Postversandort Langensalza

Ausgabe Langensalza

Nr. 5/6
S. 265—360

1949. I.
9. Februar

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

I. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

Inhalt

Geschichte der Chemie 265

A. Allgemeine und physikalische Chemie 265
A$_1$ Aufbau der Materie 267
A$_2$ Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie 271
A$_3$ Thermodynamik. Thermochemie 273
A$_4$ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie . 273
B. Anorganische Chemie 276
C. Mineralogische und geologische Chemie 277
D. Organische Chemie 278
D$_1$ Allgemeine und theoretische organische Chemie 278
D$_2$ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe .. 282
Kohlenhydrate ..... —
Glucoside ..... —
Alkaloide ..... —
Terpen-Verbindungen 306
Natürliche Farbstoffe ..... —
Gallensäuren ..... —
Sterine 306
Hormone 307
Vitamine 307
Proteine ..... —
Andere Naturstoffe 308
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin 309
E$_1$ Allgemeine Biologie und Biochemie 309
E$_2$ Enzymologie. Gärung 310
E$_3$ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. 313
E$_4$ Pflanzenchemie und -physiologie ..... —
E$_5$ Tierchemie und -physiologie 316
E$_6$ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene 320
F. Pharmazie. Desinfektion 322
G. Analyse. Laboratorium 326
a) Elemente und anorganische Verbindungen . 327
b) Organische Verbindungen 330
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren .... —
d) Medizinische und toxikologische Analyse .. —

H. Angewandte Chemie 331
I. Allgemeine chemische Technologie 331
II. Feuerschutz. Rettungswesen ..... —
III. Elektrotechnik 332
IV. Wasser. Abwasser ..... —
V. Anorganische Industrie 332
VI. Silicatchemie. Baustoffe 334
VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung 336
VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung 337
IX. Organische Industrie 344
X. Färberei. Organische Farbstoffe ..... —
XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen 347
XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata 350
XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik . —
XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke ..... —
XV. Gärungsindustrie 351
XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel .. 352
XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw. .. 354
XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw. 355
XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle 358
XXI. Leder. Gerbstoffe ..... —
XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw. ..... —
XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate ..... —
XXIV. Photographie ..... —

Bibliographie: 265. 267. 270. 273. 276. 277. 278. 309. 310. 313. 315. 320. 322. 326. 331. 336. 337. 344. 350. 353. 358. 360.

Buchbesprechungen: 309.

Ein vollständiger oder gekürzter Abdruck der Referate ist ohne Genehmigung der Redaktion und des Verlages verboten!

Namenregister

Abbott Laboratories 326.
Abul-Fadl 311.
Addison 274.
Agranenko, N. P. [350].
Agranenko, S. A. [350].
Aktiebolaget Ferrosan 322.
Akulow 272.
Alderton 315.
Alimarin 329.
American Cyanamid Co. 346.
American Dairies Inc. 325.
American Optical Co. 335.
American Rolling Mill. Co. 342.
Andersag 302.
Anderson [320].
Anscheless [331].
Anson [309].
Arnold, R. T. 288.
Arnold, W. 268.
Auber 320.
Austern 270.
Austin 270.
Axelrod 311.
Axenowa 328.

Bachman 304.
Bachmann 334.
Baddar 291.
Bär 314. 322.
Bahner 345.
Bailey 294.
Banerjee 274.
Barit 269.
Barker 269.
Basford 275.
Bayles [267].
Beadle 354.
Beckel 353. 354.
Becker 271.
Behre 350.
Bekkedahl 350.
Below [360].
Belter 353. 354.
Benedict 280.
Benson, B. B. 269.
Benson, S. W. 273.
Bent 280.
Bergh 341.
Bernstorff 340.
Berthier 317.
Bertrand, D. 310.
Bertrand, J. 300.
Beste 282.
Bhattacharyya 273. 274.
Bhide 321.
Bielig 316.
Billard 356.
Binet 318.
Birkinshaw 308.
Blackburn 355.
Blackman 275.
Blank 314.
Blomquist 285. 286.
Böhnisch 347.
Bogdanow 292.
Bolomey 307.
Bolz 276.
Bonner 269.
Bouchard 314.
Bracken 308.
Brebion 319.
Brewer 314.
Brisson 292. 293.
Brjuchatow 271.
Brocard 334.
Brodski 265.
Broekkan 307.
Brown, A. F. 268.
Brown, B. 265.
Brown, B. R. 304.
Brown, E. G. 338.
Buchanan 319.
Buchheit 276.
Buchman 284.
Buchwald-Chudzik 316.
Budde 317.
Burakowa [331].
Burmisstrowa 292.
Burns 320.
Burton [353].

