) MARKHOFF. 6515

IX. Organische Industrie.

Mykola Zajcew, *Über Phosphatide*. Allg. Besprechung der Phosphatide hinsichtlich Unterscheidung, Vork., Struktur, chem. Reaktionsfähigkeit u. physikal. u. chem. Eigenschaften. Eingehende Besprechung des *Lecithins*, das neben seiner Verwertung als Nahrungsmittel u. Medikament infolge seiner hydrophilen Kolloideigg. ausgedehnte Verwendung als Emulgator findet (Margarinefabrikation, Kosmetik). Bes. wird sein Wert für die Margarineherst. betont. Heute wird es bes. aus Raps, gegebenenfalls auch aus Mohn, Sonnenblumen oder Lein hergestellt. Die Pflanzenlecithine, von denen das Sojalecithin dem viel minderwertigeren Rapslecithin überlegen ist, werden näher besprochen. Im Anschluß an die Erörterung ihres Zus., Eigg., Gewinnung u. Reinigung schlägt Vf. neue

Darst.- u. Reinigungsmethoden vor, mit deren Hilfe man ein für die Margarineherst. u. andere Zwecke gut brauchbares Rapsöl-Lecithin rentabel gewinnen kann. (Molkerei-Ztg. 2. 457—58. 30./10. 1948. Regensburg, Technisch-Wirtschaftliches Institut.)

HÄBEL. H 3950

Eastman Kodak Co., übert. von: Joseph B. Dickey, Rochester, N. Y., V. St. A.,

2-Acylamino-1.3-butadiene der allg. Zus. $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}_1}{\text{N}}}-\text{CH}_2$, worin R H, Alkyl, Aryl

oder Acyl u. R₁ eine Acylgruppe bedeutet, erhält man durch Behandlung von gegebenenfalls N-monosubstituiertem 2-Aminobutadien-1.3 (I) (erhältlich aus dem entsprechenden 2-Aminobutan-3 in gasförmiger Phase durch Erhitzen auf höhere Temp.) mit acylierenden Mitteln. In einigen Fällen kann durch Verwendung eines Katalysators die Umsetzung erleichtert u. die Ausbeute verbessert werden. — Die erhaltenen 2-Acylamino-1.3-butadiene sind *Ausgangsverb.* für chem. Rkk. u. können mit anderen Vinylverb. zu *Kunstharzen*, die zur Herst. von Fasern, Filmen u. Folien geeignet sind, copolymerisiert werden. — 10 g I verteilt man in 50 ccm Eiswasser u. versetzt langsam mit 10 ccm Essigsäureanhydrid (a). Das erhaltene 2-Acetylaminobutadien-1.3 (II) wird aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, mit W. gewaschen u. getrocknet. — 7 I löst man in 100 ccm Dioxan, versetzt mit 14 Benzoylchlorid u. 5,8 Na-Bicarbonat, erhitzt das Reaktionsgemisch nach dem Aufhören der Gasentw. zum Sieden, filtriert das NaCl ab u. gewinnt das 2-Benzoylaminobutadien-1.3 durch Kristallisation. — Durch Umsetzen von 2-N-Äthylamino-1.3-butadien in 100 W. mit 10 a, Extraktion mit Bzl. u. Ac. u. Waschen mit W. erhält man *N-Äthyl-2-acetylamino-1.3-butadien*. — Aus 13 2-N-Phenylamino-1.3-butadien in 100 ccm W. u. 11 a erhält man 2-N-Acetyl-N-phenylamino-1.3-butadien in Form einer gelbstichig weißen Masse. — 20 II, 50 a u. 0,1 Cu-Acetat erhitzt man in einem Autoklav unter N mehrere Std. bei 200°. Man kühlt das Reaktionsgemisch, entfernt die Essigsäure u. das a durch Vakuumdest., gibt W. zu dem Rückstand, filtriert u. trocknet. Man erhält 2-Di-acetylamino-1.3-butadien. (A. P. 2 446 172 vom 22/12. 1945, ausg. 3/8. 1948.)

ROICK. H 250

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: L. Ruzicka und V. Prelog), *Herstellung von primären Alkoholen*. Thiocarbonsäuren mit mehr als 2 C-Atomen u. den Gruppen —C(O)SH oder —C(S)OH bzw. ihre Ester mit der Gruppe —C(O)—S— werden durch Einw. von H₂ beladenen feinverteilten Metallen reduzierend unter Bldg. von prim. Alkoholen entschwefelt. Das Verf. hat u. a. den Vorteil, daß auch alkaliempfindliche Stoffe behandelt werden können u. keine weitergehende Hydrierung erfolgt, wie etwa bei der katalyt. Hydrierung von Pyridincarbonsäuren, die zu Piperidinderivv. führt. Als mit H₂ beladene Metalle dienen bes. RANEY-Ni, RANEY-Fe oder RANEY-Cu. Die Red. kann vielfach in Ggw. von organ. Lösungsmitteln, wie Dioxan oder aliphat. Alkoholen, durchgeführt werden. In den Beispielen werden folgende Reduktionen beschrieben: 1. Thiopalmitinsäure mit RANEY-Ni in Methanol bei Raumtemp. zu *Cetylalkohol*, F. 46 bis 47,5°, 2. Thiobenzoessäure zu *Benzylalkohol*, Kp. 204°, (*Phenylurethan*, F. 75—76°), 3. Palmitinsäurethiomethylester zu *Cetylalkohol*, 4. Benzoessäurethiomethylester zu *Benzylalkohol*, 5. *Nicotinsäurethiomethylester* (Kp. 124°, aus Nicotinsäurechlorid u. Mercaptan) zu *β-Oxymethylpyridin* (Pikrat, F. 162—163°), 6. 3-β-Acetoxyätioallocholensäurethiomethylester (F. 158—159°, aus 3-β-Acetoxyätioallocholensäurechlorid u. Mercaptan in Pyridin) zu 3-β-Acetoxyätioallocholanylmethanol, F. 141—142°; analog aus Δ⁵-3-β-Acetoxyätioallocholensäurethiomethylester, F. 183—184°, Δ⁵-3-β-Acetoxyätioallocholanylmethanol, F. 157—158°, 7. *Pentaacetylglykonsäurethiomethylester* (F. 92—93°, aus Pentaacetylglykonsäurechlorid u. Mercaptan in Pyridin) zu *Pentaacetylsorbit*, der mit Acetanhydrid in *Hexaacetylsorbit*, F. 100° umgewandelt wird, 8. *Acetyloleanylsäurethiomethylester* (F. 167 bis 168°, aus Acetyloleanylsäurechlorid u. Mercaptan in Triamylamin) zu *Erythrodiolemonoacetat*, F. 238,5—239°, hieraus durch Acetylierung *Erythrodioleacetat*, 9. *Hexadecan-16-carbonsäurethiomethylester-1-säurethiomethylester* (F. 52—53°, aus Tapsiasäurethiomethylesterchlorid u. Methylmercaptan in Pyridin) zu *16-Oxyhexadecan-1-carbonsäurethiomethylester*, F. 54 bis 55°, 10. *Benzoylaminoessigsäurethiomethylester* (F. 119,5—121,5°, aus Benzoylaminoacetylchlorid u. Methylmercaptan in Pyridin) zu *N-Benzoylaminoäthylalkohol*, F. 197°, u. 11. *N-Carbobenzoxy-d-alaninethiomethylester* (F. 49—53°, aus Carbobenzoxy-d(-)-alaninchlorid mit Methylmercaptan in Pyridin) zu *d(-)-Alaninhydrochlorid*, das mit p-Brombenzoylchlorid zum *O.N-Li-p-brombenzoylderiv.*, F. 155°, umgesetzt wird. (Schwed. P. 123 661 vom 19/2. 1946, ausg. 28/12. 1948. Schwz. Prior. 6/2. 1946.)

JÜRGEN SCHMIDT. H 560

Shell Development Co., San Francisco, Calif., V. St. A., übert. von: Marinus Buis, Whitby, und Dillwyn Morgan Samuel, Chester, England, *Oberflächenaktive Gemische*. Das Gelieren wss. Lsgg. von Alkalimetallsalzen von Schwefelsäureestern prim., sek. oder tert.

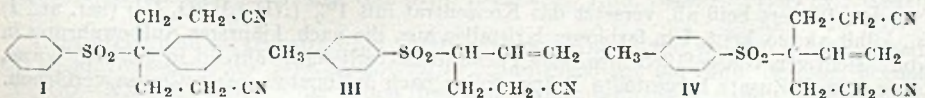
Alkohole mit 8–20 C-Atomen kann durch Zusatz von 1,27–12,7% (bezogen auf die Menge des Schwefelsäureestersalzes) wasserlös. Ammoniumsulfate, -chloride, -thiocyanate, -phosphate, -carbonate oder -carbamate verhindert werden. Das Verf. weist gegenüber dem das Gelieren ebenfalls verhindernden Arbeiten mit Ammoniumsulfamat den Vorteil auf, daß leichter erhaltliche Salze in geringerer Konz. verwendet werden können. (A. P. 2434 683 vom 3/8. 1944, ausg. 20/1. 1948. E. Prior. 19/8. 1943.) RORCK. H 590

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Frederick F. Rust und William E. Vaughan, Berkeley, Calif., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Paraffinen*. Paraffin. KW-stoffe u. ihre halogenierten Derivv. mit 2–5 C-Atomen werden ohne Sprengung der C-Kette in Ggw. von HBr als Katalysator mit O₂ oder Luft zu Carbonsäuren, Ketonen, Diketonen, organ. Peroxyden, auch zu Aldehyden oder Alkoholen, oxydiert. So wird z. B. Propan zu 74,7 (Mol-%) in Aceton; zu 7,8 in Propionsäure u. zu 9,6 in Propylbromid umgewandelt. — Die Reaktionstemp. ist bes. 150–180°. Über 225° besteht Explosionsgefahr, unter 100° wird das Verf. unwirtschaftlich wegen geringer Ausbeute. Für die Rk. ist wegen der Mischbarkeit der Reaktionsteilnehmer die Dampfphase bevorzugt. KW-stoffe mit so hohem Kp., daß sie bei Verdampfung zur Zers. neigen, werden mit N₂, CO₂, CH₄ oder bes. W.-Dampf verdünnt. KW-stoff u. O₂ werden bes. zu gleichen Volumenteilen verwandt. Zu hoher O₂-Geh. bringt Explosionsgefahr, zu niedriger Unwirtschaftlichkeit mit sich. Mit Anstieg des HBr-Geh. von 0–20% steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, oberhalb 20% tritt diese Wrkg. zurück infolge Verdünnung der Reaktionsteilnehmer. Die Reaktionszeit soll 1–3 Min. betragen. Das Verf. kann kontinuierlich geleitet werden. — In 8 Beispielen ist die Oxydation von Äthan, Propan, n-Butan, Äthyl- u. n-Propylbromid beschrieben. (A. P. 2 452 326 vom 30/1. 1943, ausg. 26/10. 1948.) B. SCHMIDT. H 800

Svenska Oljeslageriaktiebolaget, Göteborg, Schweden (Erfinder: S. U. K. A. Richter und B. S. Berndtsson), *Aufarbeitung von Scrubberwässern der katalytischen Gasphasen-oxydation von Naphthalin*. Man verarbeitet die Scrubberwässer gegebenenfalls nach einer Konz. ohne vorherige Verarbeitung auf Maleinsäureanhydrid direkt durch Veresterung u. Anlagerung von Bisulfat auf *Monosulfobornsteinsäureester*. Z. B. wird das eingedampfte Scrubberwasser, das im wesentlichen aus roher Maleinsäure in feuchtem Zustand besteht, mit 2-Äthylhexanol bei 100–110° unter Bldg. von *Di-2-äthylhexylmaleinat* verestert, das azeotrop mit überschüssigem 2-Äthylhexanol überdestilliert. Das Destillat wird mit ca. 20%ig. NaHSO₃-Lsg. am Rückflußkühler gekocht, wobei man *Diocetylnatriumsulfosuccinat* erhält, das stark Oberflächenspannung herabsetzend wirkt. (Schwed. P. 123 268 vom 26/3. 1947, ausg. 16/11. 1948.) JÜRGEN SCHMIDT. H 820

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Erwin L. Carpenter, Riverside, Conn., V. St. A., *Herstellung von Succinonitril (I)*. Man kondensiert *Acrylnitril (II)* mit *HCN (III)* bei Temp. zwischen 30–80° in Ggw. alkal. Kondensationsmittel. So erhält man I in 97%ig. Reinheit u. in einer Ausbeute von 79,5% als weiße wachsähnliche M. vom Kp._{1-1,5} 106–107° durch Einleiten von 63 (Teilen) gasförmiger III im Verlauf von 1,5 Std. in ein Gemisch aus 106 II, 130 W. u. 15 Ca(OH)₂, ¹/₄std. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 70°, Abkühlenlassen, Filtrieren, Auswaschen mit heißem W., Behandeln des Filtrats einschließlich der Washwässer mit Trockeneis bis zur Erreichung eines pH von 7, Abfiltrieren des schlammigen Nd. u. Dest. des Filtrats im Vakuum. 99%ig. I in Ausbeuten von 85–94% erhält man bei Anwendung von *Tri-n-butylamin*, *Tri-n-amylamin*, *Triäthylamin*, *Tri-n-propylamin*, *Diisopropylamin*, *Trimethylbenzylammoniumhydroxyd* oder *Pyridin* als alkal. Kondensationsmittel. I dient als *Zwischenprod.* zur Herst. *plast. M.*, von *Lacken*, *Farbstoffen* u. *Riechstoffen*. (A. P. 2 434 606 vom 18/8. 1945, ausg. 13/1. 1948.) STARGARD. H 820

Resinous Products & Chemical Co., Philadelphia, übert. von: Herman A. Bruson, Rydal, Pa., V. St. A., *Herstellung von Additionsprodukten aus Acrylsäurenitril und Arylsulfonen*, bes. Phenylbenzylsulfon (I), Phenylallylsulfon, Phenylsulfonylacetonitril, Butylphenylsulfonylacetat, Phenyl-diphenylmethylsulfon, Naphthylbenzolsulfon, Naphthylallylsulfon. — Die Kondensation findet in Ggw. von alkal. Kondensationsmitteln bei 25–75° statt. — In eine Lsg. von 5,8 (Teilen) I, 40 Acetonitril u. 0,5 einer wss. 40%ig. Lsg. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd (II) werden 2,7 Acrylonitril bei 32–38° allmählich eingerührt u. danach 18 Std. bei Raumtemp. stehengelassen, worauf mit verd. HCl neutralisiert wird. Das Reaktionsprod. hat die Formel I, F. 180°. — Aus p-Methylphenylallylsulfon u. Acrylonitril in Ggw. von II entsteht ein Gemisch aus Monocyan-





M. F. MÜLLER. H 830

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: **Robert Zumbrunn**, Basel, Schweiz, *α-Aceto-α-chlor-γ-butyrolacton* (I). Man chloriert *α-Aceto-γ-butyrolacton* (II) mit Cl₂ in Ggw. von W. u. einem *Erdalkalicarbonat* in üblicher Weise. Eine Lsg. von 500 g II u. 210 g CaCO₃ (III) in 500 g W. liefern nach Aufnahme von 277 g Chlor u. Zers. des III mit konz. HCl 625–630 g I vom Kp._{0,1} 54–55°, entsprechend einer Ausbeute von 98–99%. III kann mit gleichem Erfolg durch MgCO₃ ersetzt werden. (A. P. 2 440 229 vom 31/8. 1946, ausg. 20/4. 1948. Schwz. Prior. 1/11. 1945.) STARGARD. H 850

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Ribonsäurelacton*, F. 80°, erhält man durch Lactonisierung von Ribonsäure in Ggw. eines organ. Lösungsm. (Methanol, A.) u. einer starken Säure (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure) als Katalysator. (Schwz. P. 253 470 vom 18/2. 1947, ausg. 16/11. 1948. A. Prior. 2/4. 1946.) KRAUSS. H 850

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Dimethylcarbaminsäure-m-dimethylaminophenylester-N-oxyd* entsteht aus Dimethylcarbaminsäure-m-dimethylaminophenylester beim Oxydieren mit Benzopersäure-Lsg. in Chlf. bei 0° oder mit 30%ig. H₂O₂-Lsg. in A. bei 70°. Kristalle (aus Aceton), F. 110–111°. Leicht lösl. in W. mit neutraler Rk., leicht lösl. in A., Chlf. u. warmem Aceton, unlösl. in Äther. — *Hydrochlorid*, F. 136–138°. — *Hydrobromid*, F. 127–129°. — *Nitrat*, F. 87–88°. — *Pikrat*, F. 112 bis 113°. (Schwz. P. 247 871 vom 27/3. 1946, ausg. 3/1. 1948.) LANGER. H 880

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Hans Z. Lecher**, Plainfield, und **Robert P. Parker**, und **Robert S. Long**, Somerville, N.J., V. St. A., *1,2-Disubstituierte 3-Cyanguanidine*. Man kondensiert *Carbodiimide* von der Zus. R · N = C = NR' (R u. R' = KW-stoffreste) mit *Cyanamid* (I). Man kann auch 1,3-disubstituierte Thioharnstoffe mit entschwefelnden Mitteln behandeln u. die entstehenden Carbodiimide mit I kondensieren, wobei die Entschwefelung u. die Rk. mit I in einem Arbeitsgang erfolgen kann. Schließlich kann man auch 1,3-disubstituierte Thioharnstoffe mit Salzen aus I u. solchen Metallen kondensieren, die große Affinität zum S besitzen. Die Reaktionsprodd. dienen als *Zwischenverbb.* zur Herst. von *synthet. Harzen, Pharmaceutica, Textil- u. Färbereihilfsmitteln*. Versetzt man eine Lsg. von 1 Mol. *symm. Diäthylthioharnstoff* (II) in 19,5 Mol. Ae. mit 1,55 Mol wasserfreiem Na₂SO₄ u. 2 Mol HgO u. gibt nach gutem Rühren eine Lsg. von 1,05 Mol I in 3,9 Mol Ae. zu, rührt bis eine Probe des Reaktionsgemisches mit rischem HgO keine Farbänderung mehr zeigt, filtriert vom HgS ab u. dampft das Filtrat ein, so erhält man *1,2-Diäthyl-3-cyanguanidin* (III) vom F. 129–129,2°. III kann man auch aus PbNCN (IV) u. II in A. herstellen. *1,2-Dimethyl-3-cyanguanidin*, F. 174,5 bis 174,8°, entsteht analog aus *symm. Dimethylthioharnstoff* u. IV in Methylalkohol; *1,2-Diphenyl-3-cyanguanidin*, F. 195–195,8°, aus *symm. Diphenylthioharnstoff* u. IV in A.; *1,2-Di-o-tolyl-3-cyanguanidin*, F. 210,5–211°, aus IV u. *symm. Di-o-tolylthioharnstoff* in A.; *1-Butyl-2-phenyl-3-cyanguanidin*, F. 114–115°, aus IV u. *1-Butyl-3-phenylthioharnstoff* in A.; *1,2-Dibutyl-3-cyanguanidin*, F. 63,5–64,5°, aus IV u. *symm. Dibutylthioharnstoff* in A.; *1-Dodecyl-2-phenyl-3-cyanguanidin*, F. 77,5–79°, aus IV u. *1-Dodecyl-3-phenylthioharnstoff*; *1,2-Didodecyl-3-cyanguanidin*, aus IV u. *symm. Didodecylthioharnstoff* in Butanol. (A. P. 2 438 124 vom 22/9. 1945, ausg. 23/3. 1948.) STARGARD. H 880

Koppers Co., Inc., Pittsburgh, Pa., übert. von: **William H. Hill** und **James H. F. Veltman**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Farblose Rhodanide*, die auch bei längerem Lagern, unter der Einw. von Licht oder in Berührung mit Fe sich nicht rötlich verfärben, erhält man verfahrensgemäß, wenn man techn. Rhodanidsalzlsgg., wie sie z. B. bei der Kohledest. anfallen, reinigt, entfärbt u. mit 0,1–1% Verfärbungsinhibitoren, z. B. Phosphor-, Metaphosphor-, Pyrophosphor- u. Arsensäuren bzw. deren Salzen vor der Auskristallisation versetzt u. hierbei im Falle der Verwendung von Salzen der Phosphor- oder Arsensäuren solche Salze verwendet, die das gleiche Kation wie das Rhodanid enthalten. Reinigt man z. B. eine 30%ig. techn. NH₄SCN-(I)-Lsg., wie sie als Nebenprod. beim Auswaschen der Kohledestillationsprodd. in mit einer wss. S-Suspension beschickten Scrubbern anfällt, zunächst mit Adsorptionskohle zur Entfernung von Verunreinigungen organ. Natur, filtriert, dampft das Filtrat bei 130° ein, wobei S u. a. Verunreinigungen abgeschieden werden, filtriert heiß ab, versetzt das Konzentrat mit 1% (NH₄)₂HPO₄ (II) (ber. auf I) u. kühlt ab, so krist. I in farblosen Kristallen aus, die nach 1-jähriger Aufbewahrung in durchsichtigen Glasgefäßen ihre helle Farbe nicht verlieren, während in gleicher Weise, aber ohne II-Zusatz hergestellte Präpp. schon nach 5 Monaten sich rotbraun verfärben.