Cabot, G. L., Inc. 350.
Cadman 315.
Cahn 269.
Campbell 312.
Cantarel 290.
Carney 324.
Carruthers 310.
Carter 287.
Cascajares 316.
Cazin 267.
Celanese Corp. of America 344.
Chaikin 280.
Chaimowitsch 330.
Chapin 282.
Chaudron 265.
Cheymol 321.
Chiu 317.
Chlopin 328.
Chwala 355.
Circular of the National Bureau of Standards C 461. [309].
Closs 308.
Coleman 270.
Collins [273].
Colomb 347.
Comp. de produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue 345.
Cook, A. H. 296.
Cook, J. W. 306.
Cooper 331.
Coplans 323.
Cork 269.
Corning Glass Works 335.
Corteggiani 321.
Covington 359.
Cowen 304.
Cramer 317.
Croissant 314.
Cromwell 359.
Currie [322].

Dain 265.
Dancoff 268. 269.
Danegger 357.
Dankow 266.
Davison 269.
Dearnley 268.
Delaunay, A. 317.
Delaunay, M. 317.
Deonier 336.
Desalbres 337.
Dieu 310.
Dirr 351.
Djatschenko 332.
Dobozy 356.
Dougill 359.
Dow Chemical Co. 344. 349.
Dowdall 288.
Droshshina 271. 272.
Dulou 326.
Dupont 326.
Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 333. 342. 343. 344. 345. 351.

Eastman Kodak Co. 335.
Edsall [309].
Eggert [267].
Eidinoff 265.
Eisner 268.
El-Assal 291.
Ely 327.
Enders 351.
Entelis 334.
Ephrati 315.
Erdmann-Jesnitzer 341.
Ergunalp 338.
Erlenmeyer 301.
Ernst 352.
Esch 350.
Étienne 292. 293.
Evans jr., C. T. 339.
Evans, J. E. 269.

Faivre 265.
Fearing 280.
Feichtinger 359.
Felton 314.
Findlay [265].
Fischer, A. M. 352.
Fischer, G. [326].
Flagg [331].
Fleischmann 320.
Florida FrozenFruits, Inc. 353.
Flory 282.
Fluno 336.
Ford 338.
Fordyce 282.
Fox 318.
Francel 280.
Frankel 268.
Freidlander 269.
Freymann [270].
Frickhinger [337].
Fritz 326.
Frost 266.

Gand 279.
Gapon, J. N. 326.
Gapon, T. B. 326.
Gardner 358.
Gastambide 306.
Gaudin 338.
Gavaudan 319.
Geigy, I. R., A.-G. 357.
General Electric Co. 332. 346. 348.
General Mills, Inc. 354.
Gerber 339.
Ghosh 273. 274.
Giblin [331].
Gibson 318.
Gille 339.
Gillis [331].
Gindy 291.
Giral, F. 316.
Giral, J. 316.
Giral, M. L. 316.
Glacet 296.
Glebow 334.
Godberg 332.
Godel 332.
Goertzel 268.
Goldanski 275.
Gordon 311.
Gorter 310.
Goruschkina 277.
Goubeau [309].
Gratzl 359.
Gray 284.
Gregg 338.
Griewahn 354.
Grimmel 286.
Gros 312.
Groschew 269.
Guha 321.
Guillot 320.
Gurin 319.
György 316.

Hall 356.
Ham 282.
Hammik 304.
Harkins 275.
Harris 296.
Hartford National Bank & Trust Co. 335.
Hartmann 316.
Hauk 341.
Haurowitz [310].
Hazard 321.
Heilbron 296.
Heitzmann 314.
Hellman 277.
Herbst 351.
Herts Pharmaceuticals Ltd. 323.
Hey 287.
Heydenburg 268.
Hill 315.
Hirt 279.
Hoffmann-La Roche, Inc. 325.
Hogan 342.
Holley 285. 286.
Hopkins 310.
Horning, E. C. 289.
Horning, M. G. 289.
Howe 279.
Howton 284.
Huebler 358.
Hückel [277].
Hughes 269.
Hukki 338.
Hutchinson 274.

Imperial Chemical Industries Ltd. 323. 345.
Inglis 268.
International Nickel Co., Inc. 343.
Ismailow 267.
Ivanoff, D. 290.
Ivanoff, T. 290.
Iwanow-Emin 327.
Iyer 321

Janiche 340.
Jeffreys 352.
Jones, P. J. [360].
Jones, W. M. 268.
Jura 275.
Justi [273].

Kabatschnik 283.
Kalckar 313.
Karandaschewa 292.
Karpow [360].
Kayser [278].
Kerly 312.
Kern 281.
Kerr 312.
Khan 336.
King 311.
Kirby 309.
Kisselew [350].
Kleczkowski 312.
Klein 355.
Klenow 313.
Kling 355.
Klockmann [278].
Klose 315.
Kniss 320.
Koch 351.
Köhle 281.
Koenig 288.
Köppen, v. [358].
Kootz 339.
Koslowa 328.
Kraybull 354.
Kreke 310.
Kreschkow 330.
Kröger 322.
Kruger 269.
Kubitschek 269.
Kudrjaschow [520].
Kuhn 316.
Kuprijanowa 327.
Kusnetzow 328.