In gleicher Weise lassen sich die Na-, K-, Ba-, Ca-, Guanidinsalze der Rhodanwasserstoffsäure stabilisieren. (A. P. 2 440 717 vom 18/4. 1944, ausg. 4/5. 1948.) STARGARD. H 890

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: John Joseph Verbanc, Wilmington, Del., V. St. A., *Stabile organische Isocyanate*. Man vermischt organ. Isocyanate, die außer der -NCO-Gruppe nur C- u. H-Atome enthalten, mit 0,3–5% eines organ. Carbonsäurehalogenids, das außer dem -CO-Halogen-Rest nur aus C- u. H-Atomen besteht. Durch diesen Zusatz verringert man die Polymerisationsneigung der Isocyanate, ohne dadurch ihre Verwendung als Weichmacher für Kunstharze oder als Zwischenprodd. bei der Herst. von organ. Verb. zu beeinflussen. Geeignete Carbonsäurehalogenide sind z. B. Acetyl-, Fumaryl-, Propionyl-, Bernsteinsäure- oder Benzoylchlorid, die entweder direkt oder unter Verwendung von inerten organ. Lösungsm., z. B. 1,2-Dichlorbenzol, Kerosin, Xylol, Bzl., CCl₄, Trichloräthylen, Chlorbenzol oder Nitrobenzol, mit den Isocyanaten gemischt werden. Von den Isocyanatverb. die verfahrensgemäß stabilisiert werden können, sind genannt: Methyl-bis-[4-phenylisocyanat], 2,4-Tolyldiisocyanat, Hexylisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dekamethyldiisocyanat, Äthyldiisocyanat, Butan-1,2,2-triisocyanat, Phenylisocyanat, m-Phenyldiisocyanat, p-Phenyldiisocyanat, Triisocyanat aus p-Fuchsin, Benzol-1,2,4-triisocyanat, 4,4'-Triphenylmethantriisocyanat, Butylen-1,3-diisocyanat, Butylen-2,3-diisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat. (A. P. 2 437 867 vom 1/6. 1946, ausg. 16/3. 1948.) STARGARD. H 890

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Ellsworth Knowlton Ellingboe, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Polymerisationsprodukten des β-Oxyäthylsiliciumtrioxyds (I)* durch Behandeln von SiCl₄ mit C₂H₄ unter Druck in Ggw. von wasserfreiem AlCl₃, HgO u./oder HgCl₂ u. anschließende Hydrolyse. — 100 (Gewichtsteile) SiCl₄ werden in Ggw. von 3 AlCl₃ u. 3 HgO auf HgCl₂ bei 25–35° unter Rühren 24 Std. mit C₂H₄ unter 15 at behandelt. Nach Entspannen u. Verrühren mit Eis erhält man einen Nd. von polymerem I, der nach Reinigung durch Xyloextraktion gemäß Analyse 23,32 (%) C, 4,58 H u. 58,99 SiO₂ enthält. Der monomeren Verb. HO·CH₂·CH₂·Si(OH)₃ würden die Werte 19,35 C, 6,45 H u. 61,9 SiO₂ zukommen. Analyse beweist demnach, daß ein hoher Polymerisationsgrad erreicht ist. Das Prod. enthält außerdem ca. 1% Cl. (A. P. 2 443 898 vom 3/10. 1944, ausg. 22/6. 1948.) GANZLIN. H 980

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Azofarbstoff*. 16,3 (Teile) 2-Cyan-4-nitranilin werden diazotiert, die Lsg. auf Eis gegossen u. das Ganze allmählich unter Rühren einer gekühlten Lsg. von 37,8 (Teilen) des Na-Salzes des N-(β-Phenyläthyl)-N-(β-oxyäthyl)-m-chloranilin-schwefelsäureesters in 400 W. zugesetzt. Nach beendeter Kupplung wird bei weniger als 10° mit 40%ig. NaOH lackmusalkal. gemacht, 1 Std. gerührt, der Farbstoff abfiltriert u. bei 30–40° getrocknet. Schwarzes Pulver färbt Acetat- u. Polyamidfasern aus Na₂SO₄ oder NaCl-Lsg. rötlichviolett mit guter Naß- u. Lichtechtheit. (Schwz. P. 249 376 vom 28/8. 1945, ausg. 1/4. 1948. E. Prior. 28/8. 1944.)

KALIX. 7053

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: Christopher Stanley Argyle und Sydney Alfred Gibson, Spondon bei Derby, England, *Azofarbstoffe*. Man kuppelt Diazoverbb. aus Aminoazofarbstoffen, die durch Kuppeln von diazotiertem 2-Aminobenzthiazol (I) oder 2-Amino-6-methylbenzthiazol (II) oder den entsprechenden Benzoxazolderiv. mit 1-Amino-3-methyl-6-methoxybenzol erhältlich sind, in Substanz oder auf der Faser mit in p-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden Dialkylaminobenzolderivaten. Die Reaktionsprodd. dienen zum Färben von Celluloseestern oder -äthern, z. B. Acetatkunstseide (E), die auch aus dem Spinnbad gefärbt werden kann. Die Herst. folgender Farbstoffe unter Angabe des Farbtönen ist beschrieben: I → 1-Amino-3-methyl-6-methoxybenzol (III), auf der Faser diazotiert u. entwickelt mit 1-Oxäthylamino-3-methylbenzol (IV), E marineblau; 2-Aminobenzoxazol oder 2-Amino-6-methylbenzoxazol → III, auf der Faser diazotiert u. entwickelt mit IV, E marineblau; II → III, auf der Faser diazotiert u. entwickelt mit 1-Diäthylamino-3-acetylaminobenzol, E grünstichig marineblau; II → III u. Diazo Indigo Blau RR, auf der Faser diazotiert u. entwickelt mit 1-Dioxäthylamino-3-methylbenzol (V), E marineblau; Gemisch aus 7% I → III 6% 1-Amino-4-acetylaminobenzol → 1-Oxy-4-phenylbenzol u. 1% 1-Amino-4-nitrobenzol → V, auf der Faser diazotiert u. entwickelt mit IV, E schwarz; II → III → 1-Stearoylamino- oder 1-Acetylaminobenzol, E aus dem Spinnbad marineblau. (A. P. 2 441 612 vom 27/6. 1942, ausg. 18/5. 1948. E. Prior. 23/7. 1941.)

STARGARD. 7053

Imperial Chemical Industries Ltd., Arthur Howard Knight und William Elliot Stephen, England, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man diazotiert ein Amin der allg. Formel Y—CO—NX—R—NH₂, in der R den Rest von m oder p-Phenyldiamin bedeutet, der

einfache Azofarbstoffsubstituenten, z. B. Methyl-, Methoxy-, Sulfonsäuregruppen, tragen kann, aber frei von Nitrogruppen sein muß; X für einen Monochlor- oder Monobromalkylrest (C₁ bis C₆) u. Y für H, Alkyl (C₁ bis C₆), Cycloalkyl, Aralkyl, Alkoxyalkyl oder Aryl steht, u. kuppelt die Diazoverb. unter neutralen oder alkal. Bedingungen mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure (I) oder einem ihrer N-Alkyl-, N-Cycloalkyl-, N-Aralkyl- oder N-Oxyalkyl-derivate. Als Diazokomponenten eignen sich z. B. 4-Amino-1-N-äthyl- ω -chloracetanilid (V), 4-Amino-1-N-isopropyl- ω -chloracetanilid (XIII), 4-Amino-1-N-n-butyl- ω -chloracetanilid, 4-Amino-2-N-äthyl- ω -chloracetoluidid (XI), 4-Amino-2-N-äthyl- ω -brompropiontoluidid (XIV), 3-Amino- ω -chloracetanilid-4-sulfonsäure, 2-Amino-4-N-äthyl- ω -chloracetoluidid, 4-Amino-2-N-äthyl- α -brompropiontoluidid (XVII), 4-Amino-2-N-äthyl- α -brombutyryltoluidid, 4-Amino-2-N-äthyl- ω -chlorpropiontoluidid, 4-Amino-1-N-äthyl- ω -chlorpropionanilid (IX), 4-Amino-1-N-äthyl- ω -brompropionanilid, 4-Amino-1-N-sek-butyl- ω -chloracetanilid, 4-Amino- ω -chloracetanilid-3-sulfonsäure, 4-Amino-2-N-äthyl- ω -chloracetanilid, 4-Amino-1-N-butyl- ω -chloracetanilid-2-sulfonsäure, 4-Amino-1-N-äthyl- ω -bromacetanilid, 4-Amino-1-N-benzyl- ω -chloracetanilid, 4-Amino-1-N-cyclohexyl- ω -chloracetanilid (VI), 5-Amino-2-N-cyclohexyl- ω -chloracetoluidid, 3-Amino-1-N-benzyl- ω -chloracetanilid (XVII), 4-Amino-2-N-benzyl- ω -chloracetoluidid, 4-Amino-1-N-phenyl- ω -chloracetanilid, 4-Amino-1-N-cyclohexyl- ω -chlorpropionanilid (VIII), 4-Amino-1-N-cyclohexyl- ω -brompropionanilid, 4-Amino-1-N-cyclohexyl- α -brompropionanilid, 4-Amino-1-N-cyclohexyl- ω -bromacetanilid, 4-Amino-2-N-benzyl- ω -chloracetanilid, 3-Amino-1-N-benzyl- ω -chlorpropionanilid, 4-Amino-1-N- $[\beta$ -äthoxy]-äthyl- ω -chloracetanilid (XVI), 4-Amino-1-N-cyclohexyl- ω -chloracetanilid-2-sulfonsäure (durch Chloracetylierung von 4-Nitro-1-N-cyclohexylanilin-2-sulfonsäure-Na-Salz u. Red.). An Kupplungskomponenten sind außer I erwähnt: 2-N-Methylamino-, 2-N-Äthylamino-, 2-N-Dimethylamino-, 2-N-Diäthylamino-, 2-N-Äthyl-N- $[\beta$ -oxy]-äthylamino-, 2-N- $[\beta$ -Oxy]-äthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-N-N- $[\beta$, β' -Dioxy]-diäthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure (II), 2-N-Cyclohexylamino- u. 2-N-Benzylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure. Diese beiden letzten Verb. werden durch Umsetzung von I mit Cyclohexyl- oder Benzylamin in wss. Medium bei Ggw. von NaHSO₃ gewonnen. 2-N- $[\beta$ -Oxy]-äthyl-N-äthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure (XIX) durch Kondensation von 2-N-äthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäurem Na mit Äthylchlorhydrin (IV) in wss. Medium bei Ggw. von Kreide; II durch analoge Behandlung von 2-amino-8-naphthol-6-sulfonsäurem Na (III) mit 2 Moll. IV. — Die Farbstoffe eignen sich für die Färbung von tier. Fasern, wie Wolle (B) u. Seide, u. erzeugen aus saurem Bad auf B waschl-, walk- u. lichtechte Färbungen in verschied. braunen Tönen. — Die Herst. der nachfolgend aufgeführten Farbstoffe ist in Beispielen unter Angabe des Farbtones auf B erläutert: V \rightarrow III, rötlichbraun. — V \rightarrow 2-methylamino-8-naphthol-6-sulfonsäures Na (VII), braun. — VI \rightarrow VII, braun. — VI \rightarrow 2-N-äthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäures Na (X), braun. — VIII \rightarrow 2-cyclohexylamino-8-naphthol-6-sulfonsäures Na (XII), negerbraun. — IX \rightarrow X, braun. — IX \rightarrow VII, rötlichbraun. — XI \rightarrow XII, orangebraun. — XIII \rightarrow 2-N-N- $[\beta$, β' -dioxy]-diäthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäures Na, gelblichbraun. — IX \rightarrow 2-N-benzylamino-8-naphthol-6-sulfonsäures Na, rotbraun. — XIV \rightarrow 2-Äthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure (XV), rötlichbraun. — XVI \rightarrow XV, braun. — XVI \rightarrow I, rotbraun. — XVII \rightarrow 2-Methylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure, rotbraun. — XVIII \rightarrow XV, rötlichbraun. — VI \rightarrow 2-Cyclohexylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure, negerbraun. — XI \rightarrow XIX, gelblichbraun. (F. P. 930 374 vom 9/7. 1946, ausg. 23/1. 1948. E. Priorr. 15/6. 1942 u. 11/6. 1943.)

DONLE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Esterartige Azofarbstoffderivate erhält man durch Einw. von Benzoesäure-3,5-disulfchlorid (I) in Ggw. von Pyridin (II) auf den Azofarbstoff (III) aus 1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder aus 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol u. 2,4-Dioxychinolin; gelbe bis gelbbraune, wasserlös. Pulver, die Wolle nach dem Einbadverf. in Ggw. von Cr-abgebenden Mitteln rotorange bis rot färben. Beispiel: Zu einer Lsg. von 65,7 III in 280 II gibt man bei 50–60° unter starkem Rühren 128 I. Die Veresterung ist beendet, wenn eine Probe mit W. keinen Nd. mehr gibt. Dann wird II im Vakuum abdest., in den Rückstand 500 10%ig. NaCl-Lsg. eingetragen, der Farbstoff abfiltriert, mit 10%ig. NaCl-Lsg. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. (Schwz. PP. 249 028 u. 249 029 vom 6/10. 1944, ausg. 1/3. 1948. Zusätze zu Schwz. P. 244 049.)

KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Disazofarbstoff. 1-Amino-2-methoxy-5-tert.-butylbenzol wird zunächst mit p-Toluolsulfoester (oder einem anderen Ester) von 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gekuppelt, das Reaktionsprod. anschließend mit 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt u. zuletzt die Toluolsulfogruppe abgespalten, indem man die Kupplungslsg. auf 80° erwärmt u. ihr 4% NaOH zusetzt. Nach $\frac{3}{4}$ std. Rühren u. Abkühlen kann der Farbstoff abgesaugt werden. Er stellt ein dunkles

Pulver dar, das sich in W. rötlichblau löst u. Baumwolle in rotstichig blauen licht-u. wassertropfechten Tönen färbt. (Schwz. P. 248 210 vom 16/11. 1945, ausg. 16/1. 1948.)

KALIX. 7055

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Disazofarbstoffe für Zellwolle* erhält man durch Entkupfern der Cu-Komplexe der Disazofarbstoffe aus 1 (Mol) tetrazotiertem 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) u. 2 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (II) oder aus 1 I, 1 II u. 1 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (III). Man löst z. B. 10,5 (Teile) Cu-I-2 II in 500 W. + 4 NaOH (30%ig) bei 90°, gibt eine Konzentrationslg. von 1,6 Na₂S zu u. erhitzt unter starkem Rühren 10–15 Min. auf 85–90°. Nach Abfiltrieren des CuS bei hoher Temp. wird der Farbstoff ausgesalzen; schwarzes Pulver, in W. u. konz. H₂SO₄ blau lösl., färbt Zellwolle beim Nachkupfern blau, ebenso das Entkupferungsprod. von Cu-I-II-III. (Schwz. PP. 249 008 u. 249 009 vom 12/2. 1945, ausg. 1/3. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 243 336.**)

KALIX. 7055

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Metallisierbare Disazofarbstoffe*. Man kuppelt 1 Mol tetrazotiertes 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) in Ggw. von Pyridin mit 2 Mol 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. Man erhält ein wasserlös. schwarzes Pulver, das Zellwolle (Z) in blauen Tönen färbt, die durch Behandeln mit CuSO₄ lichtecht werden. Der in analoger Weise hergestellte Farbstoff I → 2 (1-β-Naphthyl]-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure), ein braunes Pulver, färbt Z gelbrot, nachgekupfert bordeauxrot. (Schwz. PP. 248 697 u. 248 698 vom 13/2. 1945, ausg. 2/2. 1948. **Zusätze zu Schwz. P. 233 603.**) STARGARD. 7055

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *überf. von: Alfred Jenny und Alex Pedolin*, Basel, Schweiz, *Trisazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Aminobenzolsulfonsäuren, die in p-Stellung zur diazotierbaren Aminogruppe einen N-haltigen, in eine NH₂-Gruppe überführbaren Substituenten enthalten, mit einer üblichen Azokomponente, diazotiert u. kuppelt die Diazoazoverb. mit einer Azokomponente mit der Maßgabe, daß wenigstens eine der Mittelkomponenten eine 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure oder deren techn. Gemisch oder eine 2-Alkoxy-1-aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure u. höchstens ein Aminohydrochinondialkyläther ist, diazotiert die so erhältlichen Aminodisazofarbstoffe, kuppelt die Diazidisazoverb. mit einer 2-Aroylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure u. führt den N-haltigen Substituenten in die freie NH₂-Gruppe über. Die Farbstoffe können auf der Faser diazotiert u. mit üblichen Azokomponenten entwickelt werden; sie färben *Cellulosefasern* (A) direkt blau, grünstichig oder graustichig blau. Im einzelnen ist die Herst. folgender Farbstoffe beschrieben: 1-Amino-4-acetylaminobenzol (I) → Gemisch aus 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure (II) u. 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure (III) → 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol (IV) → 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (V), Verseifung der Acetylaminogruppe mit 2,7–2,9%ig. NaOH bei 97°, wasserlös. schwarzes Pulver, A grünstichig blau, entwickelt (e) mit 2-Oxynaphthalin (VI) grünstichig blau; I → II u. III → IV → 2-[4'-Chlorbenzoyl]-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure u. Verseifung, A grünstichig blau; I → II u. III → 1-Amino-2,5-diäthoxybenzol → V u. Verseifung, A grünstichig blau; I → II → I → V u. Verseifung, A grünstichig marineblau, e mit VI A grünstichig blau; 1-Amino-4-oxalylaminobenzol-3-sulfonsäure (VII) → III → 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6-sulfonsäure (VIII) → V u. Verseifung, A grünstichig blau, e mit VI marineblau; VII → III → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure (IX) → V u. Verseifung, A grünstichig blau, e mit VI marineblau; VII → VIII oder IX → III → V u. Verseifung, A grünstichig blau, e mit VI marineblau; 1-Amino-4-nitrobenzol-3-sulfonsäure (X) → II → II → V u. Red. mit Na-Sulfid bei 45–60°, A grünstichig blau, e mit VI grünstichig blau; I → III → III → V u. Verseifung, A blau, e mit VI blau; X → II → II → V u. Red., A blau, e mit VI blau. (A. P. 2 434 410 vom 16/8. 1943, ausg. 13/1. 1948. Schwz. Prior. 17/10. 1942.)

STARGARD. 7055

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Tetrakisazofarbstoff*. Die Diazoverb. aus 19,4 (Teilen) 2-Acetylamino-5-aminobenzoesäure wird in schwach mineralaurer Lsg. mit 31,9 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfosäure gekuppelt. Den entstehenden Monoazofarbstoff versetzt man in Na₂CO₃-Lsg. mit einer aus 18 4-Acetylamino-2-amino-1-methoxybenzol hergestellten Diazoniumverbindung. Der erhaltene Disazofarbstoff wird abgeschieden, in heißem W. gelöst, mit heißer NaOH verseift u. mit HCl ausgefällt. Man tetrazotiert, kuppelt an mit 68,6 2-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure in Ggw. von Na₂CO₃ u. isoliert den Farbstoff mit NaCl. Dunkles Pulver, das Baumwolle u. regenerierte Cellulose grau färbt. Durch Nachkupfern oder Chromieren wird die Färbung nur wenig verändert, aber in ihrer Echtheit verbessert. (Schwz. P. 248 690 vom 25/5. 1944, ausg. 16/2. 1948. **Zusatz zu Schwz. P. 243 333.**)

KALIX. 7055

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Tetrakisazofarbstoff*. Man kuppelt 1 Mol der Tetrazoverb. (I) aus 4,4'-Diaminodiphenyl mit 2 Mol des Monoazofarbstoffs aus 1-Diazo-6-nitro-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (II) u. dem Harnstoff (III) aus 1-[4'-Aminophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon. Man kann auch die Disazoverb. aus 1 Mol I u. 1 Mol des

Monoazofarbstoffs aus 1 Mol II u. 1 Mol III mit 1 Mol III kuppeln u. die entstandene Trisazoverb. mit 1 Mol II zum Tetrakisazofarbstoff vereinigen. Schließlich kann man auch eine Mischung der Aminoazofarbstoffe aus 1 Mol II u. 1 Mol 1-[4'-Aminophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon (IV) u. aus 1 Mol I, 1 Mol des Monoazofarbstoffs aus 1 Mol II u. 1 Mol III u. 1 Mol IV mit COCl₂ zum Tetrakisazofarbstoff vereinigen. Man erhält ein dunkles wasserlösliches Pulver, das Cellulosefasern aus neutralem, Glaubersalzhaltigem Bade braunrot, mit CuSO₄ nachbehandelt, rot färbt. (Schwz. P. 248 806 vom 27/12. 1945, ausg. 1/4. 1948.)

STARGARD. 7055

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

—, *Untersuchung an einer Pigmentdispersion*. 2. Mitt. Zur Ermittlung der Pigmentdispersion in Anstrichfarben wird ein abgeändertes HEGEMAN (North-Standards)-Gerät verwendet. Die Viscosität der Farbpasten wird mittels STORMER-Viscosimeters gemessen. Zum Vergleich der Mahlfineit wurden ferner ein Zylinder. Ausziehinstrument sowie die Ausschleudermeth. mit herangezogen. Als Versuchsmaterial diente TiO₂-Alkyharzfarbe. Resultate: Höherer Geh. an Bindemittel u. ein Minimum an Verdünner begünstigen die Mahlfineit. Günstig sind Pasten mit 74–80% nichtflüchtigem Bindemittelanteil u. 62 bis 65% Pigmentgehalt. Zu dicke Pasten fließen schwer u. sind klebrig. Optimale Pastenkonsistenzen 135–375 sec/100 Umdrehungen bei 77° F (25° C) auf STORMER-Viscosimeter mit Pastenrührer (Abb.) u. 1500 g Gegengewicht. (Paint Ind. Mag. 63. 406–17. Dez. 1948.)