Lagally 281.
Langsdorf jr. 268.
Lebrun 317.
Lemmerz 359.
Le Peintre 277.
Lépine 314.
Levvy 312.
Lewina 328.
Lewis 319.
Lichtenberger 269.
Lindley 355.
Lineweaver 315.
Littell 352.
Little, A. D. 338.
Little, A. D., Inc. 333.
Ljuban [344].
Loeb 271.
Lohmann [320].
Lüers 351.
Lutz, A. H. 301.
Lutz, R. E. 294.
Lyot 327.
Lyssenko [310].

Mc Elvain 324.
Macheboeuf 312.
Mack 270.
McKenzie, A. E. E. [267].
Mackenzie, C. G. 319.
McQuaid 338.
Malich 269.
Maljuga 329.
Malm [313].
Maloney 310.
Malpress 317.

Mangouri 322.
Margoliss 278.
Mark [353].
Marquez 316.
Marquis 318
Martin, G. L., Co. 342.
Martina 355.
Massain [267].
Matetzki 356.
Mathieson Alkali Works, Inc. 333. 334.
Matthews 270.
Mauss 298.
Mearns [322].
Medem 316.
Meinert [322].
Mendelejew [265].
Merck [322].
Metropolis 268.
Meyrick 338.
Michailow 332.
Milad 322.
Milberger 290.
Miller 310.
Mills, A. L. [267].
Mills, G. T. 312.
Minck 313.
Minerals and Metals Corp. 342.
Mistarz 352.
Modest 293.
Monk 269.
Monsanto Chemical Corp. 346.
Montclair Research Corp. 345.
Morgan, E. J. 310.
Morgan, E. N. 308.
Morgan, J. F. 286.
Morris 287.
Mourgue 283.
Mousseron 307.
Muchina 330.
Mühle 322.
Müller, H. [344].
Müller, W. M. 341.

Nasarow 292.
National Drug Co. 323.
Needham 317.
Nieuwenburg, Van [331].
Nightingale 290.
Nobles 269.
Normant 282. 295.
Nottingham 336.
Nudenberg 270.

Olin Industries, Inc. 342.
Oparin [309].
Orthuber 267.
Osstroumow 327.
Osswald 341.
Otto, H. 265.
Otto, J. [277].
Oxley 268.

Pannetier 327.
Passynski [309].
Pearl 288.
Pendse 321.
Percy 340.
Permanente Cement Co. 336.
Perry jr., J. E. 268.
Perry, T. D. [358].
Peterburgski [337].
Petiau 267.
Pexton 359.
Pfeiffer, H. H. 309.
Pfeiffer, M. 308.
Philip 306.
Phillips 269.
Pittsburgh PlateGlass Co. 348. 349.
Plashek 300.
Plesch [320].
Pochon 314.
Podgoretzki 269.
Pokrowskaja [350].
Pokrowski 326.
Pollard 269.
Pool 270.
Popják 319.
Popkow 271.
Popzow 272.
Portnow 328.
Poussel 319.
Pratt jr. 352.
Prijs 301.
Proske 350.
Pruna 265.
Pusei 272.
Pusstowalow 277.
Putilowa [276].
Pylajew 330.

Quastel 311.
Quinn jr. 350.

Rache 337.
Rafalowitsch 328.
Rainey 334.
Raley 278.
Ramdohr [278].
Rank 279.
Rauch 357.
Ravald 359.
Redemann 280.
Reichelt 271.
Reilly 315.
Renard 321.
Richter 300.
Risser 269.
Roeder 318.
Rössing 322.
Roginski 266.
Roiter 265.
Rose, M. E. 268.
Rose, W. G. 308.
Rosenberg 265.
Ross 327.
Rossiskaja 283.
Rothe 314.
Roy 321.
Rudinger 334.
Rupassowa 337.
Rust 278.
Ruzicka 308.
Rybak 314.

Sachs 268.
Sakami 319.
Salzer 302.
Sandoz Ltd. 324.
Saul 340.
Saviano 321.
Schenck 321.
Schering Corp. 325.
Schmidt [336].
Schneider 359.
Schofield 319.
Schotten 314.
Schreffler 269.
Schubina 272.
Schumann 338.
Schur 271. 272.
Schurmowskaja 327.
Schutzenberger 319.
Sedlmayer 351.
Seeliger 341.
Seidel 308.
Senkus 283.
Seren 269. 270.
Seubold 278.
Shaw 296.
Shea 338.
Sheleskow 274.
Shell Development Co. 343. 346. 349. 358.
Sheppard 279.
Shipley 316.
Short 338.
Siebel 340.
Signer 357.
Slawjanski 265.
Smarzewska 321.
Smillie 331.
Smith 353. 354.
Snow 338.
Soc. Chimique de la Grande Paroisse (Azote et Produits Chimiques) 360.
Society for Experimental Biology [320].
Sollner 274.
Sommerlatte 338.
Sossimowitsch 330.
Spatz 269.
Speakman 355.
Speck 353.
Spencer, R. C. 270.
Spencer, R. D. 285.
Ssenderichina 330.
Ssissojan 332.
Standard Oil Co. 360.
Standard Oil Development Co. 331. 360.
Stateler 353.
Stewart [353].
Stielger 351.
Stitt [315].
Stock 347.
Stuart 359.
Sun Chemical Corp. 323. 353.
Suntzeff 310.
Suter 314.
Szasz 279.
Szmuszkovicz 293.

Tananajew 328.
Taubert 354.
Tchan 314.
Thau 358.
Therapeutic Research Corp. of Great Britain Ltd. 324.
Thibon 277.
Thiele 274.
Timmler 302.
Tjurenkow [344].
Tobin Packing Co., Inc. 353.
Tobler 355.
Todess 278.
Tomisek 290.
Trommsdorff 281.
Tschirkow 275.
Tulasne 313.
Turin 358.
Turkel 269.
Tyler [267].

Udy 333.
United Gas Improvement Co. 347. 348.
United States of America, Secretary of Agriculture 357.
United States Rubber Co. 337. 346. 349. 350.

Valensi 332.
Vaughan 278.
Vavon 306.
Vigneaud, du 319.
Vilkas 326.
Voce 341.
Vogel 340.
Vogelsang 313.
Vogler 288.
Vogt 309.
Voss, de 353.
Vought 270.

Wachs 336.
Währer 340.
Wainstein 270.
Wall 273. 282.
Walland [358].
Wardner 359.
Weaver 269.
Weber [322].
Werner 284.
Werzner 268.
Westinghouse Electric Corp. 332. 342.
Weygand [309].
White 340.
Wiberg 276.
Wilborg 330.
Wilder 354.
Willenberg 326.
Williams, I. B., Co. 354. 355.
Wilmington Chemical Corp. 348.
Wilson [270].
Winternitz 307.
Wosdwishenski 339. 340.
Wyss 339.

Ziemba 352.
Zimmerberg 319.
Zimmergakl 330.
Zimmermann 350.

Chemisches Zentralblatt

Der Anschluß an das 1. Quartal 1945 wird hergestellt durch die als Sonderbände erscheinenden

Ergänzungsbände und Register

Es sind bisher erschienen:

Vierteljahresbände 1945/2. Quartal, 3. Quartal und 4. Quartal, sowie Formelregister 1943, Sachregister 1943 und Autorenregister 1944/II

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

Höchsten Anforderungen
an Reinheit und Zuverlässigkeit entsprechen unsere

Laborchemikalien
Analysenpräparate
Reagenzien

E. Merck

CHEMISCHE FABRIK · DARMSTADT

FORSCHUNGEN UND FORTSCHRITTE

Nachrichtenblatt der deutschen Wissenschaft und Technik

Begründet von KARL KERKHOFF

Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Akademien der Wissenschaften

25. Jahrgang

Erscheint einmal im Monat in Doppelheften
Bezugspreis DM 3.— vierteljährlich (zuzügl. Porto)
(Bestell- und Verlagsnummer: 1001)

Die Zeitschrift hat sich ganz in den Dienst einer fortschrittlichen Wissenschaft gestellt und veröffentlicht als zuverlässiges Nachrichtenblatt die wichtigsten Ergebnisse deutscher Forschungsarbeit. Sie wendet sich an die Gelehrtenwelt und an den großen Kreis derer, die geistig besonders interessiert sind

Bestellungen an den Buchhandel oder direkt an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr Nr. 5/6 9. Februar

Geschichte der Chemie.

M. A. Rosenberg, *Lew Wladimirowitsch Pissarshewski.* Gedenkworte aus Anlaß des 10. Todestages des 1874 in Kischinew geborenen u. 1938 verstorbenen sowjet. Akademiemitgliedes PISSARSHEWSKI, des bekannten Lehrers für allg. u. physikal. Chemie des Berginstituts in Jekaterinoslaw. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 501—05. Juli/Aug. 1948. Dnjepropetrowsk.) 146.1

A. I. Brodski, *Die Arbeiten von L. W. Pissarshewski über Peroxyde und zur Elektrochemie nichtwässeriger Lösungsmittel.* (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 506—08. Juli/Aug. 1948. Kiew.) 146.1

B. Ja. Dain, *L. W. Pissarshewski — ein Pionier der Elektronenchemie.* (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 508—12. Juli/Aug. 1948. Kiew.) 146.1

W. A. Roiter, *Die Ideen von L. W. Pissarshewski auf dem Gebiet der Katalyse.* (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 512—15. Juli/Aug. 1948. Kiew.) 146.1