SCHEIFELE. 7158

Laszlo Auer, South Orange, N. J., V. St. A., *Matte Anstriche liefernde Firnisse und Lacke* werden erhalten, wenn in den üblichen, sonst mit glänzender Oberfläche aufrocknenden Anstrichmitteln die Al-, Zn-, Mg- oder Erdalkalifeife eines Harzderiv. (I) dispergiert wird, deren kleine pigmentartige Teilchen mit dem in W. u. fl. KW-stofflösungs-mitteln unlös. Al- oder Pb-Salz einer wasserlös. Na-Verb. bildenden Carboxymethyl-cellulose (II) überzogen sind. Mit einer solchen Dispersion können matte, durchscheinende, zähe u. biegsame Überzüge (z. B. in der Kunstlederfabrikation) hergestellt werden. Als I werden saure Naturharze u. die Harzsäuren von Kolophonium sowie fossilen Harzen verwendet, die, zwecks Erlangung eines Prod. mit höherem F. aber unter Erhaltung ihrer freien Carboxylgruppen, hydriert, mit einem Phenolaldehydcondensationsprod. oder einer α-olefin. zweibas. Säure, z. B. Maleinsäureanhydrid (III), umgesetzt worden sind. Der ca. 0,25–20 (meist 0,5–10%) betragende Überzug des II-Salzes auf der I-Seife wird entweder auf der vorher erzeugten I-Seife oder mit dieser zusammen durch gemeinsame Fällung einer wss. Mischung wasserlös. I- u. II-Salze mit einer wss. Al- oder Pb-Salzlsg. hergestellt. — Man mischt eine Lsg. aus 30 (lbs.) I (F. 115°; SZ. 229; hergestellt aus 300 Kolophonium u. 54 III), 9 NaOH u. 25 gal. W. mit einer Lsg. aus 3 Na-Salz von II (Viscosität der 2%ig. Lsg. 25–50 cP.) u. 36 gal. W. von 60° F, versetzt das Gemisch mit einer Lsg. von 28 Al-Sulfat in 6,5 gal. W. bis zur beginnenden sauren Rk., kocht 10 Min., filtriert, wäscht (frei von SO₄²⁻), trocknet bei 160° F u. mahlt das erzeugte Mattierungsmittel (IV). — Aus 6 IV, 12 Nitrocellulose, 6 Dammharz-, 4 Trikyethylphosphat u. 72 Lösungsm., bestehend aus 60 (%) Toluol, 20 Äthylacetat, 10 Butylacetat u. 10 Butanol, wird ein Mattlack hergestellt. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 433 833 vom 24/11. 1944, ausg. 6/1. 1948.)

ASMOS. 7107

Tide Water Associated Oil Co., Bayonne, N. J., übert. von: John W. Bishop, Cranford, N. J., V. St. A., *Als Rostschutzmittel* verwendet man höchstens 10%ig. Lsgg. von quartären Ammoniumsalzen aus Oxazolinabkömmlingen von der Zus. Z, worin R, R₁ u. R₂ H oder Alkyl u. R₃ eine langkettige Alkylgruppe bedeutet u. die Alkylgruppen des Phosphorsäureesters S–18 C-Atome enthalten in einem überschüssigen öligen KW-stoff, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisulfonaten. Geeignete Mischungen erhält man z. B. aus einer Lsg. von 0,5% (bzw. 2%) des durch Kondensation von 2-Amino-2-methyl-1-propanol mit Ölsäure erhältlichen Oxazolins u. 0,75%

(bzw. 2,5%) Phosphorsäurediäurylester in einem pennsylvan. Petroleumraffinat. (A. P. 2 442 581 vom 28/7. 1945, ausg. 1/6. 1948.)

STARGARD. 7107

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., N. Y., übert. von: John F. Socolofsky, Woodbury, und Henry G. Berger, Glen Rock, N. J., V. St. A., *Schrumpf- oder Kräusellack* zur Verzierung von festen glatten oder porösen Oberflächen, z. B. von Metallen, Glas, Holz. Man stellt ihn aus einer schrumpfenden Lackgrundlage her; sie besteht aus trocknenden Ölen, z. B. Oiticicaöl, chinesis. Holzöl oder entwässertem Ricinusöl, das durch Behandlung mit einem verdickenden Katalysator, z. B. BF₃ u. wasserfreier HF, auf eine Dicke von Z–5 der Gardner-Holdt-Skala gebracht wird, einem schrumpfenden Harz, z. B. Kongo-, Kauri-, Damm-, Cumaron-, Pontianak-, Manila-, Sansibar-, Elemi-, Mastix- u. Gummi-

esterharzen, einem schnell trocknenden Verdünnungsmittel u. Trocknern, von denen einer ein Oberflächentrockner sein muß. Der Anstrich soll wenigstens in 7 Std. bei Raumtemperatur trocknen. Bisher wurden die Schrumpf-, Kräusel- oder Faltenbildungen durch Nachbehandlung der Anstriche erreicht. Der hier erzeugte Anstrich soll die dekorativen Erscheinungen lediglich durch einfaches Trocknen an der Luft bei Raumtemp. zeigen. Der Katalysator soll vom Typ der Polymerisationskatalysatoren sein. Als am wirksamsten hat sich BF_3 erwiesen. Die Menge kann in weiten Grenzen wechseln. Ein Oiticicaöl wird z. B. mit 0,2% BF_3 24 Std. bei 70° F behandelt oder 28 Tage mit 0,05%. Wenn geringe Katalysatormengen verwendet werden, kann man das Eindicken durch Erhöhung der Temp., z. B. auf 300° F, beschleunigen. Das Öl soll nach der Behandlung eine Viskosität von Z-5 der Gardner-Holdt-Skala (= 98,5 Poise) erreicht haben u. wird dann mit einem schrumpfenden Harz zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Als Verdünnungsmittel für den Lack usw. werden Petroleumbenzine vom Kp. 300-350° F verwendet. Auf 5 Gallonen Lackgrundlage verwendet man 3-5 Gallonen. Die Trockner sind vom Typ der Metallnaphthenate. Pb-Trockner setzt man in Mengen von 0,3 bis 1,5% zu. Sie sind Allgemeintrockner u. erzeugen keine Schrumpf- oder Kräuselleffekte. Als Oberflächentrockner für diese Wrkkg. sind Mn- oder Co-Trockner geeignet. Von ersteren verwendet man 0,03-0,2%, von letzteren 0,05-0,2%. Bei porösen Oberflächen, wie Holz, wird erst ein Grundanstrich eines gewöhnlichen Lackes aufgebracht, den man vor dem Aufstreichen des Schrumpflackes vollkommen auftrocknen läßt. Eine Mischung von 0,18 Teilen BF_3 u. 99,82 Teilen Oiticicaöl läßt man in einem verschlossenen Behälter 24 Std. bei Raumtemp. (77° F) stehen; es besitzt dann eine Dicke der Z-5-Einheiten der Gardner-Holdt-Skala. 50 Teile Esterharze werden zugefügt, u. die Mischung wird so lange auf 285° F erhitzt, bis das Harz vollständig gelöst ist. Diese Lackgrundlage verd. man mit 100 (Teilen) Stoddardlösungsm. u. setzt 0,75 Pb-, 0,052 Mn- u. 0,075 Co-Trockner zu. Der getrocknete Überzug zeigt ein gekräuseltes u. glasiges Aussehen u. ist wasserbeständig. 33,3 Teile Esterharz werden in 66,6 Teilen Oiticicaöl gelöst u. mit 0,24 BF_3 (entsprechend 0,38% auf das Öl ber.) behandelt. Die Mischung bleibt 6 Tage bei Raumtemperatur (77° F) stehen. Das eingedickte Prod. wird auf 58% nichtflüchtige Substanz mit 72 Stoddardlösungsm. verd., u. es werden 0,5 Pb, 0,035 Mn u. 0,05 Co, entsprechend 0,75% Pb, 0,052% Mn u. 0,075% Co ber. auf das Öl, als Trockner hinzugefügt. Der Schrumpflack trocknet bei Raumtemp. auf nichtporösen Flächen in 3 Std. hart auf. Schrumpf- u. Glanzerscheinungen sind ausgezeichnet, ebenso die Wasserbeständigkeit. Weitere Beispiele von Farbanstrichen bzw. Farblacken mit Spanischrot, Titandioxyd u. Ruß. (A. P. 2 441 105 vom 24/6. 1944, ausg. 4/5. 1948.)

KONARSKY. 7107

XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

René Berthillier, Frankreich, *Formkörper aus thermoplastischen Massen*. Man verformt eine Kunststoffplatte zwischen profilierten Preßplatten, die als Elektroden aus gebildet sind u. durch Hochfrequenz erhitzt werden, u. steigert den Druck u. die Frequenz nach Maßgabe der Erwärmung u. Plastizität der thermoplast. Platte. (F. P. 930 441 vom 10/7. 1946, ausg. 26/1. 1948.)

SCHLITT. 7171

Soc. An. des Pneumatiques Dunlop, Frankreich, übert. von: **Dunlop Rubber Co., Ltd., Sydney Walter Gough und Frederick Henry Lane**, England, *Verbinden von thermoplastischen oder wärmehärtbaren Massen*. Zum Verschweißen von zwei Blättern aus thermoplastischen oder wärmehärtbaren Massen zu Behältern, Kleidungsstücken oder dgl. im Hochfrequenzfeld eines Kondensators wird eine isolierende Werkstoffschicht (regenerierte Cellulose, Kautschuk, kunstharzgetränktes Papier oder Gewebe) zwischen einer Elektrode u. den Blättern eingelegt, die unter den Arbeitsbedingungen nicht schm. u. auch nicht an den Blättern anhaftet. (F. P. 931 825 vom 6/8. 1946, ausg. 4/3. 1948.)

SCHLITT. 7171

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung gefärbter Kunststoffmassen (Cellulose-ester, -äther, Polyamide, HCHO-Harnstoff-, -Phenol-, -Aminharze, Acrylharze)*. Man verteilt in organ. Lösungsmitteln schwer oder unlösl. Pigmente (Ruß, Cu-Phthalocyanin) mechan. in einem Weichmacher (Äthylglykol-, Dioctylphthalat u. a.), mischt die Pigmentdispersion in den Kunststoff u. format; gegebenenfalls erleichtert man die Verteilung des Pigments mit einem Dispergiermittel (z. B. den Anlagerungsprodd. von Äthylenoxyd an hochmol. Fettsäureamide u. Fettsäureamide). (Schwz. P. 254 812 vom 30/9. 1946, ausg. 16/12. 1948.)

PANKOW. 7171

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Samuel L. Scott**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von α , ω -Dicarbonsäuren*. Man oxydiert die festen Reaktionsprodd., die durch Polymerisation von CO u. Äthylen oberhalb 50° erhältlich sind, mit HNO_3 von ca. 25-70° bei höherer Temp., gegebenenfalls in Ggw. von 0,15 bis 2% katalyt. wirkenden Vanadinsalzen, u. trennt aus dem Reaktionsgemisch die Di-

carbonsäure in üblicher Weise ab. Die erhaltenen Reaktionsprodd. dienen als *Zwischenverbindungen* zur Herst. von *langkettigen Polyestern*, *Polyaminen* oder *Polyesteraminen* durch Umsetzen mit Glykolen, Diaminen oder Aminoalkoholen. 20 Teile eines *Polymerisationsprod.* aus CO u. C₂H₄, hergestellt durch Einpressen von C₂H₄ in einen Autoklaven, der nach Einfüllen von 1 g Benzoylperoxyd u. 100 g W. geschlossen u. evakuiert wurde, unter 450 at, danach von CO bis 500 at, 12std. Erhitzen auf 100° unter Einhaltung eines Überdrucks von 850–1000 at durch Einpressen von CO, Abkühlen u. Filtrieren des Reaktionsprod., erhitzt man mit 100 g 50%ig. HNO₃ u. 0,1 g *Ammoniumvanadat* 3 Std. unter Rückflußkühlung, entfernt die HNO₃ nach beendeter Rk. durch W.-Dampfdest., entfärbt den Rückstand mittels Tierkohle u. dampft zur Trockne. Man erhält 3 g eines hauptsächlich aus *Bernsteinsäure* bestehenden Prod. vom F. 186–187°, aus A.-Bzl.-Gemisch. Verwendet man als Ausgangsverb. ein *Polymerisat*, das CO u. C₂H₄ im Verhältnis 1 : 4,9 enthält, so entsteht bei der Einw. von 70%ig. HNO₃ ein in W. unlösl., in verd. NaOH, warmem Bzl. u. Aceton lösl. *Reaktionsprod. von fettartiger Konsistenz* mit einem mittleren Molgew. von 1100. Ein *Polymerisat* aus CO u. C₂H₄ im Verhältnis 1 : 10,6 liefert bei der Einw. von 70%ig. HNO₃ ein Prod. von der Konsistenz eines *Hartwachses* vom F. 106–110° u. einem mittleren Molgew. von 1430–1480. (A. P. 2 436 269 vom 12/8. 1944, ausg. 17/2. 1948.)

STARGARD. 7171

Western Electric Co. Inc., Walter J. Clarke und John B. de Coste, V. St. A., *Stabilisierung von hochmolekularen Äthylenpolymeren* durch Zusatz von ca. 0,5–1% an Antioxydantien. Bes. geeignet sind sek. organ. Amine, in denen mindestens einer der beiden N-Substituenten ein arom. Rest ist, z. B. ein Gemisch von 35% *Phenyl-α-naphthylamin* u. 65% *Diphenyl-p-phenylendiamin*; ferner *Diphenyläthylendiamin*, auch *1,5-Dioxy-naphthalin* usw. — Die Prodd. können mit Polyisobutylen, Paraffinwachsen u. dgl. modifiziert werden u. dienen hauptsächlich als *elektr. Isoliermittel*. (F. P. 938 612 vom 4/9. 1946, ausg. 20/10. 1948. A. Prior. 2/12. 1943.)

DONLE. 7173

Phillips Petroleum Co., übert. von: Allison K. Scribner und Frank W. Wilder, Portsmouth, Va., V. St. A., *Herstellung pulverförmiger Polymerisate*. Man läßt ungesätt. organ. Verb. mit einem so großen Überschuß an fl. SO₂ reagieren, daß sich eine Lsg. des Polymeren in SO₂ bildet; diese Lsg. füllt man in einen Nichtlöser (W., A., Äther, KW-stoffe, Halogen-KW-stoffe) u. filtriert oder zentrifugiert das Polymerisatpulver ab. — 115 lbs SO₂ werden fl. bei 80° F mit einer Mischung aus 2 lbs Buten (2), 1 lb Buten (1) u. 3 lbs Propylen u. 13 g LiNO₃ (als 325 ccm einer Lsg. in absolutem A. zugegeben) von 80° F vermischt. Druck u. Temp. steigen an u. man kühlt mit W. von 86° F. Nach ca. 5 Std. gibt man die Lsg. in 100 Gallonen mit SO₂ gesätt. W. von 120° F. SO₂ entweicht u. das Harz fällt als feines Pulver. (A. P. 2 453 039 vom 23/8. 1943, ausg. 2/11. 1948.) PANKOW. 7173

Wingfoot Corp., Akron, übert. von: Joy G. Lichty, Cuyahoga Falls, Ohio, V. St. A., *N-Isopropylmethacrylamid*. Ungesätt. Acrylamide, deren N-Atom mit einem Isopropyl-

R'

rest substituiert ist, erhält man entsprechend der Gleichung $\text{ROH} + \text{NC}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{CH}_2 \rightarrow$

$\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{CH}_2$, worin R Isopropyl u. R' Alkyl, Halogen oder H bedeutet, durch Verühren von Acrylonitril oder einem α-substituiertem I u. Isopropylalkohol (I) bei 50 bis 100° in Ggw. eines sauren Kalatysators. — Die erhaltenen Verb. können zu harzartigen Substanzen polymerisiert, vor allem aber mit Butadien-1,3 oder anderen Diolefinen wie Isopren, Chlorpren usw. zu zähen kautschukartigen Prodd. copolymerisiert werden. — 240 (g) I u. 72 W. gibt man unter Kühlen zu 600 konz. H₂SO₄, versetzt mit 2 Bronzepulver u. 1 Hydrochinon u. unter Rühren bei 80–110° mit 268 Methacrylonitril. Man erhitzt dann 1½ Std. unter Rückfluß auf 100–200°, kühlt etwas herunter, versetzt mit einer Lsg. von 360 I u. 36 W., erhitzt 25 Std. auf dem Dampfbad bei 90°, gibt 500 W. hinzu, trennt die obere Schicht ab, trocknet u. destilliert. Die bei 25 mm von 104–120° sd. Fraktion enthält 148 *N-Isopropylmethacrylamid*, CH₂ = C(CH₃) · CONHCH(CH₃)₂, F. 90–91°. (A. P. 2 448 991 vom 27/11. 1944, ausg. 7/9. 1948.)

ROICK. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Richard D. Dunlop, Longmeadow, Mass., V. St. A., *Härten von Polyvinylacetalen* durch Erhitzen mit ca. 2–10% verätherten Aminotriazin-Aldehyd-Reaktionsprodd. (I). Die hier verwendeten Polyvinylbutyrale enthalten gewichtsmäßig 12–22% OH (berechnet als Polyvinylalkohol) u. 15 bis 30% Acetat (berechnet als Polyvinylacetat), die Polyvinyl-acetaldehydacetale 5 bis 15% OH u. 15–20% Acetat u. Polyvinylformal 5–10% OH u. 8–15% Acetat. Zur Herst. von I gibt man 3 Mol HCHO in wss. 37%ig. Lsg. zu 1 Mol Melamin in Ggw. von NaOH bei pH 9,3, erhitzt auf 80–90°, bis die Lsg. klar ist, verd. mit der gleichen Wasser-

menge u. läßt abkühlen. Kristalle (*Trimethylolmelamin*), die mit der 5fachen Menge (des theoret. Betrages) A. mit etwas H₃PO₄ bei pH 4—5 bei 40° umgesetzt werden. Nachdem klare Lsg. eingetroten ist, wird mit NaOH das pH auf ca. 8,3 eingestellt. Die beim Abkühlen anfallenden Kristalle werden abfiltriert, das Filtrat wird konz.; man erhält den *Trimethylolmelamintriäthyläther*. Eine übermäßige Kondensation führt zu unschmelzbaren u. unlösl. Kondensationsprodukten. Entsprechend kann man Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, oder Hexaäthyläther von Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethylolmelamin oder Tripropyl-, -butyl-, -hexyl-, -amyläthern des Trimethylolmelamins herstellen. Statt HCHO können andere Aldehyde angewandt werden, statt Melamin Ammelin, Ammelid, 2,4,6-Triäthyl- u. -triphenyltriamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Trihydrazin-1,3,5-triazin, 2-Amino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-Phenyl-4-amino-6-oxy-1,3,5-triazin, 6-Methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazin, statt A. können andere Alkohole angewandt werden. — Man mischt 100 (Gewichtsteile) Polyvinylbutyralharz, 25 Dibutylsebacat u. 5 *Tetramethylolmelamin* im BANBURY u. walzt dann bei 80°; transparente kautschukartige M., die man in Formen bei 140° u. 500 lbs/sq.in. in 15 Min. u. Nachheizen bei 90° therm. härten kann. Das Prod. ist im Lösungsm. unlöslich. Einer solchen Mischung kann man vor der Formgebung ein Antioxydant wie p-Cyclohexylphenol oder Resorcin zusetzen u. dadurch seine Wetterfestigkeit verbessern. Man kann die Mischung auch bei 95° auf Gewebe kalandern u. bei 130° härten. Das Material eignet sich für Regenmäntel u. Zelttuch; allg. kann man Formkörper, Schichtglas, Überzüge auf Gewebe, Papier, Glas, Metall daraus herstellen. Man kann die M. auch in W. dispergieren u. die Dispersionen zum Überziehen oder Verbinden von Holz u. dgl. verwenden. Auch eignen sich die Massen als Kautschukersatz z. B. als transparente Röhren zum Transport von Blutplasma. — Will man die Härtung verzögern, so setzt man ca. 0,5% Trimethylbenzyl-Ammoniumhydroxyd oder Tetraäthylammoniumhydroxyd zu. (A. P. 2 453 308 vom 21/7. 1943, ausg. 9/11. 1948.) PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von polymeren Verbindungen des 1,3-Dioxolans*. Die Polymerisation wird in Ggw. eines sauren Polymerisationskatalysators unter wasserfreien Bedingungen ausgeführt. Danach wird neutralisiert. Das Verf. wird in Abwesenheit von Äthylenglykol ausgeführt. — 417 (Teile) 1,3-Dioxolan u. 2 H₂SO₄ werden 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit NH₃ u. anschließend mit NaOH neutralisiert. Es werden 350 Teile eines wachsähnlichen farblosen Prod. gewonnen, welches mit W., Bzl. u. Methanol mischbar ist. F. 52—58°. — Ein gleiches Prod. wird erhalten durch Erhitzen von 1,3-Dioxolan mit einem Silicagelkatalysator unter Rückfluß ca. 14 Std. lang. — Das 1,3-Dioxolan kann auch im Gemisch mit substituierten Dioxolanen oder Äthylenoxyden gleichzeitig polymerisiert werden. Hiervon sind z. B. genannt Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Tetramethylenoxyd, Isobutylenoxyd, ferner 4-Methyl-1,3-dioxolan sowie die 4,5-Dimethyl-, 4,4-Dimethyl-, 4-Äthyl-, 4-Phenyl- u. 2-Naphthylverbindung. — Die polymeren Verbb. bilden Filme von geringer Festigkeit u. werden zu thermoplast. Prodd. verarbeitet. (A. P. 2 457 224 vom 3/7. 1945, ausg. 28/12. 1948.) M. F. MÜLLER. 7177

Corning Glass Works, Corning, übert. von: Rob. Roy McGregor, Verona, und Earl Leathan Warriek Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Polymerisation von Organosiliciumverbindungen*. Man hält die Hydrolyseprodd. hydrolysierbarer Organosilicane oder Mischungen solcher in engem Kontakt mit P₂O₅ oder H₃PO₄ unter polymerisierenden Bedingungen. Nach der Induktionsperiode steigt Viscosität u. Mol.-Gew. des Ausgangsmaterials schnell an; von einer bestimmten Reaktionsstufe ab genügt Wärme u. Luft allein, um die Polymerisation zu nicht klebenden Harzen fortzuführen. Ggw. von W., z. B. W.-Dampf, beschleunigt die Polymerisation. Polymerisationstemp. von 100—250°. Man hydrolysiert z. B. Butyltriäthoxysilican in Ggw. von HNO₃, wäscht aus u. erhitzt mit P₂O₅ 1 Tag auf 160°. Viscose Flüssigkeit. Weitere Beispiele. Verwendung zum Überziehen oder Imprägnieren elektr. Leiter oder von Fasermaterial zur Herst. von Isolierband. Erhitzen auf höhere Temp. ergibt Härtung des Materials. Verwendung als hydraul. Fll., therm. Expansionsfll., wasserfest machende Stoffe. (A. P. 2 435 147 vom 30/3. 1943, ausg. 27/1. 1948. Can. P. 467 169 vom 25/1. 1944, ausg. 8/8. 1950. A. Prior. 30/3. 1943.) PANKOW. 7189

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Silicindispersionen*, dad. gek., daß als disperse Phase z. B. Methyl-, Äthyl-, Methylphenyl-Äthylphenyl-(I), Halogenaryl- oder Allylsilicone von mittlerem Mol.-Gew. oder ihre Gemische vorhanden sind, während als Dispersionsmittel ein von organ. Lösungsmitteln freies wss. Medium dient, wobei auf 100 (Gewichtsteile) Silicon mindestens 0,5, vorzugsweise 1—5, eines Dispergators (z. B. Na-Alkylarylsulfonat, Na-Sulfonatecarbon säurealkylester u. dgl.) u. gegebenenfalls 1—5 eines Stabilisators (z. B. Polyvinylalkohol) zugesetzt werden. — Z. B. werden 13,6 g dickfl. I auf 80° erhitzt, 450 g Na-Salz des Sulfo-

bernsteinsäure-octylesters (II) zugegeben u. durch kräftiges Rühren dispergiert. Ein bei 80° gesondert hergestelltes Gemisch aus 15,9 kg dest. W. u. 450 g II wird der I. Dispersion zugemischt, die erhaltene rahmartige Emulsion mehrmals durch eine 0,05 mm-Kolloidmühle geführt u. mit NH₃ ein p_H = 7,5–8 eingestellt. Die erhaltene wss. Dispersion mit einem Polymerengeh. von 5–45 u. mehr Prozent ist längere Zeit lagerfähig. — Verwendung zur Herst. von *Glasbändern* (mit u. ohne Glimmerzusatz) u. *elast. Isolierstoffen*, die sich durch Nichtbrennbarkeit, Beständigkeit u. Nichtgiftigkeit ihrer Dämpfe auszeichnen. (Schwz. P. 253 014 vom 10/8. 1945, ausg. 1/11. 1948. A. Prior. 10/8. 1944.)

MÜLLER-MEININGEN. 7189

Katrinefors Aktiebolag, Mariestad, Schweden, (Erfinder: C. R. Oldby), *Herstellung von Faserplatten*. Man versetzt die Faserstoffaufschlammung vor dem Einführen in die Verformungsvorr. mit vorzugsweise homogenisierten Emulsionen aus *Casein* (Magermilch) u. ungesätt., freien Fettsäuren (Ölsäure, Tallölsäuren). Man erhält so eine sehr gute Verteilung der Emulsion mit den Faserstoffen, so daß deren Inhaltsstoffe beim Vorpressen gut mit dem Lignin in Rk. treten können, wodurch die Widerstandsfähigkeit der Faserplatten gegen W. verbessert wird. (Schwed. P. 122 923 vom 8/9. 1945, ausg. 5/10. 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7205

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Charlotte Morgenstern und Friedrich Tobler, *Zur wissenschaftlichen und praktischen Kenntnis der Kautschukpflanze Taraxacum Kok Saghyz Rod*. Beschreibung von *Taraxacum Kok Saghyz* mit genauerer Unters. des Milchröhrensystems. Angaben über Frischgewicht u. Länge einjähriger Wurzeln bei Kultur in verschied. Böden. Der Kautschukgeh. ist in Sandböden mit 2,2% am geringsten, in Laub- u. Moorböden 3,5%. P-Düngung erhöht den Kautschukgehalt. (Planta 36. 188–98. 1948. Dresden, TH, Botan. Inst.)

MOEWUS. 7222

J. Kruse, *Lichtmikroskopische Messung der Teilchengröße von Gummirußen*. Neues Verf. zur lichtmikr. Untersuchung der hochaktiven Ruße der Gummiindustrie durch mikrophotograph. Dunkelfeldaufnahmen bei starker Vergrößerung mit verschied. Belichtungszeiten an „Häutchen“ aus Crepe mit 2% Ruß. Diese werden durch Ausgießen einer benzol. Lsg. der Mischung auf H₂O nach Verdunsten des Lösungsm. erhalten, die zwecks Orientierung der im Kautschuk dispergierten Rußteilchen in die Ebene des Objektträgers auf einen Objektträger mit aufge kittetem Deckglas eingebettet werden. Die durch jedes Rußteilchen bewirkten Beugungsscheibchen werden auf den Platten ausgezählt. Da nach RAYLEIGH die Intensität des Beugungslichtes proportional dem Volumenquadrat kugelförmiger Teilchen ist, so nimmt die Zahl mit der Belichtungsdauer in Form einer Sättigungskurve zu, bis auch die feinsten Teilchen zur Abbildung gelangt sind u. kein weiterer Anstieg mehr eintritt. Mit bloßen Augen werden nur die größten Teilchen erfaßt. Durch Aufnahme eines gleichen, aber schief gestellten Präp. kann die Tiefe des abgebildeten Raumes erfaßt werden. Aus aufgewendeter Rußkonz., ausgezählter Fläche u. der Tiefe kann nach der bekannten ultramikroskop. Formel $V_m = F \cdot \Delta b \cdot \text{Vol.}\% / 100 \cdot n$ (V_m = mittleres Teilchenvol., Δb = Abbildungstiefe, F = abgebildete Fläche, n = max. Rußzahl u. Vol.% = Volumenkonz. an Ruß) das durchschnittliche Teilchenvol. errechnet werden. Vgl. mit elektronenopt. Ermittlungen teilweise in befriedigender Übereinstimmung. (Kolloid-Z. 110. 125–32. Aug. 1948. Berlin-Friedrichshagen, z. Zt. Hamburg-Othmarschen.)

WALTER SCHULZE. 7248

Joseph Elia Sarphati und Gerrit Johannes Sluiter, Amsterdam, Holland, *Latexmischungen*, enthaltend Cellulose u. ein oder mehrere Bindemittel (S u. Klebstoffe [I] oder Wasserglas u. I). Wird S angewandt, muß die M. vulkanisiert werden. Bei Wasserglas empfiehlt sich der Zusatz von Füllstoffen (Talkpulver). Farbstoffe können auch zugesetzt werden. Verwendung zur Herst. von Gewebepapieren, für Polsterungen, für Schuhsohlen, als Überzugsmaterial für Möbel, für Fahrzeuge, für unzerbrechliche Porträt-rahmen. (Schwz. P. 250 910 vom 8/8. 1946, ausg. 2/8. 1948.)

G. KÖNIG. 7237

B. F. Goodrich Co., New York. N. Y., übert. von: Willard F. Bixby, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Kontinuierliche Herstellung eines Kautschukfilmbandes* aus Kautschukdispersionen, bes. dispergierten Polymerisaten von Butadien-(1,3), z. B. Butadien-1,3 (I), Isopren usw., oder Mischpolymerisaten von I mit Monoäthylenmonomeren, z. B. Acrylnitril, Styrol usw., die eine Seife, z. B. Na-Myristat, -Palmitat, -Oleat oder Mischungen hieraus enthalten. Es wird unter Stabilisierung der Dispersionen mit einer Pufferlsg. von z. B. NaHCO₃, Na-Acetat, Na-Tetraborat, saurem Na-Phosphat, darauffolgender Koagulation mit 0,25%ig. H₂SO₄ oder Essigsäure u. a., Zerkleinerung der dispergierten Teilchen u. Aufbringen dieser Teilchen in Form einer gleichmäßigen Schicht auf einem

endlosen Siebband, Waschen, Trocknen u. Aufrollen des Films durchgeführt. Zur Stabilisierung verwendet man eine 10%ig. NaCl-Lsg., die 1% einer Puffersubstanz u. 0,05 bis 0,3% eines sulfonierten Harzes u./oder sulfoniertes Kiefernöl enthalten kann, u. zur Koagulation 0,25%ig. H₂SO₄ oder andere Koagulierungsmittel von entsprechender Konz. u. ferner zur Verhinderung des Klumpens Schutzmittel, z. B. Alkylsulfate, Alkarylsulfonate, aromatische oder langkettige Alkylverb. mit einer Polyalkoxykette mit endständiger Oxygruppe oder sulfonierte Terpene, z. B. sulfonierte Harze oder Kiefernöl oder bekannte Schutzkolloide. Nach der Koagulation kann man, wenn das Koagulat beträchtliche Mengen an Fettsäuren enthalten soll, dessen p_H auf 4 heruntersetzen, wodurch sich die anwesenden Seifen in Fettsäuren spalten. Hierzu ist im allg. ein Zusatz von 1–2% H₂SO₄ ausreichend. Die Kautschukklumpen wachsen hierbei auf eine Größe von 0,5–0,8 mm an. Sollen keine Fettsäuren im Koagulat verbleiben, wird das Prod. lediglich zur Entfernung der Seife gewaschen. Hiernach passiert die Kautschukmischung eine Zerklüftungsvorr., wird noch einmal gut durchgemischt, um eine Vergrößerung der Teilchen zu verhindern, u. läuft unter Ausbildung einer gleichmäßigen Schicht auf ein endloses perforiertes Band, das vorteilhaft aus einem 70-Maschensieb aus einer säurebeständigen Ni-Cu-Legierung („Duraloy“) besteht. Der so entstandene Film wird mit W. gewaschen, gewalzt u. hat nun die erforderliche Festigkeit. Nach dem Trocknen mit heißer Luft bei 140–320° F bzw. höher wird die Schicht aufgerollt u. zu Ballen gepreßt. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 444 626 vom 1/10. 1945, ausg. 6/7. 1948.) KONARSKY. 7231

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Lee B. Herndon, Snyder, N. Y., V. St. A., *Herstellung von versteiften Kautschukfabrikaten*, z. B. Gummireifen. Man behandelt akt. H enthaltende, faserige, versteifende Gebilde aus regenerierter Cellulose, Baumwolle oder substituierten Celluloseestern u. -äthern, bei denen wenigstens eine Oxygruppe nicht substituiert ist, Wollfasern u. Fäden aus synthet. linearen Superpolymeren, z. B. Fasern, Garne, Fäden, Gewebe usw., mit einer Mischung aus akt. H enthaltendem Natur- oder Kunstkautschuk u. einem Cyanat, z. B. Polyisocyanaten, Polyisothiocyanaten u. deren Mischpolymerisaten, auch mit einem Diisocyanat, z. B. Hexamethylendiisocyanat (I), in einem nichtwss. organ. Lösungsm., z. B. Toluol, verarbeitet diese Einlage mit vulkanisierbarem Kautschuk u. behandelt die M. bei Vulkanisationstemperatur. — Ein Garn aus regenerierter Cellulose von 1100 Den. wird in einer Lsg. von 2% mit Trioxan behandeltem, akt. H enthaltenden Kautschuk, 33% I u. 65% Toluol getränkt, im Luftstrom bei 140° getrocknet u. aufgespult. Es hat durch die Behandlung 40% an Gewicht zugenommen. Auf einer Kautschukschicht mit Baumwollunterlage wird es kalandriert u. dann vulkanisiert. Die Prüfung der Bindung der Fäden in dem Kautschuk auf einer Scottschen Spannungsprüfmaschine liefert für die Verbindungsstärke einen Wert von 420 g (unbehandelte regenerierte Cellulosefäden = 100 g). — Weitere Beispiele. (A. P. 2 439 514 vom 23/7. 1941, ausg. 13/4. 1948.) KONARSKY. 7231

Soc. An. des Pneumatiques Dunlop, Frankreich (Seine), bzw. Dunlop Rubber Co. Ltd. und Edward Arthur Murphy, London, England, *Kontinuierliche Plastifizierung oder Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk*. Der Kautschuk wird einer plötzlichen Temperaturerhöhung mit solcher Geschwindigkeit unterworfen, daß die in ihm enthaltenen Gase ihn ausdehnen u. dort während der Plastifizierung zurückgehalten werden. Vorzugsweise wird er der Einw. von auf über 100° erhitztem Dampf unterworfen u. dann schnell, z. B. durch Eintauchen in kaltes W., abgekühlt. Z. B. wird er in hinreichender Schichtdicke auf einem endlosen Band aus Metallblech durch eine geheizte Behandlungskammer geschickt. Er muß für gewöhnlich innerhalb einiger Min. eine Temp. von 200° oder höher erreichen. Die Behandlung des Vulkanisats, das etwa aus zerkleinerten Abfällen von Fahrzeugschläuchen besteht, kann auch diskontinuierlich erfolgen, der Wasserdampf überhitzt werden, z. B. auf 245°. Behandlungsdauer: ca. 3–8 Minuten. — Beispiele. (F. P. 932 241 vom 13/8. 1946, ausg. 16/3. 1948. E. Priorr. 16/4. 1942 u. 14/4. 1943.)

DONLE. 7233

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Günther Heydt, *Blutplasma oder Molkenalbumin?* Das in der Molke enthaltene Albumin ist infolge seines Geh. an Cystin u. infolge seines günstigen Verhältnisses organ. S: N ein biol. wertvolles Eiweiß. Das Serumalbumin des Schlachtbblutes vom Rind ist durch sein bes. hohes Aufbau- u. Neubildungsvermögen für Körperprotein vom Molkenalbumin noch überlegen. Beide müssen gleichzeitig zur Behebung bzw. Verhütung von Eiweißmangelschäden unserer Ernährung nutzbar gemacht werden. (Molkerei-Ztg. 2. 77. 13/3. 1948.)

HÄBEL. 7646

Rudolf Heiss, *Technologische Fortschritte auf dem Gebiet der Gemüse-trocknung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 648 referierten Arbeit. (Angew. Chem. Ausg. B. 20. 68–71. März 1948. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.)

TÄUFEL. 7690

Hermann M. Rauen, *Fabrikationskontrolle in der Konservenindustrie. 2. Mitt. Die Güte­ziffern von Tomatenkonzentraten.* (1. vgl. C. 1949. I. 1055.) Es werden Güte­ziffern zur Beurteilung einer „physiol.“ Konserve, u. zwar für Tomatenkonzentrate, beschrieben. Diese „physiol.“ Konserve erhält man, wenn bei der Fabrikation unter „Minimumsbedingungen“ gearbeitet wird. Das „Gütebild für Tomatenkonzentrate“ umfaßt: 1. die organolept. Bewertung; 2. Farbtomessungen, u. 3. chem.-physikal. Kennzahlen, wie Trockensubstanz, Kochsalz; Zuckergeh. (vor u. nach der Inversion), Säuregeh.; Mineralstoffe; mineral. Verunreinigung (als Maßzahl, ob die Frischtomaten vor der Verarbeitung genügend gewaschen worden sind); mkr. Prüfung u. bakteriell. Prüfung (Pilze, Sporen, Bakterien, Keimzahl). (Angew. Chem., Ausg. A 60. 320—29. Nov./Dez. 1948. Frankfurt/Main.) H. ROTHE. 7690

S. W. Challinor, Margaret E. Kieser und A. Pollard, *Einfluß einer Ionenaustauschbehandlung auf die Haltbarkeit von Apfelsaft.* (Vgl. C. 1947. E. 455.) Neuerdings benutzt man zur Entsäuerung von Fruchtsäften u. -extrakten in steigendem Maße ionenaustauschende Klärungsmittel. Genaue Unterss. haben gezeigt, daß bei dieser Behandlung auch merkliche Mengen von Nährstoffen für Gärungserreger mit entfernt werden, so daß so geklärte Säfte bedeutend leichter zu konservieren sind. (Nature [London] 161. 1023—25. 26/6. 1948. Bristol.) GRIMME. 7706

S. Kiwenko, *Genauere Formel für die Standardisierung von Milch.* Vf. entwickelt Formeln zur Berechnung der erforderlichen Zusatzmenge an Sahne u. entrahmter Milch für die Herst. von kondensierter Milch mit einem bestimmten Geh. an Fett u. entfetteten Trockenstoffen. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 9. 29—31. Sept. 1948. Inst. der Milch-Ind.) R. RICHTER. 7756

K. Lebedewa, *Trockenmolke und Rolle der Eindickung in ihrer Herstellung.* Die Herst. der Trockenmolke erfolgt nach 2stufiger Eindickung im Vakuum auf einen Festgeh. von 19—25% durch Austreibung der restlichen Feuchtigkeit auf Stellagen, in Röhrentrocknern, in Trommeltrocknern oder nach dem Zerstäubungsverfahren. Die Trockenmolke, die ca. 65 (%) Milchzucker, 14 Eiweiß, 7 Mineralstoffe, 5 Fett u. 7 W. enthält u. zu rund 90% lösl. ist, wird verwendet zum Brotbacken, in der Konditorei, zur Herst. von Schokolade, Kakao u. Schmelzkäse, für Heilzwecke u. als Vogel- u. Schweinefutter. Die besten Erzeugnisse dienen zur Herst. von fettfreier Trockenmilch, Milchgetränken, Kinder­nährmitteln u. Arzneimitteln. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 8. 16—18. Aug. 1948. Allunions Wiss.-Forschungsinst. der Käseind.) FÖRSTER. 7756

Nis Petersen, *Wie erreicht man die ganz feine Qualität und Struktur der Butter? Betrachtungen zur Technik der Butterherstellung in dänischen Mustermolkereien.* Hochwertige Butterqualitäten, wie sie vor allem bei dän. Erzeugnissen bekannt sind, sind nur durch rationale Ausnutzung der chem.-biol. Eigg. von Milch u. Rahm sowie durch abgestimmte technolog. Lenkung (Temp. u. Knetvorgang) des Vorganges der Butterung zu erreichen. Geschmacksbestimmend ist die Säuerungstechnik, konsistenzbestimmend sind die Temperaturbehandlung des Rahmes u. die Art der Verarbeitung im Butterfertiger. Die für die optimale Erzeugung gültigen Arbeitsbedingungen (Sommer-, Winterbutter) werden an Hand wissenschaftlicher u. technolog. Überlegungen abgeleitet u. zu Arbeitsvorschriften zusammengefaßt. Auf die Vorteile (Wirtschaftlichkeit, bessere Qualität) der ungewaschenen gegenüber der gewaschenen Butter wird hingewiesen. (Molkerei-Ztg. 2. 195—96. 19/6. 1948.) TÄUFEL. 7758

D. Stüssi, *Das CO₂-Butterungsverfahren System Dr. James Senn.* Das Verf. beruht auf der vervollkommenen Fettsäureausscheidung aus dem Rahm durch elektrolyt. Entladung der Fettkügelchen u. einer Adsorptionsfällung im Rahmschaum mit Zusammenballung (Koagulation) des Butterfettes zum Butterkorn. Eine intensive mechan. Bearbeitung des Butterungsgutes unterstützt den kolloidchem. Vorgang der Kornausscheidung, so daß die Butterbildg. auf die Zeit von ca. 1 Min. red. werden kann. Anschließend erfolgt das Waschen u. Härten des Butterkorns, Aufschwemmung mit W. von bestimmter Tieftemp., Ausstoß der festen homogenen Butter als Strang in die automat. Butterform- u. Verpackmaschine. Als Agens für die Beschleunigung u. Verbesserung der Ausbutterung dient CO₂-Gas. — Der Ausbutterungsgrad stieg bei Sauerrahm von 97,7 auf 99,4%, bei Süßrahm von 95,8 auf 98,6%. Die Qualität ist hygien. einwandfrei. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 158. 30/6. 1948. Bern.) GRIMME. 7758

G. Schwarz und H. Mumm, *Zusätze zur Kesselmilch und ihre Auswirkungen.* 42. Mitt. über Käse. Kurzer Beitrag über die Verwendung von Calciumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat in der Tilsiterkäserei. (41. Mitt. vgl. Molkerei-Ztg. 2. [1948]. 127; vgl. auch C. 1948. E. 680.) Vf. schließen aus ihren Verss., daß durch Zusatz von CaCl₂ zur Kesselmilch die Labmenge herabgesetzt werden kann, ohne daß die Gerinnungszeit verlängert wird. Bei sehr hohem Zusatz trat bisweilen ein bitterer Geschmack im Käse auf. Zusätze von KNO₃ führten zu einer merklichen Qualitätsverminderung; größere Zusätze hemmten geringfügig die Labgerinnung. Ersatz des KNO₃ durch äquivalente Mengen NaNO₃ bewirkte

keine Hemmung der Labgerinnung u. keine Qualitätsminderung. Der Salzzusatz betrug bei den verschied. Verss. 10–60 g/100 Liter Milch. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 160–61. 30/6. 1948. Kiel.) GRIMME. 7760

N. Kolossow, *Herstellung von Käse in der Sowjetunion*. Zusammenfassende Angaben über die Zus. der Ausgangsmischungen, Zurichtung u. Bearbeitung des Käsekorns u. Pflege der Käse. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 6. 40–43. Juni 1948. Staroderenyaninker Käsefabrik des Krasnodar-Trustes.) FÖRSTER. 7760

Kurt Müller, *Speichert den Eiweißüberfluß des Frühjahrs!* Zum Ausgleich des zwischen tierischer Leistung u. Futterbedarf bestehenden Mißverhältnisses ist eine vermehrte Grünfütterkonservierung nötig. Vf. berichtet über ausgezeichnete Erfolge einer Silage mit „Formosil“ als konservierenden Sicherungszusatz. Wenn auch auf Heu nicht verzichtet werden kann, da Gärfutter allein nicht verfüttert werden darf, so ist doch festzustellen, daß der Eiweißverlust im Gärfutter gegenüber dem Grünfutter wesentlich geringer ist als im Heu. (Molkerei-Ztg. 2. 164–65. 22/5. 1948. Dorsten/Westf.)