Helmut Otto, *Über die um 2000 v. Chr. in Europa benutzten Kupferlegierungen.* Es wird über die Verff. berichtet, durch welche die Herkunft der Legierungen ermittelt werden kann. Neuerdings werden hierbei in erster Linie die Gehh. an Begleitelementen festgestellt, weil diese einen eindeutigen Schluß auf die Erze zulassen, aus denen die betreffenden Legierungen erschmolzen wurden. Die Unterss. zeigen, daß man zu Beginn des Metallzeitalters in Europa eine Vielzahl von Cu-Legierungen benutzte, die erst später durch reine Cu-Sn-Bronzen verdrängt wurden. (Forsch. u. Fortschr. 24. 152—55. Juli 1948. Bitterfeld.) 271.2

Bruce Brown, *Einige alte Naturfarbstoffe und ihre Quellen.* Behandelt wird das Vork. der *Orseille* u. anderer Farbflechten, deren Gewinnung u. Verwendung im vorklass. u. klass. Altertum u. das Vordringen dieser Färbemeth. nach den westlichen, nordwestlichen und nördlichen Ländern Europas, bes. nach Flandern, Deutschland u. England. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 6. 97. Juni 1948.) 104.2

Alexander Findlay, A Hundred Years of Chemistry. 2nd ed. London: Gerald Duckworth and Co., Ltd. 1948. (318 S.) 21 s.

D. I. Mendelejew, Abhandlungen. Bd. VIII. L.-M. Ausgabe der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (664 S.) 40 Rbl. [In russ. Sprache].

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Maxwell Leigh Eidinoff, *Die obere Grenze des Tritiumgehaltes von gewöhnlichem Wasser.* (Vgl. C. 1948. I. 1070.) Aus Messungen an 95%ig. Deuterium im GEIGER-MÜLLER-Zählrohr wird geschlossen, daß der Tritiumgeh. von gewöhnlichem W. geringer als 10^{-17} ist. (J. chem. Physics 15. 416. Juni 1947. Flushing, N. Y., Queen's Coll.) 205.13

W. T. Slawjanski, *Über die Polymorphie der Flüssigkeiten.* Vf. sucht neue Beweise für das Vork. polymorpher Umwandlungen in Fll. zu erbringen. Aus den Kurven der Viscositätsänderungen von *Salol, W., KNO_3, $PbCl_2$* u. *$BaCl_2$* in fl. Zustand mit der Temp. werden Schlüsse auf die in den Fll. stattfindenden Modifikationsänderungen gezogen. Hierbei werden die Vergleichswerte der Φ-Skala zugrundegelegt, bei Salol mit Thymol u. mit Propylalkohol, bei W. mit Aceton u. mit A., bei den geschmolzenen Salzen mit $LiNO_3$. Modifikationsumwandlungen liegen nach den auf den F. extrapolierten Knickpunkten der Kurven vor bei: Salol 38,8°, W. 53°, KNO_3 252°, $PbCl_2$ 410°, $BaCl_2$ 923°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1077—79. 21/11. 1947. Leningrad, Staatl. opt. Inst., Labor. für physikal.-chem. Gleichgewichte.) 185.18

Matei Pruna, René Faivre und **Georges Chaudron,** *Kinetische Untersuchung über die Umwandlung von Aragonit in Calcit durch isotherme dilatometrische Messungen.* An Preßlingen aus mikrokrystallinem *Aragonit* wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit bei Tempp. von 350—400° verfolgt. Nach einer Vorperiode (Vp.) ohne Ausdehnung ver-

läuft die Rk. mit einem Geschwindigkeitsmaximum. Zusatz von *Calcit* verkürzt die Vp. u. steigert die Reaktionsgeschwindigkeit, ebenso das isomorphe Natriumnitrat. Abschrecken während der Vp. verlangsamt die Keimbldg., kurzes Abkühlen während der Umwandlung selbst hat keinen Einfl. auf die Geschwindigkeit. Vff. schließen, daß die Keimbldg. nur während der Vp. stattfindet. In kohlensäurereicher Atmosphäre wird die Vp. verkürzt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 390—91. 9/8. 1948.) 395.28

P. D. Dankow und **A. W. Frost**, *Über die Arbeiten auf dem Gebiet der Theorie der Aktivität von Katalysatoren von Ss. S. Roginski.* Kritik an den Arbeiten von Roginski (C. 1942. I. 2495; 1943. I. 1962) über die Theorie der *Katalysator*aktivität. Vff. werfen Roginski vor, die Rolle der Modellvorstellungen zu unterschätzen u. eine Reihe unrichtiger Behauptungen aufgestellt zu haben, wie 1. die unbegründete Deutung des Maximums der Abhängigkeit der katalyt. Aktivität von der Dispersität u. dem Geh. an Zusätzen; 2. die mechan. Unterteilung der akt. Stellen des Katalysators in „physikal." u. „chem." ohne Berücksichtigung ihres komplexen Wesens u. 3. die unbegründete Überschätzung der Rolle von chem. Eigg. des Katalysators gegenüber den physikalischen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 341—46. Mai/Juni.) 288.31