HÄBEL. 7782

G. N. Nepli, *Die Bedeutung von Gypsophila capituliflora Rupr. als Futtermittel*. Vf. untersucht Vertreter der kryophilen (alpinen) Flora des Pamir- u. Tien-Schan-Gebietes auf ihren Geh. an Nährstoffen u. stellt fest, daß die Wurzeln von *Gypsophila capituliflora Rupr.*, *Acantholimon Alexeenkoanum Czernjak*, *Rheum reticulatum A. Los.* u. a. wegen ihres Eiweiß- u. Fettgeh. als Futtermittel in der Schaf-, Esel-, Yak- u. Kamelzucht verwandt werden können. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 33. 249–51. März/April 1948. Stalinabad, Tadshik-Filiale der Akad. der Wiss. der UdSSR, Botan. Inst.) v. PEZOLD. 7782

Ss. Ss. Perow, *Grundlegende Richtlinien für die Technologie des reinen pflanzlichen Futtereweißes*. Samen verschied. Pflanzen wurden nach Mahlung 2–5 Tage mit verd. Säure (2–3% Essigsäure oder n/10 H₂SO₄) u. hernach mit nNaOH (oder anderem Alkali) 1/2–3 Tage behandelt. Im Säureauszug ließen sich Eiweißstoffe (falls solche vorliegen) vom Typus der *Histone* nachweisen, während im alkal. Auszug eine *Eiweiß-Protosäure* (I) nachgewiesen wurde, deren Kennzahlen bei den verschied. Pflanzensamen nahe übereinstimmen. I läßt sich durch mehrfaches Ausfällen (mit Säure) u. Lösen (in Alkalien) reinigen. Nach Abpressen des W. Trocknen u. Mahlen ist es verpackt haltbar (Mottengefahr) u. kann als biol. vollwertiges verdauliches Futtereweiß verwendet werden. Das Prod. enthält 90–92% Eiweiß, Rest W. u. Salze, sein Iso-Ausfällungspunkt liegt bei pH 4,7. Alkaloide, Bitterstoffe u. a. sind durch die Säurebehandlung entfernt worden. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 10. 3–12. 1948. Allunions-Lenin-Akad. für landw. Wiss.) v. WILPERT. 7786

R. Schreiber, *Über die zweckmäßige Verwendung der Eiweißfuttermittel in der Tierernährung*. Ausgehend von der schmalen Ernährungsgrundlage für die landwirtschaftlichen Nutztiere werden grundsätzliche Ausführungen über den rationellen Einsatz der verknappten Eiweißfuttermittel gemacht. Eiweißmangel wirkt sich bei Schweinemast zwar in der Lebendgewichtszunahme beeinträchtigend aus, nicht aber im Fettansatz; da erhöhte Fettproduktion erwünscht ist, andererseits die Mast mit eiweißarmen Futtermitteln teurer wird, sollte tier. Eiweiß (Fleischmehl, Fischmehl usw.) für die Schweinemast reserviert werden. — Zur Aufzucht von Kälbern u. Jungvieh, bei denen rasche Vermehrung der Körpersubstanz zu erstreben ist, muß ein leichtverdauliches, eiweißhaltiges Futtermittel eingesetzt werden. Verfütterung von Milch ist deshalb nicht zu umgehen. — Zur Erhaltung der Milchproduktion können der Ausfall von ausländ. Ölkuchen u. der verringerte Anfall an inländ. Ölkuchen durch eingesäuertes (Eiweiß erhaltendes) Futter, durch Trockenfutter u. durch Futter aus Zwischenfruchtbau einigermaßen ausgeglichen werden. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 225–29. 1/8. 1948. Gießen, Hochschule für Bodenkultur u. Veterinärmedizin, Agrikulturchem. Inst.) TÄUFEL. 7786

Heim, *Die Molkenmast der Schweine*. Einwandfreie Frischmolke enthält im Liter ca. 70 g Trockenmasse, 60 g Stärkewert u. 9 g verdauliches Reineiweiß. In der Fütterung ersetzen 4 Liter Molke an Eiweiß 1 Liter Magermilch u. 6 Liter Molke an Eiweiß 100 g Fischmehl oder Eiweißkonzentrat. Man unterscheidet in der Praxis die eigentliche Molkenmast u. die kombinierte Molken- u. Hackfruchtmast. Außerdem kommen zur Verfütterung noch in Frage eingedickte Molke mit 400 g Stärkewert u. 60–70 g Eiweiß u. Trockenmolke mit 600 g Stärkewert u. 60 g verdaulichem Eiweiß je 1 kg. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 595. 23/12. 1948. Leuterschach-Fechsen.) GRIMME. 7786

István Flóderer, *Einiges über Nahrungsmittel und Nahrungsmitteluntersuchungen*. Übersicht über die Verf. der Nahrungsmittelunters. mit bes. Berücksichtigung der Kohlenhydrate. (Gyógyszerész tudományi Értésítő [Acta pharmac. hung.] 22. 80–92. 1/10. 1948. Budapest.) R. K. MÜLLER. 7788

S. W. Souci, *Die Brauchbarkeit und Bewertung chemischer Verfahren zur Vitamin-C-Bestimmung*. Besprechung der möglichen Fehlerquellen bei der Best. von Vitamin C (I) in Lebensmitteln nach TILLMANS mit 2,6-Dichlorphenolindophenol bzw. dessen Na-Salz, dem 2,6-Dichlorchlorinonphenolimidnatrium. Abgesehen von der Unbeständigkeit von I gegenüber Luftsauerstoff ist die Einw. von Begleitstoffen zu berücksichtigen. Hemmend auf die Oxydation ist z. B. Metaphosphorsäure; beschleunigend wirken Cu- u. Fe-Ionen u. Oxydationsfermente; diese können durch kurzes Erhitzen oder Zugabe von Metaphosphorsäure inaktiviert werden. Wichtig ist das p_H der Lsg.; schon bei leicht alkal. Milieu (p_H 7—9) ist die Haltbarkeit von I gering. Das reversible Oxydationsprod., die Dehydroascorbinsäure ist durch geeignete Reduktionsmittel wieder in I zu überführen. Auch unter Luftabschluß findet eine allmähliche Zers. von I statt. Vf. vertritt die Ansicht auch anderer Forscher, daß ein Teil von I an Eiweiß gebunden vorkommt u. so zwar dem oxydativen Abbau entgeht, aber durch Eiweißfällungsmittel der Best. entzogen wird. Zur Best. des Gesamt-I ist demnach vorhergehende Hydrolyse erforderlich. Hierbei neu auftretende reduzierende, I vortäuschende Stoffe können das Ergebnis fälschen. Schließlich ist mit einer Adsorption von I an das Substrat oder auch an Ndd. zu rechnen. — Notwendig u. oft schwierig bis unmöglich ist die Entfernung der störenden, fremden reduzierenden Stoffe, unter anderem *Karamelstoffe* u. *Melanoidine*, die bes. in pflanzlichen Trockenerzeugnissen vorkommen; auch beim Erhitzen verschied. Lebensmittel u. bei der Zers. von Kohlenhydraten durch Schimmelbefall entstehen reduzierende Fremdstoffe. Die Bldg. solcher Stoffe ist durch eine Verlangsamung des Titrationsendes („ziehende“ Titration) gekennzeichnet. Da eine Beseitigung der geschilderten Fehlerquellen nicht immer möglich ist, empfiehlt Vf., trotz des größeren Zeitaufwandes mehrere Verff. zur Best. von I anzuwenden u. bei allen Bestimmungen auch die angewandte Meth. mitzuteilen. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 190—99. März 1948. München, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie.) GRAU. 7788

G. Krumbholz und **N. Wolodkewitsch**, *Festigkeitsmessungen an Früchten und ihre Anwendungsmöglichkeiten*. 2. Mitt. *Die Bestimmung der Schalensfestigkeit*. (1. vgl. C. 1943. II. 2322.) (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 606—15. ausgeg. Dez. 1948. Karlsruhe, Reichsforschungsanst. für Lebensmittelrischhaltung.) HÄBEL. 7808

G. Krumbholz und **N. Wolodkewitsch**, *Über eine Apparatur zur Bestimmung der Atmungsgeschwindigkeit von Früchten*. Es wird eine raumsparende u. in der Handhabung einfache App. zur Best. des bei der Atmung von Früchten entstandenen CO_2 beschrieben. Der Meßfehler ist kleiner als die sog. biol. Streuung. Eine größere Meßgenauigkeit läßt sich daher nicht durch Verbesserung der App., sondern nur durch Erhöhung der Zahl der beim Vers. benutzten Früchte erzielen. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 624 bis 629., ausgeg. Dez. 1948.) HÄBEL. 7808

Benjamin Makower und **Elisabeth Nielsen**, *Die Anwendung der „Lyophilisation“ bei der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Trockengemüse*. Die Meth. der Feuchtigkeitsbestimmung in Trockengemüse besteht darin, daß man zu der abgewogenen Untersuchungsprobe (2 g) von Trockengemüse eine bestimmte Menge W. gibt u. im gefrorenen Zustande die Trocknung durchführt; der Abschluß der Trocknung wird in einem Vakuumofen oder Exsiccator bei Ggw. eines wirksamen Absorptionsmittels durchgeführt. Diese letzte Phase kann in verhältnismäßig kurzer Zeit bei Zimmertemp. abgeschlossen werden, ohne daß bis zur Gewichtskonstanz getrocknet zu werden braucht, da der Gewichtsverlust für eine bestimmte Temp. ein Maß für den Feuchtigkeitsgeh. darstellt. Die Zunahme der Trocknungsgeschwindigkeit besteht einmal darin, daß eine Zunahme des Vol. durch zugefügtes W. entsteht u. damit das Gewebe der Untersuchungsprobe durch Aufquellung vergrößert u. beim Trocknen anschließend nur sehr gering zum Schrumpfen gebracht wird; der andere Faktor ist der, daß durch die Zunahme der Porosität das W. leichter durch die Vakuumtrocknung herausgenommen werden kann. (Analytic. Chem. 20. 856—58. Sept. 1948. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) H. ROTHE. 7810

Constantin Pyriki, *Ein Beitrag zu der chemischen Qualitätsbeurteilung von fermentierten Orienttabaken*. Die Qualitätsbeurteilung fermentierter Orienttabake kann mit Hilfe der chem. Analyse in Verb. mit Rauchproben mit Sicherheit durchgeführt werden. Qualitätsmindernde (negative) Bestandteile sind Nicotin, Eiweiß, NH_3 , Rest-N u. Asche, qualitätsfördernde (positive) die gesamten reduzierenden Stoffe, wie lösl. Kohlenhydrate, Polyphenole, ferner Harze u. Wachse. Die Beurteilung erfolgt auf Grund der Qualitätszahl (I) = 400mal Quotient aus der Summe der positiven u. der Summe der negativen Bestandteile. Die Bewertung gilt nur für Orienttabake (saure Gruppe) innerhalb ein u. derselben Sorte. Sinkende I bedeutet Minderung der Qualität. Mit herangezogen werden p_H -Wert u. Diphenylamin- H_2SO_4 -Rk. (II). Steigendes PH u. positive II werden als Qualitätsabfall gedeutet. Eine Beurteilung ist auch möglich durch Fortfall der Best. von Eiweiß u. NH_3 . Die so berechnete I ist nicht mit der anderen I vergleichbar. Die Ergeb-

nisse bei 14 Orienttabaken der Ernte 1941 in 3 bzw. 4 Handelsqualitäten werden mitgeteilt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 404—07. ausgeg. Aug. 1948. Dresden.)

GRAU. 7836

Leopold Bürger, *Eine neue Methode des Nachweises verdorbener fettsäurehaltiger Nahrungsmittel*. Fetthaltige Lebensmittel (Schinken, Speck, Rauchfleisch, Wurst, Corned beef, geräucherte Fische, eingewecktes Fleisch, Käse, Butter u. Schmalz) können verdorben sein, ohne nach dem grobsinnlichen Befund u. den üblichen chem. Prüfungen als solche erkannt zu werden. Vf. weist durch *Ranzol* (I), ein Handelspräp. aus CuSO_4 , Alaun u. Essigsäure, in solchen (häufig durch einen leicht ranzigen, an alte Pökellake erinnernden Geruch gekennzeichneten) Lebensmitteln die Bldg. von Fettsäuren nach, die oft der Sitz von pathogenen Bakterien, wie auch Botulinuskeimen, sein können. Durch Einlegen in I werden Fettsäuren grün gefärbt. An Gefriermikrotomschnitten erkennt man, daß das den Bindegewebszügen folgende Fett im Fleisch der Zers. am meisten unterworfen ist u. sich dort Mikroorganismen ansiedeln. Beim Auslaugen der ungefärbten, verdorbenen Teile in W. oder durch Maceration läßt sich nachweisen, daß bei Botulismusfäulnis die bakterienreichen Stellen reichlich Toxin enthalten können, das im Tiervers. entsprechende Krankheiten hervorruft. Es wird von einer Vergiftung (3 Todesfälle) berichtet, wo nach der chem. Unters. ein Schinken als einwandfrei erklärt worden war, während die Prüfung mit I Botulinussporen nachwies. Vf. fordert daher, die chem. Unters. stets durch die I-Prüfung u. eine bakteriolog. Unters. mit Tiervers. zu ergänzen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 253—54. 11/6. 1948.)

GRAU. 7850

E. Böhm und E. Kröller, *Nachweis und Bestimmung von Sojamehl und Nährhefe in Wurstwaren*. (2. Mitt. zur Ermittlung pflanzlicher Zusätze in Wurstwaren.) (Vgl. C. 1948. E. 999.) Vor Ausführung der Soja- bzw. Nährhefebest. ist stets auf Stärke zu prüfen. Zur Best. selbst werden 25 g der gleichmäßig fein zerriebenen Durchschnittsprobe in hohem 500 ccm-Erlenmeyer mit 50 ccm Aufschlußreagens (80 g KOH in 80 ccm W. gel., mit 850 ccm 96%ig. A. gemischt) gleichmäßig mit Glasstab verrieben, u. der Kolben verbunden mit einem geeigneten Kühler, 2—3 Std. im Wasserbade erhitzt. Die jetzt fett- u. fleischfreie Aufschlußlg. wird durch Glasfrittetiegel I G 2 abgesaugt. Die Filterauflage wird der Reihe nach 6mal mit je 10 ccm Waschlsg. I, 4mal mit je 10 ccm Waschlsg. II, 2mal mit je 10 ccm Waschlsg. III u. schließlich mit Ae. ausgewaschen. (I = 100 ccm Aufschlußreagens + 30 ccm W.; II = 100 ccm A. [96%ig.] + 1,425 ccm W.; III = 96%ig. A.) Hierbei wird die Filterauflage unter Aufhebung des Vakuums mit der betreffenden Lsg. verrührt. Rückstand mindestens $\frac{3}{4}$ Std. trocknen, wägen erst bei Gewichtskonstanz. Bei Ggw. von Stärke wird der Aufschlußrückstand von 25 g Wurst nach MAYERHOFER-GROSZFIELD in 25%ig. HCl gel. zu 100 ccm u. im 200 mm-Rohr polarisiert. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 209—11. Okt. 1948. Frankfurt/Main, Staatl. Chem. Unters.-Anst.)

GRIMME. 7850

Jean Kiger und Robert Boivin, *Praktische Untersuchungsmethode und Nachweis von Eiern in Nährpasten „mit Eiern“*. Es wird eine neue, einfache Meth. zum Nachw. des Eianteiles in Eiernährpasten beschrieben, die im Gegensatz zu den bislang üblichen, komplizierten Methoden sehr zuverlässige Werte liefern u. eine schnelle Unterscheidung der Eierpasten von gewöhnlichen Nährpasten u. Sojaeiweißpasten erlauben soll. — Prinzip der Meth.: Trennung der mit 40%ig. A. fällbaren lösl. N-haltigen Anteile (I), der in ammoniakal. Ae. lösl. Stoffe (II) u. der kalt- u. warmwasserlösl. N-haltigen Bestandteile (III). In Tabellenform werden die Sollzahlen für I, II u. III bei Pasten mit 1, 2, 3, 4 u. 5 Eiern, Eigelbpulver, Sojamehl u. Sojaeiweiß gegeben. (Chim. analytique 30. 172 bis 179. Aug. 1948.)

BASFELD. 7854

A. Nikolajew, *Vorrichtung zur Bestimmung der Milchsäuregehaltigkeit*. Beschreibung der Vorr., an der sich ein Behälter für die zur Best. des Säuregeh. dienende Lauge (+ Phenolphthalein) befindet. Dauer einer Best. 2 Sekunden. (Молочная Промышленность. [Milch-Ind.] 9. Nr. 8. 46. Aug. 1948.)

FÖRSTER. 7856

Frances A. Johnston, Naomi Gellman und Juanita Strom, *Methoden zur Bestimmung des Eisengehaltes von Milch*. Es werden die 2 bisher meist benutzten Methoden zur Ermittlung des Fe-Geh. der Milch (trockne Veraschung, nasse Veraschung, Best. des Fe mittels der Rhodanrk. im EVELYN-Colorimeter) auf mögliche Fe-Verluste studiert u. dafür keine Anhaltspunkte ermittelt. Unter Berücksichtigung aller Faktoren wird eine abgewandelte nasse Veraschung mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ u. H_2O_2 entwickelt. Der mittlere Fe-Geh. der Milch wird zu 0,32 mg/l kg gefunden entgegen den Angaben des National Research Council, Tables of Food Composition (1943), worin 0,7 mg/l kg zugrunde gelegt sind. (J. biol. Chemistry 175. 343—47. Aug. 1948. Ithaca, Cornell Univ., Coll. of Home Economics and School of Nutrition.)

TÄUFEL. 7856

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

Heinrich Wienhaus, *Fette aus den Früchten und Hölzern unseres Waldes*. Vortragsbericht. Als Fettquellen werden behandelt: Haselnüsse, Bucheckern (Hinweis auf die Giftigkeit der Samen [Fagin?], auf die Verträglichkeit des Öles), Zapfen von Fichte, Tanne u. Kiefer, Beeren des Traubenholunders (*Sambucus racemosa L.*) (Giftwrkg. des Kernöles, durch Erhitzen auf 200° genießbar werdend), Samen von Ahorn (bis 20% Fett), Eiche, Esche (bis 26%), Eberesche (22%), Kirscho (39%), Linde (12,7%), Robinie (bis 11%), Himbeere (bis 24%), Brombeere (13%), Heidelbeere (31%), Preiselbeere, Distel (22%), Kletten (15%), Springkraut (30%), Schöllkraut (40–60%). Hinweis auf den Fettgehalt des Holzes (im Herbst; als „Fettbäume“ werden genannt: Linde (5%) (Seifenherstellung), Kiefer (im Splintholz; mit Harz durchsetzt; Tallöl), Aspe, Pappel, Ulme. (Forsch. u. Fortschr. 24. 4–5. Nov. 1948. Dresden, TH, Forstl. Hochschule Tharandt.)

TÄUFEL. 7894

A. M. Frolow-Bagrejew, *Ausnutzung der Weintraubenkerne*. Vf. erörtert die Verwertung der Weintraubenkerne zur Gewinnung von Weintraubenöl. Dieses Öl ist ein hochwertiges Prod., welches eines der besten Schmieröle ist, manchmal sogar Ricinusöl vorgezogen wird. Es ist ein halbtrocknendes Öl, welches in der Seifenindustrie, bei der Herst. von Lacken, Farben, plast. Massen u. in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden kann. Die Kerne können auch zur Gewinnung von Tannin u. Herst. von Kaffee-Ersatzmitteln herangezogen werden. (Выводение и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebzucht UdSSR] 8. Nr. 8. 15–16. Aug. 1948.)

ECKE. 7894

—, *Ein neues trocknendes Öl?* Die Panão-Bäume (*Cuidoscolus Maragravii Poli*), die in verschiedenen Staaten Brasiliens angetroffen werden, tragen kastanienähnliche Nüsse, die ein Öl enthalten, das sowohl für Ernährungszwecke als auch zur Herst. von Anstrichmitteln geeignet sein soll. Die Kultur dieser Bäume, die nach 30–40 Jahren Früchte tragen, ist in Aussicht genommen. — In diesem Zusammenhang wird auch die *Acrocomia sclerocarpa*-Palme erwähnt, die in Brasilien u. Paraguay wächst. Die Früchte sind ca. 30 g schwer, wovon $\frac{1}{3}$ auf die Schale entfällt, 60% auf das Pericarp mit 63,7% Öl u. 9% auf den Kern mit 24,8% Öl. (Oil and Colour Trades J. 114. 1220. 19/11. 1948.)

H. P. FIEDLER. 7894

Procter & Gamble Co., Cincinnati, übert. von: Eddy W. Eckey, Wyoming, Ohio, V. St. A., *Herstellung harter Konditorenbutter durch innere Umesterung bei niedrigen Temperaturen*. Fettsäureglyceride vom Typ des Cocosnußöles oder seiner Hydrierungsderiv. werden mit einem bei niedrigen Temp. wirkenden Umesterungskatalysator bei solchen Temp. behandelt, bei denen ein wesentlicher Teil der Fette fl. u. zu Umesterungsreakt. fähig ist, die jedoch hinreichend niedrig sind, um eine Kristallisation der festen Glyceride einzuleiten. Diese Temp., z. B. 87–115° F, werden bei der fortschreitenden Kristallisation eingehalten, worauf der Katalysator unwirksam gemacht u. die Glyceridmischung in harte Konditorenbutter übergeführt wird. So wird z. B. gereinigtes, filtriertes u. getrocknetes Cocosnußöl mit der VZ. 255,2 u. JZ. 8,6 $\frac{1}{2}$ Std. bei 120° F mit 0,3% NaOCH₃ in Form einer 10%ig. Suspension in Xylol behandelt. Die Temp. wird allmählich auf 70° F herabgesetzt u. hierbei ca. 1 Tag gehalten. Nach Abkühlung auf 60° F wird die Rk. in 5 Tagen zu Ende geführt. Hierauf wird der Katalysator durch Eisessig zerstört u. das Fett neutralisiert, gebleicht u. desodoriert. Das erhaltene Prod. ist eßbar, hat den F. 90,8° F (das Ausgangsöl hatte F. 83,5° F). Seine Streichfähigkeit u. schnelle Schmelzfähigkeit sind gut. (A. P. 2 442 536 vom 23/11. 1946, ausg. 1/6. 1948.)

R. RICHTER. 7893

Procter & Gamble Co., Cincinnati, übert. von: Eddy W. Eckey, Wyoming, Ohio, V. St. A., *Behandeln und Trennen von Glyceriden*. Fette u. Öle (Tranc) von Meerestieren bestehen nicht aus einheitlichen Triglyceriden (T), sondern zum großen Teil aus gemischten T, d. h. das einzelne Glycerinmol. ist nicht mit 3 gesätt. oder 3 ungesätt. Fettsäuren verbunden, sondern in den meisten Fällen mit 1 oder 2 gesätt. neben 2 oder 1 ungesätt. Fettsäure. Je mehr gesätt. Fettsäuren in der einzelnen T-Molekel vorliegen, um so höher liegt deren F. u. um so weniger lösl. ist sie in einem geschmolzenen T-Gemisch. Eine Trennung der Fette u. Öle nach dem F. führt wegen dieser Uneinheitlichkeit des Aufbaus der T nicht zu befriedigenden Ergebnissen: der hochschmelzende Anteil besteht nicht nur aus T, die nur gesätt. Fettsäuren enthalten, u. der ölige Anteil nicht nur aus T, die nur ungesätt. Fettsäuren enthalten. Der hochschmelzende Anteil, an sich zur Seifenherstellung bestimmt, enthält auch merkliche Mengen ungesätt. Fettsäuren, die das Ranzigwerden der Seife verursachen, u. der ölige Anteil, an sich als trocknendes Öl für Firnisse u. Lacke bestimmt, enthält auch wesentliche Mengen gesätt. Fettsäuren, die das vollständige Trocknen verzögern oder verhindern. Man kann zwar in geschmolzenen T-Gemischen durch geeignete Katalysatoren ein Austauschen der einzelnen Fettsäuren

zwischen den Glycerinmoll. erreichen, doch stellt sich bald ein den Versuchsbedingungen entsprechendes Gleichgewicht ein, so daß immer noch ein großer Teil der Glycerinmoll. uneinheitlich (mit gesätt. neben ungesätt. Fettsäuren) verbunden bleibt. Verfahrensgemäß werden die zu behandelnden Fette u. Öle in Ggw. geeigneter Katalysatoren längere Zeit auf Tempp. gehalten, bei denen ein Teil fest u. ein Teil fl. ist; die Temp. wird immer so eingestellt, daß die im Verlauf der Austauschrrk. entstehenden, mit 3 gesätt. Fettsäuren besetzten Glyceridmoll. infolge ihrer Schwerlöslichkeit u. ihres hohen F. sofort ausfallen u. so einer Wiederumwandlung (da die Austauschrrk. reversibel ist) in gemischt-besetzte Glyceride entzogen werden. Da sich das durch das Ausfallen gestörte Gleichgewicht erneut einzustellen sucht, entstehen von neuem derartig einheitlich besetzte Moll., die ebenfalls sofort nach ihrem Entstehen ausfallen. Es gelingt so, die Umwandlungsrrk. so zu leiten, daß (nach entsprechender Zeit) zuletzt der feste Anteil fast restlos aus T, die nur gesätt. Fettsäuren enthalten, u. der fl. (ölige) fast nur aus T, die nur ungesätt. Fettsäuren enthalten, besteht. Durch Trennen dieser beiden Anteile, das in jeder beliebigen, bisher üblichen Art erfolgen kann, erhält man einerseits hochschmelzende Fette, die einwandfreie *Seifen* liefern, u. andererseits gut *trocknende Öle*. Ausführliche Angaben über Versuchsbedingungen bei der Behandlung bestimmter Fischöle, über geeignete Katalysatoren, die Art der Trennung u. die dabei erzielten Ergebnisse. (A. P. 2 442 533 vom 30./11. 1945, ausg. 1/6. 1948.) SCHREINER. 7899

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Charles H. Hofrichter jr. und A. Douglas McLaren, *Temperaturabhängigkeit der Adhäsion von Hochpolymeren an Cellulose*. Es wird der Einfl. von Temp. (-30° bis $+60^{\circ}$) u. Konz. polarer Gruppen auf die Adhäsion bestimmter *Vinylpolymerer* an *regenerierte Cellulose* untersucht, um auf Grund der Berechnung von Fluiditäts-, Adhäsions- u. Sorptionswärmen der Polymeren einen Einblick in die Natur der Prozesse bei der Ausbildung der adhäsiven Bindung in solchen Systemen zu gewinnen. Durch Mischen eines *Vinylchlorid* (I)-*Vinylacetat* (II)-Polymeren (Vinylit VYHH; 85% I – 15% II) mit einem zweiten Polymeren, in dem ein Teil von II durch *Maleinsäure* (III) ersetzt ist (*Vinylit* VMCH; 85% I – 9,3% II – 5,7% III), ließ sich die Konz. der Carboxylgruppe über einen weiten Bereich variieren. Die Verss. zeigten, daß die Adhäsion an Cellulose, die als Maß der gebildeten $\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{OH}$ Dipol-Dipol-Bindungen angenommen wird, zunimmt in einer Art, die ausdrückbar ist durch: Adhäsion = $k(\text{CO}_2\text{H})_n$, erinnernd an die FREDLICHsche Sorptionsisotherme. Bei jeder gegebenen Carboxylkonz. nimmt die Adhäsion mit der Temp. zu. (Ind. Engng. Chem. 40. 329–32. Febr. 1948. Buffalo, N.Y., E.I. du Pont de Nemours & Co.) BEHRLE. 7954

S. M. Neale, *Cellulose und Textilchemie*. Vf. bespricht die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Cellulose, ihre Natur, ihren Feinbau u. ihre Reaktionen. Ebenso werden die Proteinfasern (Wolle, Seide u. synthet. Fasern) behandelt, weiterhin auch die vollsynthet. Fasern. Dann wird das Papier, die Bleiche u. (bes. ausführlich) der Färbevorgang erörtert. Abschließend werden die Appretur u. die physikal. Prüfmethode besprochen. – 78 Literaturnachweise. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 309–21. 1948. Manchester, Coll. of Technol.) FRIEDEMANN. 7954

P. A. Tumbin, *Kalkstein für Säuretürme*. Die chem. Zus. eines *Kalksteins* ist nicht entscheidend für seine Verwendbarkeit: spezif. Gewicht u. Porosität beeinflussen in hohem Maße die Einsatzfähigkeit. Man prüft diese am besten nach HILLER, indem man Kalksteinstückchen (2–3 cm) in eine Lsg. von 3%ig. SO_2 einträgt (1:1) u. die Stabilität u. Zus. nach 120 Std. prüft. Auch poröse Steine können verarbeitet werden, jedoch müssen ide Gase dann sorgfältig gereinigt u. auch die Türme laufend gepflegt werden. Wünschenswert ist die größtmögliche Absorption der Gase im unteren Teil des Säureturmes. (Выдающая Промышленность [Papier-Ind.] 23. Nr. 4. 32–36. 1948.) ЕСКЕ. 7962

Gh. Alexa und T. Săveanu, *Beitrag zur Kenntnis der Bisulfitablaugen*. Kurze Schilderung des Holzaufschlusses nach dem Bisulfitverf.: Zus. der Kochlaugen, Einw. der SO_2 auf das Lignin usw. Die Ablauge enthält ca. 85–90% organ. u. 10–15% anorgan. Substanz. An vergärbaren Zuckern enthält die Ablauge rund 14% von der Menge der Cellulose. Dieser Zucker stammt zum weitaus größten Teil aus der Hydrolyse der Lignocellulosen. Die Zus. des Zuckergemisches (*Arabinose*, *Mannose* u. *Glucose*) wird nach HÄGGGLUND (1921) vornehmlich von der Art der Kochung beeinflusst. Vff. beschreiben die Art der Vergärung der Ablauge u. nennen zwei Fehler, welche die Ausbeute an A. verringern. Erstens scheiden sich beim Verjagen der SO_2 Ca-Salze ab, die Hefe niederschlagen u. das pH ungünstig beeinflussen. Zweitens werden beim Erwärmen der Ablauge Zucker zersetzt. (Bull. Ecole polytechn. Jassy 3. 435–42. Jan./Juni 1948. Jassy, École Polytechnique, Labor. de Chimie Technol.) FRIEDEMANN. 7962

E. Adler, K. J. Björkqvist und S. Häggroth, *Über die Ursache der Farbreaktionen des Holzes*. Die Farbrkk. des Holzes mit Anilin oder Phenol-HCl sind auf das Lignin zurückzuführen. Es ist aber nicht so, daß sie für Eugenol (I) oder Coniferylalkohol (II) oder -aldehyd (III) spezif. wären. Die Farbrkk. werden vielmehr durch aldehyd. Verunreinigungen von I oder dessen Methyläther verursacht. Vff. konnten aus I-Methyläther *Veratrumaldehyd* u. einen neuen Aldehyd, *III-Methyläther*, isolieren, von denen der letztere spezif. Holzrkk. gab. Reiner II gibt die Farbrkk. nicht. Die Rkk. sind somit spezif. für die III-Struktur. Vgl. mit nativem Lignin zeigte, daß im Lignin III-Reste vorhanden sein müssen. Ligninsulfonsäuren geben die Farbrkk. nicht, wohl aber, wenn die Ligninsulfonsäuren durch kurze Behandlung mit Alkali unter Abspaltung von Sulfid zers. werden. Die III-Gruppen machen nur einen sehr kleinen Teil des Ligninmol. aus; vielleicht sind es Endgruppen. (Acta chem. scand. 2. 93–94. 1948. Stockholm, Schwed. Inst. für Holzforsch., Holzchem. Abt.)

FRIEDEMANN. 8004

Karin Wilson, *Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose*. Direkte potentiometr. Titration mit 0,01nNaOH wird gestört durch labile Lactongruppen, die langsam in Carboxylformen übergehen, u. durch CO₂-Geh. der Luft. — Titration mit Ag-o-Nitrophenolat wird ungenau durch Reduktionsempfindlichkeit u. Adsorptionsneigung dieses Salzes. — Die Best. auf Grund der CO₂-Entw. beim Kochen mit verd. HCl ist ungenau u. ganz unspezifisch. — Die titrimetr. Best. der sauren Carboxylgruppen hängt empfindlich ab von p_H u. Pufferung. p_H muß mindestens 7 sein, damit die H-Ionen der Carboxylgruppen quantitativ gegen die Kationen der Lauge ausgetauscht werden, u. darf nicht alkalischer als 8,6 sein, damit nicht andere OH-Gruppen mitreagieren. Die Pufferung muß den p_H-Wert zuverlässig alkalischer als 7–7,5 halten, darf aber den Indicatorumschlag nicht beeinträchtigen. Am besten bewährte sich die Suspension der Cellulosemasse in einer Lsg. (I), die bzgl. NaHCO₃ 0,01n u. bzgl. NaCl 0,1n ist (p_H 8–8,5), u. die Titration des Filtrats mit 0,01 n-HCl gegen Methylrot. — Ausführung: 2,5 g Cellulosemasse werden in dest. W. entwirrt, über Glasfilter abgesaugt, bei Zimmertemp. in ca. 0,1nHCl so aufgeschlämmt, daß die Massekonz. ca. 1% beträgt. Nach 2 Std. wird über Glasfilter abgesaugt u. sorgsam nachgewaschen, bis Waschwasser gegen Methylrot nicht mehr sauer ist. Die nasse M. wird gewogen, in 250 cm-Schliffkolben mit 50 ml der Lsg. I versetzt u. durch Umschütteln entwirrt. Nach 1 Std. wird über trocknes Glasfilter filtriert u. 25 ml des Filtrats mit 0,01nHCl titriert (Methylrot als Indicator). Ist der erste Umschlag erreicht, wird CO₂ weggekocht u. zu neuem Umschlag weitertitriert. Blindwert durch Titrieren von 25 ml Lsg. I mit 0,01nHCl. Ergebnis wird angegeben als Milliäquivalente je 100 g Trockensubstanz. Beispiel: Einwaage als Trockensubstanz G = 2,50 g, Gewicht der nassen M. = 7,56 g, somit Wassergewicht w = 5,06 g. 25 ml Filtrat nach Einw. der vorbehandelten Massesuspension auf 50 ml Lsg. I verbrauchen a = 15,68 ml 0,01nHCl. 25 ml Lsg. I verbrauchen (Blindwert) b = 24,83 ml 0,01nHCl. Dann ist das Basenbindungsvermögen der Cellulose $[b - a - (w \cdot a/50)] \cdot (2/G) = 6,05$ Milliäquivalent/100 g. (Svensk Papperstidn. 51. 45–49. 15/2. 1948. Uddeholms AB, Skoghallsverken.)

GABEL. 8006

XVIII b. Textilfasern.

P. H. Hermans, *Der aus der Röntgenanalyse folgende Kristallinitätsgrad in nativen und regenerierten Cellulosefasern*. An verschied. Proben von nativer u. regenerierter Cellulose wurde röntgenograph. der Grad der Kristallinität ermittelt. Wegen der method. Einzelheiten u. der Auswertung der Photometerkurven muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. In Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen erhaltenen Werten ergab sich für die native Cellulose ein Kristallinitätsgrad von 0,70 u. für die regenerierte Cellulose ein solcher von 0,39. Röntgenaufnahmen an einem Pulver von Rayon, das durch Mahlen von trocknen Fasern erhalten worden war, ergaben noch einen kristallinen Anteil von 0,09. Die Benetzungswärme des Pulvers wurde zu 32,3 cal/g gemessen gegenüber 22 cal/g von Rayon. Da gezeigt werden konnte, daß das Pulver beim Benetzen rekrist. u. dann prakt. dieselbe Menge kristalliner Substanz wie Rayon liefert, muß angenommen werden, daß die Differenz von 10,3 cal/g gleich der Rekristallisationswärme ist. Wenn man annimmt, daß die molare Rekristallisationswärme der Cellulose pro C₆-Einheit gleich der von β-Glucose ist (5,5 Kcal/Mol), dann erhält man als Anteil des Pulvers, der beim Benetzen rekristallisiert, einen Wert von 0,31. Dieser Wert ist zu erwarten, wenn ein Pulver mit einem kristallinen Anteil von 0,09 unter Bildung eines Produkts mit einem kristallinen Anteil von 0,39 rekristallisiert. (Bull. Soc. chim. belges 57. 123–35. Mai 1948. Utrecht, AKV and affiliated Companies, Labor. for Cellulose Res.)

W. W. Roshkova, *Die Prüfung neuer synthetischer Stoffe*. Vf. bespricht die Prüfung neuer, in der UdSSR hergestellter synthet. Stoffe, die als Entfettungsmittel für Textilien Anwendung finden, u. kommt zu dem Ergebnis, daß kein einziges der Präpp. für

das Waschen von Wolle im neutralen Medium verwendbar ist. Bei einem Zusatz von Soda bis zu einem pH-Wert von 9–9¹/₂ lassen sich die Präpp. unter Verwendung von 3–6 γ/Liter zum Entfetten verwenden. (Текстильная Промышленность, [Textil-Ind.] 8. Nr. 7. 52–53. Juli 1948.)
ЕСКЕ. 8060

Ju. W. Klimenko, I. A. Kakowski, Je. I. Ssilina und Je. P. Anufrijewa, *Die Analyse technischer Xanthogenate*. Ausgehend von den Schwierigkeiten, die eine Vollanalyse techn. Xanthogenate (I) bietet, schlagen Vff. nach Überprüfung einer Reihe bisher angewandter Arbeitsverf. einen neuen Analysengang vor. Erste Verss. wurden mit reinem *K-Butyl-xanthogenat* u. *K-Äthylxanthogenat*, denen Stoffe, die als Beimengungen techn. Prodd. vorkommen können, hinzugefügt waren, durchgeführt. Wie festgestellt wird, lassen sich die reinen Xanthogenate durch Fälln mit Salzen schwerer Metalle, wie Cd, Pb oder Cu, u. Trocknung des erhaltenen Nd. im Glasfiltertiegel im warmen Luftstrom quantitativ bestimmen. Zur Analyse von I werden 0,1 g in 150 ml W. gelöst u. nach Zugabe von 1–2 ml einer frisch hergestellten 0,1%ig. wss. Lsg. des Na-Salzes der Rhodizonsäure (orange) mit ca. 0,025n Pb-Acetat unter Zugabe von etwas Essigsäure bis Umschlag nach violettrosa erfolgt, titriert. Ggw. von *Thiosulfat* (II), *Sulfat* (III) u. *Carbonat* (IV) stören nicht, *Sulfide* (V) u. *Thiocarbonate* (VI) geben erhöhte Resultate bzw. lassen den Farbumschlag nicht deutlich erkennen. *Sulfid* (VII) in geringen Mengen gibt ebenfalls erhöhte Werte; in größeren Mengen wirkt es auf den Indicator reduzierend. Bei I, die ca. 0,1 bis 0,5% VII enthalten, kann dasselbe durch Zugabe von 1–2 Tropfen Formaldehyd gebunden werden. V u. VI lassen sich durch eine Suspension von frisch hergestelltem ZnCO₃ niederschlagen. Vorliegendes II titriert man nach SCHTSCHERBAKOWA, nach Entfernung der übrigen Prodd. durch ZnCO₃ u. BaCl₂ u. Zers. des Xanthogenates durch HCl mit J. Demnach werden bei der Gesamtanalyse von I in einer 1. Einwaage von 1 g Xanthogenat II u. die Summe von V u. VI bestimmt u. in einer 2. u. 3. Einwaage VII u. III, während sich die IV-Menge errechnen läßt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1410–16. Dez. 1948. Ural-Zweigstelle des Inst. „Mechanobr“.)
ULMANN. 8112

Eric Higgins, Hertford, England, *Herstellung von waschbaren, halbsteifen zugeschnittenen Gewebeteilen für Bekleidungsstücke*, dad. gek., daß die eine der mindestens teilweise aus plast. Material bestehenden zugeschnittenen Lage, welche die Klebeschicht darstellt, mit einem Weichmachungsmittel in Form einer wss. Emulsion behandelt wird, u. daß hierauf unter Einw. von Druck u. Wärme eine Verb. der Lagen hergestellt wird. Vorzugsweise wird als plast. Material Celluloseacetat verwendet. Die Emulsion besteht aus Formanilid, Formortholuid, Casein, Borax u. Wasser. (Schwz. P. 249 347 vom 15/6. 1945, ausg. 1/4. 1948. E. Prior. 23/5. 1944.)
V. SCHILLER. 8033

Heberlein & Co. Akt.-Ges., Wattwil, Schweiz, *Halbbare, nicht gelatinierende Celluloselösungen*, die bes. zum Imprägnieren von Textilstoffen geeignet sind, erhält man, wenn man natürliche oder regenerierte Cellulose (I) in mindestens 20%ig. NaOH, die 5–15% ZnO gelöst enthält, in Ggw. geringer Mengen von die I veräthernden Substanzen, z. B. Äthylchlorhydrin (II), Epichlorhydrin, Chloressigsäure, deren Estern, Chloracetaldehyd, Monochloracetone oder Chlormethyläther, quillt u. durch Verdünnen mit W. oder verd. NaOH (Endkonz. der Lsg. höchstens 10% NaOH) löst. I soll hierbei durch die Verätherungsmittel nur leicht angeäthert werden, um bei der nachfolgenden Behandlung mit Na-Zinkat eine schnellere Löslichkeit zu erreichen, so daß als Endprod. in der Hauptsache ein Cellulosezinkat entsteht. Vermischt man z. B. 5 (kg) kurzgeschchnittene Viscosekunstseideabfälle mit 35 einer Na-Zinkatlg., die 21,5% Gesamtalkali (ber. auf NaOH) u. 7% ZnO enthält, knetet das Gemisch mit II gut durch, läßt es danach 2–3 Std. im geschlossenen Gefäß bei n. Temp. lagern, verd. es mit 59 W., so erhält man eine gut fließende, homogene 1-Lsg., die auch bei mehrwöchigem Stehen nicht gelatiniert. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 248 456 vom 30/10. 1945, ausg. 2/2. 1948.) STARGARD. 8037

Mario Calosso, Turin, Italien, *Beständigmachen aus tierischen, pflanzlichen und Kunstfasern hergestellter Erzeugnisse gegen Chemikalien*. Um z. B. einen Arbeitsanzug aus Baumwollgewebe oder ein aus Kunstfasergewebe hergestelltes Filtertuch gegen Ätzflüssigkeiten beständig zu machen, werden sie, wie folgt, behandelt: Die Tränkungsflüssigkeit (I) wird nach Zugabe von 125 (Teilen) CH₃CHO in 36%ig., wss. Lsg. zu 100 Phenol bereitet, I wird einige Std. stengelassen, dann mit 2,5 NaOH von 18° Bé u. 1,5 Hexamethylentetramin versetzt. Die Mischung wird 20–30 Min. aufgekocht u. 2–3 Tage stengelassen. Sie soll neutral sein. I wird 4–5 Min. zum Sieden gebracht, schnell auf 35–40° abgekühlt u. bei dieser Temp. 40–50 Std. gelassen. In die so bereitete I wird der zu tränkende Gegenstand eingetaucht u. ohne Umschütteln 5–6 Std. daringelassen. Dann wird er 8–20 Std. der Luft ausgesetzt u. danach in einem auf 100–180° erwärmten Trockner 1–4 Std. getrocknet. Der I können auch noch 0,5 Acetanilid u. 0,2 MgCl₂ u. eine mit Trikresyl-

phosphat plastifizierte Polyvinylchloridlg. zugesetzt werden. (Schwz. P. 248 780 vom 18/8. 1943, ausg. 16/2. 1948. It. Prior. 28/8. 1942.)
V. SCHILLER. 8037