P. D. Dankow und **A. W. Frost**, *Über die Arbeiten auf dem Gebiet der Theorie der Herstellung von Katalysatoren von Ss. S. Roginski.* (Vgl. vorst. Ref.) Krit. Stellungnahme zu den Arbeiten von Roginski (C. 1942. I. 2495), wobei neben anderen hauptsächlich über die referierte Arbeit diskutiert wird. Das von Roginski aufgestellte u. als Theorie bezeichnete Schema zur Herst. von Katalysatoren wird als unrichtig abgelehnt. Als Grundfehler wird die einseitige Betrachtung der Beziehung zwischen den vielseitigen Eigg. des Katalysators u. der Höhe des Überschusses an freier Energie angesehen; auch die Natur u. die spezif. Beziehung des Katalysators zum katalysierenden Reaktionssyst. werden von Roginski zu wenig beachtet. Weiterhin wird die ungenügende Berücksichtigung der Modellvorstellungen in der Theorie der Katalyse u. die oberflächliche Anwendung thermodynam. Methoden bei der Lösung von kinet. Fragen hervorgehoben. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 346—51. Mai/Juni.) 288.31

Ss. S. Roginski, *Über die aktive Oberfläche und die Theorie der Herstellung von Katalysatoren.* Diskussion u. Zurückweisung der von Dankow u. Frost (vgl. vorst. Reff.) geübten Kritik an den Arbeiten des Vf. über die Theorie der Aktivität u. der Herst. von Katalysatoren. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 351—60. Mai/Juni.) 288.31

Ss. S. Roginski, *Vergiftung der Katalysatoren durch Blockierung.* Vf. lehnt die üblichen Methoden der Beurteilung der Aktivität von Katalysatoren, wie z. B. durch die Ausbeute an Reaktionsprodd. oder die Größe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ab, weil diese Größen keinen Vgl. von verschied. Katalysatoren zulassen. Zur Beurteilung der Vergiftung werden solche Änderungen der kinet. Charakteristiken von Katalysatoren untersucht, die auf die Veränderung der anfänglichen oder vorhandenen Verteilung von Bezirken nach der Aktivierungsenergie oder Adsorptionswärme zurückgeführt werden können. Da der Mechanismus u. der Wirkungscharakter der Vergiftungserscheinung bei der Katalyse u. der spezif. Adsorption sehr ähnlich sind, werden diese beiden Gruppen nebeneinander behandelt. Die Vergiftungen des Katalysators durch Blockierung der Oberfläche können in 3 charakterist. Gruppen zusammengezogen werden: 1. mkr. Blockierung einzelner Flächenbezirke ohne Veränderung der Eigg. der nichtblockierten Oberfläche u. des Zutritts zur Oberfläche; 2. makroskop. Blockierung, verursacht durch erschwerten Zugang zur akt. Oberfläche als Folge des Auftretens eines Filmes von blockierender Substanz; 3. Ausschalten ganzer Zonen der Oberfläche durch Kondensation des Giftes in den Poren u. Capillaren. Sogar bei gleichartiger Oberfläche des Katalysators bestehen zwischen den 3 Typen der Blockierung wesentliche quantitative Unterschiede; bei ungleichartiger Oberfläche treten die Unterschiede noch mehr hervor. Der Fall 1 wird für gleichartige u. ungleichartige Oberflächen vom Standpunkt der statist. Theorie behandelt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 655—67. Juni 1948. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.31

Ss. S. Roginski, *Blockierung von Katalysatoren bei übereinstimmender Verteilung des Katalysatorgiftes.* Es werden hauptsächlich der Typ der Vergiftung des Katalysators durch Blockierung der Oberflächenbezirke entsprechend der katalyt. Aktivität dieser Bezirke besprochen (übereinstimmende Verteilung) u. die allg. Besonderheiten der Ver-

giftung bei korrelativer Blockierung behandelt, bes. werden Gleichungen für Isothermen u. Isobaren abgeleitet für den Fall der Vergiftung, die an den aktivsten Oberflächenbezirken beginnt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 669—82. Juni 1948. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.31

Ernest E. Bayles and Arthur L. Mills, Basic Chemistry for High Schools. New York: Macmillan Co. 1947. (XII+720 S.) $ 3,—.

John Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 7. verb. Aufl. Leipzig: Hirzel 1948. (XII+743 S. m. 176 Abb. u. 2 gef. Bl.) gr. 8°. DM 30,—.

A. E. E. McKenzie, General Physics. Cambridge: Univ. Press. 1948. (VIII+499 S.) 8 s. 6 d.

R. Massain, Physique et physiciens. 2me éd. Paris: Magnard. (309 S.) 280 fr.

F. Tyler, A laboratory manual of physics for higher certificate, scholarship and intermediate science students. London: E. Arnold & Co. (208 S. m. Abb.)

A_1. Aufbau der Materie.

Ss. W. Ismailow, *Über das Massenspektrum der Mesonen.* Vf. geht aus von der Annahme, daß das Massenspektr. der *Mesonen* auf die Existenz innerer angeregter Zustände einer oder einer begrenzten Anzahl skalarer, pseudoskalarer u. vektorieller Arten von Mesonen zurückzuführen ist, deren Anregungsenergie mit der Ruheenergie eines Teilchens vergleichbar ist. Aus dieser Vorstellung leitet Vf. die Wellengleichung eines skalaren oder pseudoskalaren Mesons ab u. begründet den experimentellen Befund, daß die Lebensdauer der kosm. Mesonen im Verhältnis zum spontanen Zerfall vollkommen bestimmt ist; aus der Gleichung für die Lebensdauer skalarer u. pseudoskalarer Mesonen geht hervor, daß die Lebensdauer von der M. des Mesons abhängt u. zugleich mit dem Massenspektr. auch ein Spektr. der Zerfallszeiten auftreten muß. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1019—22. 21/11. 1947. Leningrad, Pädagog. Herzen-Inst.) 185.78

Gérard Petiau, *Über die Näherung der geometrischen Optik in der Wellenmechanik der Elementarteilchen.* Die Existenz einer Näherung der geometr. Optik in der Diracschen Wellenmechanik wurde von Pauli unter Benutzung der Meth. von Wentzel-Kramers-Brillouin bewiesen. Diese Resultate sind von Kwal (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 61) auf den Fall des vektoriellen Mesons, das durch die Procaschen Gleichungen dargestellt wird, ausgedehnt worden. Vf. zeigt, ausgehend von den Matrizengleichungen des Mesons, daß die gleichen Resultate auch für Teilchen mit maximalem Gesamtspin $nh/4\pi$ (n = positive ganze Zahl) Gültigkeit besitzen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 224—26. 19/1. 1948.) 194.78

Michel Cazin, *Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung, Unbestimmtheitskonstante und Eigenenergie des Elektrons.* Bei einer Berücksichtigung des Prinzips der respektiven Koordinatensysteme von Paulette Destouches-Fevrier (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 635) in der Theorie der Wechselwrkg. zwischen Materie u. Strahlung werden die Übergangsmatrizen H'_{ik} modifiziert u. die Divergenzen vermieden. Es ergeben sich Ausdrücke für das Potential, die zu endlichen Energien führen, u. für die Coulombsche Wechselwrkg., die für $\sigma = 0$ die Formel von de Broglie (Une nouvelle théorie de la lumière, II, 1942, S. 124) ergeben. Weiter erhält man die Elemente der Wechselwirkungsmatrix, die der klass. Laplaceschen Wrkg. entspricht, wenn man die durch transversale elektromagnet. Wellen vermittelte Wechselwrkg. in Rechnung stellt. Die Resultate sind anwendbar auf den Fall des Energieaustausches zwischen einem einzelnen Elektron u. dem elektromagnet. Feld. Die Schwierigkeiten der unendlichen Selbstenergie des Elektrons fallen dabei fort. Die M. des Elektrons wird als rein elektromagnet. angenommen. Dabei ergibt sich die Konstante σ zu 11.10^{-14} cm in guter Übereinstimmung mit dem Wert $\sigma = 9{,}6 \cdot 10^{-14}$ cm, den Eddington aus kosmolog. Betrachtungen gewonnen hat. In beiden Fällen erhält man die Unsicherheitskonstante. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 641—43. 23/2. 1948.) 194.78

R. Orthuber, *Über die Anwendung des Elektronenspiegels zum Abbilden der Potentialverteilung auf metallischen und Halbleiteroberflächen.* Eine ebene oder gekrümmte Metalloberfläche im Verlauf eines elektronenopt. Strahlenganges, die sich auf negativem Potential gegenüber dem Strahl befindet, vermag als Elektronenspiegel zu wirken u. erlaubt auf einem Leuchtschirm ein Bild ihrer Oberfläche wiederzugeben. Dabei werden selbst feinste Drehrillen u. Kratzer abgebildet, außerdem aber etwaige Potentialunterschiede der Oberfläche, wie sie z. B. durch Lichtbilder auf lichtelektr. Rasterschirmen hervorgerufen werden. Stellen mit gegenüber der Umgebung positivem Potential erscheinen im Elektronenbild hell u. umgekehrt. Die Belegung einer Ni-Platte mit aufgedampftem Ba liefert je nach der Lage der Ni-Krystalle örtlich unterschiedliche Kontaktpotentiale,

deren Abb. gelingt. Lichtbilder, die auf halbleitende Oberflächen projiziert werden, erscheinen im Bild eines reflektierten Elektronenstrahles als positive Bilder, wenn die Elektronen die Oberfläche nicht erreichen; negativ, wenn sie dieselbe berühren. Der Vorgang wird im einzelnen diskutiert u. erklärt. Mit Spiegelelektroden, die mit Schwermetallsulfiden bedampft waren, war es möglich, rote Lichtbilder mit einer langwelligen Grenze bei 1,8 μ sichtbar zu machen. (Z. angew. Physik 1. 79—89. März 1948. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. der AEG.) 251.81