N. V. Onderzoekingsinstituut „Research“, Arnhem, Holland, *Spinnen sehr starker Viscosefäden*, wobei der Faden, nachdem er in einem Säure u. Salz enthaltenden Spinnbad gebildet worden ist u. dasselbe verlassen hat, in einem hoch temperierten, schwachsauren Wasserbade verstreckt wird, dad. gek., daß der Faden vor dem Strecken mit einer geringen Menge eines aliph. Aldehyds in Berührung gebracht wird; vorzugsweise werden dem Spinnbad nicht mehr als 2% Formaldehyd zugesetzt. Die Berührung mit dem Aldehyd kann in einem dem Spinnbad folgenden, auf Spinnbadtemp. gehaltenen Wasserbade stattfinden, wonach das Strecken in einem heißen Bade von 90° geschieht, das dem aldehydhaltigen Bad folgt. Es kann mehr als 100% verstreckt werden. (Schwz. P. 248 771 vom 7/11. 1945, ausg. 16/2. 1948.)
E. PETERSEN. 8075

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Herstellung einer viscosen Proteinlösung*, d. h. einer viscosen, wss., ätzalkal. Lsg. von Erdnußglobulin, die sich zur Erzeugung von Textilfasern durch Spinnen eignet, dad. gek., daß man Erdnußglobulin in einer mindestens 0,8%ig., wss., kaust. Alkalilsg., berechnet auf NaOH, auflöst, deren Konz. an kaust. Alkali jedoch niedriger ist als auf Grund von NaOH errechnet, zum Einstellen des pH-Wertes der Globulinlg. in frisch zubereitetem Zustand bei Raumtemp. auf 12,5 erforderlich ist, daß man die frisch zubereitete Globulinlg. mindestens so lange auf erhöhter Temp. hält, bis sie ihre maximale Viscosität erreicht hat u. hierauf die so behandelte Lsg. auf eine niedrigere Temp. abkühlt. — Beispiele. (Schwz. P. 250 873 vom 11/6. 1945, ausg. 16/7. 1948. E. Prior. 12/4. 1943.)
E. PETERSEN. 8079

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Allan K. Schneider, Wilmington, Del., V. St. A., *Behandeln von Nylongeweben*. Zur Herst. von elast. Geweben behandelt man Gewebe aus synthet. linearen, nicht orientierten Polyamiden, die H-haltige Amidgruppen enthalten u. um wenigstens 300% kalt streckbar sind, bei 50–90° mit Lsgg., deren pH unter 3 liegt, die höchstens 20% W. u. ferner CH₂O, einen aliph. prim. oder sek. Alkohol u. einen sauerstoffhaltigen Katalysator enthalten, bis das Polyamid das Maximum seiner Quellung erreicht hat u. bis 35–55% der H-Atome der Amidgruppen durch Alkoxy-methylgruppen substituiert sind, u. unterbricht die Einw., ehe eine Lsg. der Fasern erfolgt, durch Eintauchen der Gewebe in einen Alkohol u., nachdem die Reaktionskomponenten herausgelöst sind, in Wasser. Man verwendet hierzu Gewebe, die in der Kette neben Fäden aus den mit der genannten Lsg. reaktionsfähigen Polyamidgruppen auch Fäden mit orientierten Polyamidketten oder solche aus Baumwolle, Kunstseide, Seide, Wolle oder Leinen enthalten, die von der Lsg. nicht angegriffen werden u. daher durch Erhaltung der Form u. der Zugfestigkeit des Gewebes seine Behandlung in der Flotte ermöglichen. So kann man z. B. ein Gewebe aus Baumwolle (175 Den.) in der Kette u. nicht gestrecktem Nylon (z. B. Hexamethylenadipamid) im Schuß (143 Den.) 30 Min. in einem großen Überschuß einer Lsg. von 5 (Teilen) Methanol, 5 Paraformaldehyd u. 1 Oxalsäure bei 62–64° behandeln, wobei eine Breitenausdehnung von ca. 100% erfolgt, das behandelte Gewebe nacheinander in ein Methanolbad, ein Methanol-W.-Bad (1:1) u. in W. geben, wobei es auf ca. 75% seiner ursprünglichen Breite schrumpft, während die Kettlänge unverändert bleibt, u. erhält ein hochelast. Gewebe. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 441 085 vom 20/2. 1945, ausg. 4/5. 1948.)
STARGARD. 8081

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

J. Hamaker, *Das Beziehen des Gehalts an flüchtigen Stoffen von Steinkohle auf asche- und wasserfreie Kohle*. Die durch Verss. ermittelte flüchtige Substanz einer Kohleprobe als Grundlage zur Klassifizierung hinsichtlich Staubexplosionsgefahr u. Gebrauchswert (Verbrennungswärme) wird üblicherweise mit Hilfe des Faktors 100/(100 – a) auf Reinkohle umgerechnet, wobei a der gefundene Aschegehalt der trockenen Probe ist. Die Arbeit behandelt eingehend die verschied. in der Literatur vorgeschlagenen Korrekturformeln, die der Tatsache Rechnung tragen, daß Teile der nicht brennbaren mineral. Substanz (Hydratwasser, CO₂ der Carbonate) bei der experimentellen Best. von a ebenfalls flüchtig sind, u. Schwefel, bes. der an Fe gebundene (Pyrit), als SO₂ bzw. SO₃ entweicht. Die durchschnittlich vorkommenden Mengen dieser Stoffe u. die Leistungsfähigkeit der Korrekturformeln in Abhängigkeit von diesen Mengen werden an Hand von Beispielen aus der Praxis dargetan. Die Verbrennungswärme Q, als Funktion von a gezeichnet, ergibt eine Gerade, die aber die Linie Q = 0 bei a = 91% statt 100% Asche schneidet. Daraus ergibt sich eine im a-Wert nicht erfaßte brennbare Substanz. Durch Gebrauch einer Fl. der Dichte 1,4 (Schwimm- u. Sinkmeth.) kann die Probe in zwei petrograph. gleiche, jedoch im Aschegeh. verschied. Anteile zerlegt werden, deren leich-

terer aschearmer ist u. nur geringer Korrektur bedarf. Diese Meth. empfiehlt sich bes. bei carbonatreicher Kohle. (Chem. Weekbl. 44. 517—25. 11/9. 1948. Institut für Warmte-Economie T.N.O.)

AHRENS. 8128

C. C. Wright, K. M. Barclay und R. F. Mitchell, *Erzeugung von Wasserstoff und Synthesegas durch Vergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff*. Die O₂-Vergasung fester Brennstoffe hat sich als wirtschaftlich erwiesen. Konstruktion u. Bedienung der Einrichtungen sind einfach, die Betriebskosten niedrig. Die Ergebnisse solcher Anlagen stehen mit den Verf., die gepulverte Kohle in irgendeiner Weise verwenden, in guter Übereinstimmung. Die gewonnene Gasmenge je Generator ist ca. 50—150% höher als im Luftgenerator u. höher als im n. Gaserzeuger, wenn die gleiche Kohle verwendet wird, doch etwas geringer gegenüber den Verf., die mit gepulverte Kohle arbeiten. Die Gasausbeute ist jedoch 2—4mal so groß wie beim WINKLER-Verfahren. Die Güte des Gases bei der Vergasung von Anthrazit mit Hilfe von O₂ war so gut, daß es trotz eines geringeren Geh. an CO₂ unmittelbar für die Verf. der Isosynthese verwendet werden konnte. Das Gas aus Koks zeigte eine ähnliche Zusammensetzung. Das Auswaschen des CO₂ mit W. unter Druck bedingt einen Verlust an H₂ u. CO, was jedoch durch Anwendung eines 2-Stufenverf. u. teilweise Rückführung des Gases vermieden werden kann. Die Vergasung von Anthrazit u. Stückkoks mit O₂ kann als ununterbrochenes Verf. betrieben werden. (Ind. Engng. Chem. 40. 592—600. April 1948. State Coll., Pa., u. Trail, B. C., Pennsylvania State Coll. u. Consolidated Mining Dead Smelting Co. of Canada, Ltd.)

ROSENDAHL. 8148

M. I. Warenzow, *Der geologische Aufbau und die Erdölhoffigkeit des westlichen Teiles der Kura-Depression und der angrenzenden Gebiete Grusinien*. Vf. erklärt (im Gegensatz zu den bisherigen Ansichten) die Kuradepressionen als ein Gebiet geosynklinaler Zonen, deren Entstehung er dem unteren Tertiär zuschreibt. Abschließend bespricht Vf. die Ursachen für die bisher nur geringen Erfolge bei der Suche nach Erdöl in Grusinien, obgleich das Gebiet bei richtiger Durchführung der Erkundungs- u. Aufschlußarbeiten günstigste Aussichten für die Erdölindustrie bietet. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci., URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 67—78. Januar.)

LEUTWEIN. 8188

M. Ss. Kawejew, *Zur Frage der Erdölschürfung nach hydrochemischen Methoden*. An der chem. Zus. der Süßwasser von Tatarien zeigt Vf. die Anwendbarkeit der hydrochem. Meth. auf die Feststellung eines Erdölvorkommens. In den erdölführenden Schichten wird eine starke Erhöhung des Verhältnisses Mg/Ca beobachtet. Gleichzeitig findet eine Anreicherung an CO₂ u. CH₄ statt u. treten Sulfide auf. Im Gleichgewicht mit den Erdalkalimetallen bewirken die Sulfide eine pH-Erhöhung, während durch H₂S eine pH-Abnahme eintritt. Die Wasser mit Mg/Ca > 1 entstammen den Gebieten mit entwickelten anaeroben Bakterien, hohem KW-stoffgeh. u. geringem r_H-Wert, entsprechen also einem Reduktionsherd. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 329—31. 11/7. 1948. Kasan, Geol. Inst. der Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 8188

W. H. Kirkpatrick, *Chemische Behandlung von Rohölemulsionen*. Ölemulsionen bestehen aus W.-in-Öl-Systemen. Schon auf dem Ölfeld muß der Wassergeh. auf 2%, manchmal auf 0,5% herabgesetzt werden, um Korrosion, Viscosität u. Totgewicht in der Rohrleitung herabzusetzen. Die Demulgierung muß unverzüglich erfolgen, da sonst die Abscheidung des W. immer schwieriger wird. Emulsionen aus Wassertröpfchen unter 10 μ sind sehr stabil u. kaum zu zerstören. Im Raffineriebetrieb stört der Salzgeh. durch Verstopfungen im Röhrenofen u. HCl-Korrosion aus der Hydrolyse von MgCl₂ u. CaCl₂. Maximal zulässig sind 60 g/t Erdöl. Das Salzwasser läßt sich zu 90—95% durch mechan., elektr. oder chem. Behandlung entfernen, meist werden Kombinationsverf. angewandt. Beim Erwärmen wird das Brechen der Emulsion durch Herabsetzung von Viscosität u. Grenzflächenspannung beschleunigt. Meist wird auf 70—120° erwärmt. Da bloßes Absitzen zu lange Zeiträume erfordert, wird vielfach über Kies oder Glaswolle filtriert, wobei sich die feinen Wassertröpfchen zusammenballen. Die elektr. Behandlung verwendet ein Wechselstromfeld, meist bei gleichzeitiger Erwärmung. Bei chem. Behandlung wird der Zusatz kurz hinter dem Bohrlöchkopf vorgenommen, die Durchmischung erfolgt dann automat. beim Durchströmen der Rohrleitungen u. -knicke. Erhitzung ist oft überflüssig, nachdem der wirksamste u. wirtschaftlichste Zusatz ermittelt ist. Das Öl passiert einen Absitzbehälter, wo die Abscheidung erfolgt. (Petroleum Refiner 27. Nr. 11. 142—44. Nov. 1948. Sugar Land, Texas, Visco Products Co. Inc.)

SCHMELING. 8190

W. A. Kowalski und I. I. Strishewski, *Apparat zur Bestimmung der Acetylenausbeute aus Calciumcarbid*. Beschreibung einer App., bestehend aus Wanne, Glasglocke, Einfüllvorr. u. a. zur Zers. von 0,5—0,75 kg CaC₂. Das Fassungsvermögen des App. beträgt 200 Liter. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1495—97. Dez. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für autogene Metallbearbeitung.)

v. WILPERT. 8250

W. Roman, *Bestimmung von Butadien bei Gegenwart von Isobuten*. Die 1934 von TROPSCH u. MATTOX ausgearbeitete Meth. zur Best. von Butadien in Crackgasen durch Absorption dieses in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid bei 100° u. Best. des Restvol. versagt bei Gegenwart größerer Mengen von Isobuten. In der hier vorgeschlagenen Meth. werden zunächst 70% des beigemengten Isobutens dadurch, daß das Gas durch H₂SO₄ von 65 Gew.-% zwischen 0 u. 2,5° gedrückt wird, entfernt. Der restliche Geh. an Isobuten vermag die nachfolgende Best. von Butadien (wie oben) nicht mehr zu stören. Es werden einige Tabellen zur Korrektur der Meßergebnisse gegeben, sowie die App. beschrieben. Vf. bestimmte so 5–15% Butadien in Crackgasgemischen mit einer Genauigkeit von 1/2–1%. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 552–55. Dez. 1948. Manchester.) E. SEIDEL. 8252

M. D. Tilitschew, P. A. Akischin, Je. G. Treschtschowa und W. M. Tatewski, *Quantitative Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe C₆–C₈ in Crack-Benzinen nach dem Verfahren der Kombinationsstreuung des Lichts*. Es wurden mit einem STEINHEIL-3-Prismenspektrographen die Intensitäten der kombinierten Streuungsspektren für Äthylbenzol, o-, m- u. p-Xylole gemessen. Das Verf. wurde an 16 künstlichen Mischungen (darunter je 3 mit Caprylen u. Cyclohexen) ausprobiert. Man kann nach diesem Verf. in Crackbenzinen in Ggw. von Alkenen Bzl., Toluol, Äthylbenzol u. Xylole in Mengen von 2–40% bestimmen. Das Verf. ist zu diesen Zwecken geeignet; nur bei kleinen Benzolmengen kommen Fehler bis zu 48% vor, Toluol ergab Maximalfehler von 7%, Äthylbenzol u. Xylole maximal nicht über 30% (gewöhnlich 10–15%). Kleine Mengen Äthylbenzol sind in Ggw. aller Xylole (bes. m-Xylol) schwierig zu bestimmen. (Заводская лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1080–88. Sept. 1948. Zentralinst. für Flugzeug-Brennstoffe u. -Öle u. Moskau, Staatl. Univ.) V. WILPERT. 8254

James A. Anderson jr., *Bestimmung von Spuren von Verunreinigungen in Isooctan (Bezugskraftstoff) mit Hilfe der Infrarotspektroskopie*. Zur Best. der Verunreinigungen in 99,5%ig. 2,2,4-Trimethylpentan (I) wurde die Substanz in den Infrarotapparaten nach PERKIN-ELMER u. nach BECKMAN spektroskopiert. Zu diesem Zweck stellte Vf. Gemische von reinem I mit geringen Mengen von 7 verschied. Isooctanen u. Isoheptanen her u. ermittelte die Zusätze nach dem ausführlich beschriebenen Arbeitsverf. mit großer Genauigkeit. Arbeitsdauer 2 Std., Genauigkeit ± 0,1% für die Gesamtkonz. der niedriger u. höher als I siedenden Komponenten. Das Verf. eignet sich bes. zur Kontrolle des Arbeitsganges in den Fraktionierkolonnen. (Analytic. Chem. 20. 801–04. Sept. 1948. Baytown, Texas, Humble Oil and Refining Co.) ECKSTEIN. 8254

Walter Rothenbach, Basel, Schweiz, *Herstellung eines Brennstoffes*. Minderwertigen festen Brennstoffen werden Stoffe mit hohem Aschegeh. zugemischt, welche die Verbrennung fördern, z. B. Metallverb. enthaltende Mineralien oder Industrieabfälle (arme Fe-Erze, Pyritabbrände) oder Destillationsrückstände aus Ölschiefer mit geringen Gehh. die Verbrennung katalyt. fördernder Substanzen, wie Cr u. V. (Schwz. P. 253 222 vom 8/11. 1945, ausg. 1/11. 1948.) WÜRZ. 8147

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Edward F. Wadley**, Baytown, Texas, V. St. A., *Entfernung von aschebildenden Bestandteilen und Sedimenten aus alkalischen Erdölrückständen* der Dest. von KW-stoffölen im Kontakt mit Alkali. Der Rückstand wird mit 50–150 Vol.-% W. vermischt, dann mit 3 n oder 10 n H₂SO₄ neutralisiert, mit ca. 0,05–0,3 Gew.-% (Na-)Petrolsulfonat (bezogen auf W.) als emulsionsbrechendem Mittel versetzt u. die Mischung bei 125–212° F verrührt u. hierauf absetzen gelassen, worauf die Ölschicht abgezogen wird. Durch das Verf. wurde eine Senkung des Alkaliegeh. von 0,34 (Gew.-%) auf 0,05, des Aschegeh. von 0,27 auf 0,05 u. des Sedimentgeh. von 0,05 auf 0,04 erreicht. (A. P. 2434 528 vom 4/6. 1945, ausg. 13/1. 1948.) W. HAUSWALD. 8193

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Kenneth M. Brown, Hinsdale, und Clarence G. Gerold, Riverside, Ill., V. St. A.**, *Raffination von mercaptanhaltigen Kohlenwasserstoffölen*. Man behandelt derartige Öle mit einer wss. Lsg. von NaOH in CH₃OH, A., Propanol, Aceton, Äthylenglykol oder Glykoläthern, trennt dann aus dem behandelten Öl die wss. Lsg. ab, treibt durch Dest. die Mercaptane u. das organ. Lösungsm. ab, kondensiert die Dämpfe u. erhält eine Mercaptan-(I) u. eine Lösungsmittelschicht (II), die eine kleine Menge Mercaptan enthält. Die abgetrennte II wird dann mit fl. KW-stoffen in Kontakt gebracht, um den Mercaptangeh. in der II zu verringern. Das Lösungsm. wird darauf fraktioniert dest. u. das erhaltene konz. Lösungsm., das einen kleinen Geh. an Mercaptan aufweist, in den Extraktionsprozeß zurückgeführt. Ausführungsbeispiel. — Zeichnung. (A. P. 2437 348 vom 4/11. 1944, ausg. 9/3. 1948.) W. HAUSWALD. 8195

Sergius Petroff und Anthony E. Pratts, Manila, Philippinen, *Gewinnung von Gasolin und anderen Kohlenwasserstoffen aus Cocosnußöl und verwandten tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten*. Das Ausgangsöl wird im Autoklaven in Glycerin (I) u. Fettsäure

gespalten u. letztere in Kalkseife (II) übergeführt. Vorzugsweise wird dem Öl gelöschter Kalk zugefügt u. die Mischung direkt zu I u. II umgesetzt. Nach Abscheidung des I wird II in einer außenbeheizten, liegenden Retorte unter stetigem Umrühren der Charge, der noch ein Überschuß von gelöschtem Kalk u. ein hochsiedendes Öl zugesetzt worden ist, erhitzt. Die Temp. in der kontinuierlich beschickten Retorte beträgt auf der Eintragsseite 150° u. auf der Austragsseite 500°. Die Bldg. der KW-stoffe kann durch die Reaktionsgleichung $(R \cdot COOH)_2Ca + Ca(OH)_2 = 2RH + 2CaCO_3$ ausgedrückt werden, wobei R ein KW-stoffreich ist. Die KW-stoffe werden aus einzelnen Abteilungen der Retorte abgezogen u. die Kondensate zwecks Gewinnung von Gasolin, Kerosen u. dgl. fraktioniert destilliert. So kann man z. B. nach dem Verf. ein Prod. erhalten, das zu 28% aus einem in bezug auf seinen Kp. gasolinähnlichen Leichtöl u. zu 72% aus einem Schweröl besteht, das durch Cracken in ein Leichtöl überführbar ist. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 437 438 vom 3/6. 1946, ausg. 9/3. 1948.)

W. HAUSWALD. 8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Charles E. Hemminger, Westfield, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen*, bes. von schweren Rückstandsölen. Das umzuwandelnde Öl gelangt in den unteren Teil der Umwandlungszone (Z) in mindest teilweise fl. Zustand, wo es in einer dichten turbulenten M. von feinverteiltem, festem Material (z. B. MgO-SiO₂-Gel mit 20–60% MgO, Korngröße 50 bis 400 Maschen) dispergiert wird, dessen Temp. zur vollständigen Verdampfung des Öls ausreichend ist. Die Turbulenz des pulverförmigen Materials wird durch Einführen z. B. von W.-Dampf, dessen Geschwindigkeit z. B. ca. 0,5–10 ft/sec beträgt, erhalten. Während im unteren Teil von Z die Konz. des Katalysators derart ist, daß 1 cft Dämpfe, W.-Dampf u. Katalysator 15–25 lbs wiegt, ist die Konz. im oberen Teil von Z so, daß die am Kopf abgezogenen Dämpfe nur ca. 0,025 lbs. Katalysator je cft Dämpfe enthalten. Diese Katalysatormenge wird im Zyklon abgeschieden u. dem Z zuzuführenden Gasstrom zugeleitet. Der pulverförmige Katalysator wird kontinuierlich abgezogen u. der abgeschiedene C verbrannt, wobei der Katalysator auf eine wesentlich über der in Z herrschenden Temp. erhitzt wird. Z. B. wird das Öl auf 900° F vorgewärmt, während der Katalysator auf 1100° F erhitzt wird, bevor er in Z eintritt. Seine Menge wird dann so bemessen, daß in Z eine Temp. von ca. 980° F herrscht, was erreicht wird, wenn auf 1 Teil Öl ca. 5,5 Gewichtsteile Katalysator angewandt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 438 439 vom 18/9. 1941, ausg. 23/3. 1948.)

W. HAUSWALD. 8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Thomas P. Simpson, Woodbury, N. J., V. St. A., *Kontinuierliches Einführen pulveriger Kontaktmassen in unter Überdruck stehende Umsetzungsräume*, z. B. beim Cracken von KW-stoffen. Durch ein Zuführungsrohr rinnt ein das Rohr ganz ausfüllender Strom der Kontaktmasse in einen geschlossenen, unten trichterförmigen Raum A, der sich nach unten in einem langen Rohr B fortsetzt. Dieses Rohr reicht in einen zweiten Raum C, durch dessen Bodenöffnungen (Rohre) die angehäufte Kontaktmasse in den unter Überdruck stehenden Umsetzungsraum rinnt. Der Höhenunterschied zwischen den Räumen A u. C ist so zu bemessen, daß die alle Wege ausfüllende pulverige Kontaktmasse durch ihre Schwere den Druckunterschied zwischen Raum A (n. Außendruck, 1 at) u. Raum C (Überdruck des Umsetzungsraumes) überwindet u. kontinuierlich nachrutscht in dem Maße, wie verbrauchte Kontaktmasse aus dem Umsetzungsraum nach außen abgeführt wird. Damit nicht infolge des Druckunterschieds Gas aus dem Umsetzungsraum durch die Kontaktmasse nach oben entweicht, wird in den oberen, von der kegelförmig angehäuften Kontaktmasse nicht erfüllten Teil des Raumes C ein inertes Gas (z. B. W.-Dampf) eingeführt unter einem Druck, der etwas größer ist als der im Umsetzungsraum herrschende. Dieses Gas durchdringt die Kontaktmasse nach oben durch Rohr B nach Raum A u. entweicht aus dessen oberem, von der Kontaktmasse nicht erfüllten Teil durch ein Abführungsrohr nach außen. Die Geschwindigkeit dieses Gasstromes wird so eingestellt, daß er das kontinuierliche Absinken der Kontaktmasse nicht hindert, soweit es die Kontaktkörnchen n. Größe betrifft, allen unerwünschten überfeinen Staub aber nach oben trägt u. aus der Kontaktmasse entfernt. Mehrere Abb. zeigen diese Grundform u. eine abgeänderte Arbeitsweise, bei der das Hilfsgas horizontal die vertikale Säule der Kontaktmasse durchstreicht. (A. P. 2 441 724 vom 3/3. 1944, ausg. 18/5. 1948.)

SCHREINER. 8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Charles E. Jahnig, Roselle, und Charles W. Tyson, Summit, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von pulverförmigem Kontaktmaterial. Der am Boden der Reaktionszone (III) abgezogene, ausgebrauchte Katalysator wird am Boden der 1. Regenerationszone (I), in der eine Teilregeneration vorgenommen wird, eingeführt, um von hier zu einer 2. Regenerationszone (II), die oberhalb der III angeordnet ist, geführt zu werden. In II erfolgt die weitere Regeneration. Der Katalysator gelangt von hier in III. Die zwischen II u. III herabfließende Katalysatorsäule erzeugt einen hydrostat. Druck. In II

wird die Katalysatorschicht wesentlich höher als in I gehalten. Das die I verlassende Gas wird in einem Separator von dem mitgetragenen Katalysator befreit, der nach I zurückgeführt wird. In gleicher Weise wird das Gas von II vom Katalysator im gleichen Separator befreit. In III wird die Geschwindigkeit der KW-stoffdämpfe so gewählt, daß ein dichtes Flüssigkeitsbett von Katalysatormasse gebildet wird. Die Regenerationsgase werden mit dem ausgebrauchten Katalysator gemischt u. die Geschwindigkeit der Gase so gewählt, daß ebenfalls eine dichte fl. Phase in der Regeneration gehalten wird. Die in dem Separator von Katalysatorteilchen befreiten Gase werden zwecks Rückgewinnung der feinsten Teilchen einem Elektroabscheider zugeleitet u. die feinsten Teilchen dann mit dem Regenerationsgas vermischt u. in das Bett von II unterhalb des Katalysator-niveaus eingeführt. Zwecks Umwandlung eines Gasöles (A. P. I.-D. 32°, Kp. 450—950° F) wird dieses auf 400° F vorerhitzt, bevor es in die III eintritt. Dabei ist das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu Öl 10 : 1 bis 30 : 1. Dieses Verhältnis ist abhängig von der Temp. des Öles u. des Katalysators u. der gewünschten Umwandlung. Bei einer Vorerhitzung des Öles auf Crack- oder Umwandlungstemp. vor dem Vermischen mit dem Katalysator kann das Verhältnis zur Erzielung einer 50%ig. Gasolinausbeute 1 : 1 betragen, wobei die Cracktemp. zu 950° F gewählt wird. Der übliche Crackkatalysator (synthet. Silicagel, synthet. SiO₂-Al₂O₃-Gel usw.) hat vorzugsweise eine Korngröße von 200—400 Maschen. — Zeichnung. (A. P. 2 434 567 vom 19/1. 1944, ausg. 13/1. 1948.)

W. HAUSWALD. 8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: William J. Thompson, Westfield, N. J., V. St. A., *Regenerieren von Kontaktstoffen, bes. Crackkatalysatoren*. Die Kontaktstoffe werden in dem Regeneriergas suspendiert, worauf die Suspension nacheinander durch mehrere Regenerationszonen mit absteigender Temp. geführt wird, wobei zwischen je 2 Regenerationszonen die Kontaktstoffe ausgeschieden u. vor dem Eintritt in die nächste Regenerationszone erneut in frischem Regeneriergas suspendiert werden. Das Verf. wird z. B. so durchgeführt, daß der gebrauchte Katalysator zunächst von den Crackprodd. befreit u. dann in dem Regeneriergas, wie Luft, gegebenenfalls vermischt mit anderen Gasen, suspendiert wird. Die Suspension (Temp. 700—860° F) gelangt in die 1. Regenerationszone (stehender Zylinder, in der der Katalysator in Schwebe auf z. B. 1000—1200° F erhitzt wird. Die aus der 1. Zone abziehende Katalysatoremulsion wird in einen Cyclonseparator geleitet, in dem der Katalysator von den Gasen abgetrennt wird. Der abgetrennte Katalysator wird in einem stehenden Rohr abgekühlt, erneut in frischem Regeneriergas suspendiert u. in die 2. Regenerationszone geleitet. Von da aus gelangt der Katalysator über einen Separator, Kühler u. Mischer in die 3. Zone. Das abgetrennte Regeneriergas wird nach entsprechender Ergänzung mit frischem Gas im Kreislauf geführt. — Zeichnung. (A. P. 2 434 602 vom 12/2. 1941, ausg. 13/1. 1948.)

R. RICHTER. 8197

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Louis S. Kassel, Riverside, Ill., V. St. A., *Regeneration von Katalysatoren*. Um bei katalyt. Crackverf. in Ggw. von SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren in Form eines fl. Bettes die Nachverbrennung der Katalysatoren während der Regeneration zu verhindern, wird der Katalysator zusammen mit kleinen Mengen, z. B. 0,0005—0,01 Gew.-% eines CO-oxydierenden Katalysators, wie Cu, Cr, Mn, Co u. Ni bzw. deren Oxyden, die auf den Crackkatalysator durch Mischfällung oder Imprägnieren aufgebracht werden, regeneriert. Das Hindurchleiten von O₂-enthaltenden Gasen von unten her durch den gebrauchten Katalysator zwecks Regenerierung wird so geregelt, daß im unteren Teil der Regeneration das Katalysatormaterial in dichter Form u. im oberen Teil in aufgelockerter Form vorhanden ist. Dabei findet die Verbrennung der C-haltigen Verunreinigungen im unteren Teil statt, während eine Nachverbrennung des Katalysators im oberen Teil durch die Ggw. des Oxydationskatalysators verhindert wird. Die geringfügigen Zusätze dieser Katalysatoren üben, wie an Hand einer tabellar. Gegenüberstellung von Verss. mit u. ohne CO-oxydierendem Katalysator bewiesen wird, keinerlei nachteilige Wrgk. bei unter gleichen Bedingungen durchgeführten Crackverss. aus. — Zeichnung. (A. P. 2 436 927 vom 29/11. 1943, ausg. 2/3. 1948.)

W. HAUSWALD. 8197

Standard Oil Co., übert. von: Donald G. Stevens, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen* zwecks Gewinnung eines wertvollen Motortreibstoffes, bes. aus Isobutan u. einem Buten in Ggw. von konz. H₂SO₄ als Alkylierungskatalysator bei 35—45° F, wobei in der Hauptmenge Trimethylpentane entstehen. Dabei wird ununterbrochen eine verhältnismäßig große Menge Isobutan in der Reaktionszone in eine Isobutan-Säure-Emulsion zurückgeleitet. (A. P. 2 453 765 vom 25/4. 1945, ausg. 16/11. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8201

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: Julius Blake Middleton, New York, N. Y., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Alkylieren von Isoparaffinkohlenwasserstoffen*

mit Olefinen in Ggw. eines fl. sauren Katalysators, wie H₂SO₄ oder HF. Das den Reaktionsraum verlassende Gemisch stellt eine Emulsion dar, welche zum Teil mit frischem Reaktionsgemisch vereinigt wird, während der andere Teil aufgearbeitet wird. Dabei wird in ununterbrochenem Verf. gearbeitet, indem ein Teil des Umsetzungsgemisches aus dem Reaktionsgefäß abgezogen u. eine entsprechende Menge frischen Umsetzungsgemisches zugeleitet wird. — Zeichnung. (A. PP. 2 452 017 u. 2 452 018 vom 10/12. 1941, ausg. 19/10. 1948.) M. F. MÜLLER. 8201

Skelly Oil Co., Tulsa, Okla., übert. von: **Kenneth C. Edson**, Los Angeles, Calif., und **Frank E. Fisher**, Pawhuska, Okla., V. St. A., *Katalysatoren für die Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus den Oxyden von Cr, Mo oder V auf einem Trägermaterial, z. B. akt. Al₂O₃, mit einem Zusatz von Ba-Superoxyd. — Akt. Al₂O₃ wird in feinpulveriger Form von 10–12 Maschengröße mit einer wss. Lsg. einer Cr-Verb. imprägniert u. nach dem Trocknen auf 250° erhitzt, um die Cr-Verb. in Cr₂O₃ überzuführen. Hierfür geeignete Cr-Verbb. sind CrO₃, Cr-Nitrat oder NH₄-Chromat. Das Cr-Oxyd enthaltende Material wird mit einer wss. Lsg. von Ba-Nitrit getränkt, so daß es nach der Zers. des Nitrils unter Zuleiten eines Luftstromes bei 550° ca. 8% BaO enthält. Danach wird das BaO durch Oxydation in BaO₂ übergeführt. — Im Falle der Verwendung von Molybdän- oder Vanadiumverbb. für die Katalysatorherst. werden die entsprechenden wasserlös. V- oder Mo-Salze einschl. der Vanadate u. Molybdate benutzt. (A. P. 2 436 558 vom 7/12. 1942, ausg. 24/2. 1948.) M. F. MÜLLER. 8201

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Richard S. Vose**, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Schmieröle* erhält man durch Alkylieren von KW-stoff-Fractionen vom Kp. oberhalb 400° F mit beträchtlichem Geh. an naphthenbas. Bestandteilen u. weniger als 10% Aromaten mit äquimol. Mengen aliph. Alkohole mit wenigstens 8 C-Atomen unter üblichen Alkylierungsbedingungen, vorzugsweise bei 60–90° F u. in Ggw. eines wasserabspaltenden Katalysators, wie HF oder H₂SO₄. Behandelt man z. B. 100 g eines naphthenbas. Gasöls, D. 0,8318, n_D²⁰ 1,4611, mit 5% Aromaten, 4% Olefinen, 37% Naphthenen, 54% Paraffinen, Mol.-Gew. 191, 14 Std. mit 134 g eines verzweigt-kettigen Heptadecanols, bestehend hauptsächlich aus 3,9-Diäthyl-6-rtidecanol, in Ggw. von 1,57 g wasserfreier HF bei 75° F unter Druck, der ausreicht, um HF fl. zu halten, läßt absitzen, neutralisiert nach Abziehen der öllösl. Anteile die KW-stoffschicht mit Na₂CO₃, wäscht u. trocknet sie, so erhält man ohne Anfall von Schlamm oder Teersubstanzen 191 g eines alkylierten Prod., D. 0,8188, n_D²⁰ 1,4552, Mol.-Gew. 360, mit 11% Naphthenen u. 88% verzweigt-kettigen Paraffinen. (A. P. 2 435 483 vom 19/2. 1944, ausg. 3/2. 1948.) STARGARD. 8221

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., V. St. A., *Schmiermittel für tiefe Temperaturen*. Man vermischt Ester zweibas. Säuren der allg. Formel COOR₁—R—COOR₂, in der R einen zweiwertigen aliph. KW-stoffrest u. R₁ u. R₂ vorzugsweise verzweigte KW-stoffreste, wie Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylreste, z. B. den sek. Butyl-, Benzyl-, Cyclohexanol- oder sek. Octylphenylrest, darstellen, mit einer Alkali- oder Erdalkaliseife u. einem Stabilisator, wie Zn- u. Al-Seife. — Man mischt z. B. 12% Li-Seife von hydrierter Fischsäure, 0,5% Al-Stearat, 0,5% Zn-Naphthenat u. 87% 2-Äthylhexylsebacat. An Stelle des letzteren kann man auch Di-sec.-butylsebacat, Diundecanylesebacat, Di-2-äthylhexylsuccinat oder Di-2-äthylhexylazelat verwendet werden. (Schwz. P. 251 396 vom 29/12. 1945, ausg. 16/10. 1948. A. Prior. 30/12. 1944.) DERSIN. 8223

Standard Oil Development Co., (Erfinder: **Alan Beerbower** und **Arnold J. Morway**), V. St. A., *Herstellung eines seifenhaltigen konsistenten Schmierfettes auf Mineralölbasis*. Dem Mineralöl wird eine seifenbildende höhermol. Fettsäure, z. B. 1–2% Ölsäure, zugesetzt u. durch Zusatz von LiOH·H₂O, Ba(OH)₂·8H₂O, Sr(OH)₂·8H₂O die entsprechende Metallseife gebildet. — Die Ölsäure kann ganz oder teilweise durch Naphthensäuren ersetzt werden. — Gemäß einem Beispiel enthält das Schmierfett 50% LiOH·H₂O, 49% Schmieröl u. 1% Ölsäure. (F. P. 930 016 vom 29/6. 1946, ausg. 14/1. 1948. A. Prior. 22/12. 1945.) M. F. MÜLLER. 8223

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: **Theodore G. Roehner**, Mount Vernon, und **George W. Murray**, Pleasantville, N. Y., V. St. A., *Schmierfett, besonders für Hochdruck- und Hochtemperaturzwecke*. Die Schmierfette enthalten ca. 8,5–48% Fettstoffe, 1,5 bis 7,5% Alkali, bes. NaOH, 1–15% mit W. dispergierbare Eiweißstoffe, z. B. 1,25% Gelatine. Die Eiweißstoffe werden den Fettstoffen vor oder während der Verseifung zugefügt. Sie geben einen Schutz gegen das „Bluten“. (A. P. 2 487 377 vom 17/4. 1943, ausg. 8/11. 1948.) JÜRGEN SCHMIDT. 8223

XXII. Leim. Klebstoffe.

H. O. V. Bergström, **G. B. Heijmer** und **K. G. Trobeck**, Stockholm, Schweden, *Härtbarer Leim aus Tallölsäure oder Tallölpech und aus wasserlöslichen härtbaren Kunstharzen*. Man vermischt Tallölsäure oder Tallölpech mit wasserlös., härtbaren Kunstharzen, wie

Harnstoff- oder Melaminharzen u. Tallölvorlaufölen, Tallölfettsäuren wasserlös. Cellulosederivate. Die Leime weisen ein sehr gutes Eindringungsvermögen auf u. können sowohl als W.-in-Öl- als auch als Öl-in-W.-Emulsionen verwendet werden. Z. B. werden 50 bis 300 (Teile) Tallölpech, 10—200 Öle aus Tallölvorlaufölen oder Tallölfettsäuren mit 10 bis 300 50—60%ig. Harnstoffharzlg. vermischt. (Schwed. P. 121 184 vom 15/11. 1943, ausg. 16/3. 1948.)
JÜRGEN SCHMIDT. 8389

Alfred Schmid, Berlin, *In der Kälte abbindende Kleb- oder Kittmasse* aus Phenolformaldehydharzen u. sauer reagierenden Härtemitteln aus organ. Derivv. der H₂SO₄, wobei eine OH-Gruppe der H₂SO₄ durch einen arom. Rest ersetzt ist, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Naphthalindsulfonsäure. Es werden dabei Lösungsmittel für Härtemittel u. Harz, die auch als Weichmacher für das Harz dienen, verwendet, z. B. Trikresylphosphat. (Schwz. P. 251 394 vom 30/6. 1944, ausg. 2/8. 1948. D. Prior. 7/9. 1942.)
REICHEL. 8389

Chemisches Laboratorium Schmuki, Olten, Schweiz, *Klebstoff* aus Kautschuk, einem Hartharz u. einem Lösungsmittel. Z. B. werden 160 g vulkanisierter Kautschuk u. 110 g gehärtetes Kolophonium durch Erwärmen auf 200° bis zur Dünnpflüssigkeit geschmolzen; nach Erkalten auf 40° wird mit Trichloräthylen auf 1 Liter aufgefüllt. (Schwz. P. 251 125 vom 9/7. 1946, ausg. 16/7. 1948.)
REICHEL. 8389

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verkleben von Werkstoffen, besonders Metallen*, mit Kunstharzen. Ein mindestens 2 Äthylenoxydgruppen aufweisendes Deriv. eines Phenols — auch mehrkerniger Phenole (I), in denen die Kerne durch C- oder S-Brücken verbunden sind — u. ein Härtungsmittel (II) werden geschmolzen u. zwischen den zu verklebenden Flächen der Heißhärtung unterworfen. — Beispiel für I eine 2 Äthylengruppen aufweisende Verb. des 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethans. Als II werden Anhydride oder Salze von mehrbas. Carbonsäuren verwendet, z. B. Phthalsäure, n. Cyanamid oder seine Polymerisationsprodukte. (Schwz. P. 251 647 vom 13/7. 1945, ausg. 1/9. 1948.)
REICHEL. 8389

XXIV. Photographie.

H. Baines und P. C. Burton, *Photographische Materialien und Prozesse*. Zusammenfassende Übersicht über den derzeitigen Entwicklungsstand der Photographie. Es werden folgende Themen behandelt: Theorie des latenten Bildes, Herst. von Emulsionen für die Aufnahme von Kernvorgängen, Ersatz der Emulsionsgelatine durch hydrophile Polymere, neue Emulsionierungsmethoden, Reifzusätze, Schleierverhütungsmittel, Stabilisatoren, Zusätze für Papieremulsionen (anti-bronzing agents), opt. Sensibilisierung, neue Sensibilisierungsfarbstoffe, Hypersensibilisierung, Farbstoffe, die kontrasterniedrigend wirken, Filmunterlage, Fortschritte auf dem Gebiet der Entwicklung, neue Materialien (Landverf., Reflexpapier, lichtempfindliches Glas), Farbenphotographie, photomechan. Prozesse, Diazoverfahren. — 175 Literaturangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 633—51. 1948.)
W. GÜNTHER. 8590

S. Scheidegger, *Photoelektrische Belichtungsmesser für die Mikrophotographie*. Zur Best. der richtigen Belichtungszeit bei histol. Aufnahmen wird der Gebrauch eines leicht zu bauenden an die Stelle des Okulars einzuführenden elektr. Belichtungsmessers beschrieben. Die Se-Zelle wird mit einem Zeigergalvanometer (10⁻⁶ A) verbunden u. einmal mittels eines Probestreifens geeicht. (Mikroskopie [Wien] 3. 86—91. 1948. Basel, Univ., Pathol.-Anatom. Inst.)
STEIL. 8660

Kodak-Pathé, übert. von: B. H. Carroll und R. E. Stauffer, Frankreich, *Verhinderung der Schleierbildung in photographischen Emulsionen durch Luftsäureoxydation*. Hydrochinon bzw. Cu-haltige Entwicklerlsgg. verursachen auf der Emulsionsschicht Schleierbildg., die durch Anwesenheit von Aldoxim der allg. Formel HO—R—CH=N—OH vermieden oder vermindert wird. R = ein arom. bivalenter Rest, der in o-Stellung zwei funktionelle Gruppen aufweist, z. B. Salicylaldoxim, Resorecydaldoxim, oder 3-Methoxysalicylaldoxim. Diese Stoffe können der Emulsionsschicht in Grenzen von 0,05—0,5 g je Liter zugemischt sein oder in einer bes., der lichtempfindlichen Emulsionsschicht benachbarten Schicht enthalten sein. — Man belichtet einen Ag-Halogen-Emulsionsfilm u. entwickelt während 4 Min. bei 24° in einem Cyclus von 10 Sek. in einem Entwickler, dann hält man 20 Sek. an der Luft u. dann in einem Entwickler folgender Zus.: krist. Borsäure 7,5 g, Wasserfreies Na₂SO₃ 30 g, Paraformaldehyd 7,5 g, Kaliummetabisulfit 2,6 g, Hydrochinon 22,5 g, KBr 1,6 g, W. zum Liter. Der Schleier der Kontrollemulsion hat eine Dichte von 1,4 bis 1,7. In gleicher Weise behandelt man eine Emulsion, die 0,25 g Salicylaldoxim pro Liter enthält. Die Dichte des hier entstandenen Schleiers beträgt nur 0,05. (F. P. 931 688 vom 30/7. 1946, ausg. 1/3. 1948. A. Prior. 30/7. 1945.)
WITTHOLZ. 8611