W. N. Werzner, *Einfache Methode der Kontraststeigerung in der Elektronenmikroskopie.* Statt auf dem zu untersuchenden Objekt durch Vakuumverdampfung eine dünne Metallschicht zur Erhöhung der Kontrastwrkg. aufzutragen, verwendet Vf. zum gleichen Zweck leicht verdampfende Salze wie NaCl oder MgF_2. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1031—33. 21/11. 1947. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) 185.81

A. F. Brown und **W. M. Jones**, *Eine indirekte Abziehhaut-Technik mit Methylmethacrylat und SiO_2 für die Elektronenmikroskopie.* Für die von Heidenreich u. Peck (J. appl. Physics 14. [1943.] 23) beschriebene Meth. des indirekten Oberflächenabzuges mittels Quarzschicht wird ein Verf. vorgeschlagen u. erprobt, bei dem das Hilfsobjekt mittels Methylmethacrylat hergestellt wird. Die im einzelnen beschriebene Technik hat den Vorteil, daß das ursprüngliche Objekt nicht über Raumtemp. erhitzt zu werden braucht, so daß sie sich bes. für biolog. Objekte eignet. (Nature [London] 159. 635—36. 10/5. 1947. Cambridge, Cavendish Labor. u. X-Ray-Group A. E. R. E. Harwell). 317.81

I. H. Dearnley, C. L. Oxley und **J. E. Perry jr.**, *Proton–Proton-Streuung.* Kurzbericht: 7 MeV-Protonen werden an Wasserstoffgas gestreut, die Winkelverteilung von 9—45° u. der gesamte Wirkungsquerschnitt bestimmt. (Physic. Rev. [2] 72. 169. 15/7. 1947. Rochester, Univ.) 214.82

A. S. Langsdorf jr. und **W. Arnold**, *Ein einfacher Nachweis der Resonanzstreuung.* Kurzbericht: Für einen Cd-gefilterten Neutronenstrahl wird gezeigt, daß Resonanzstreuung an u. Absorptionsresonanzen in In, Ag, Au zusammenfallen. (Physic. Rev. [2] 72. 167—68. 15/7. 1947. Argonne National Labor.) 214.82

N. Metropolis und **S. Frankel**, *Rechnungen am Tropfenmodell des Kernzerfalls.* Die von der Behandlung des Kerns als Flüssigkeitstropfen ausgehende Theorie des Kernzerfalls von Bohr u. Wheeler (C. 1940. I. 3886) ist mit Hilfe des „electronic calculator ENIAC" näher untersucht worden. Dabei wurde die klass. Deformationsenergie für viele, darunter auch ziemlich stark von der Kugelform abweichende Gestalten bestimmt. Übereinstimmung mit beobachteten Zerfallsschwellenwerten u. beobachteten Wahrscheinlichkeiten für spontanen Zerfall wurden erzielt. Es fand sich keine Erklärung für die Bevorzugung asymm. Zerfalls. (Physic. Rev. [2] 72. 186. 15/7. 1947. Chicago, Univ.) 214.83

E. Eisner und **R. G. Sachs**, *Zur Winkelverteilung bei Kernreaktionen.* Es wird ein Beweis gegeben für das physikal. plausible Theorem, daß in einer Kernrk. zwischen einem unpolarisierten Strahl von gegebenem Bahnimpulsmoment u. einem unpolarisierten Auffänger die Winkelverteilung der austretenden Intensität nicht komplizierter sein kann als die der einfallenden Intensität. (Physic. Rev. [2] 72. 680—81. 15/10. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 194.83

N. P. Heydenburg und **D. R. Inglis**, *Winkelverteilung beider Protonenreichweiten für ^{16}O (d, p) ^{17}O.* Kurzbericht: Die Rk. ^{16}O (d, p) ^{17}O wurde mit Deutonen von 0,65—1,15 MeV durchgeführt u. die Winkelverteilung der beiden Protonengruppen untersucht. Die Protonen von 8 cm Reichweite werden bevorzugt vorwärts, die Protonen von 4 cm Reichweite bevorzugt rückwärts ausgesandt. (Physic. Rev. [2] 72. 186. 15/7. 1947. Washington, Carnegie Inst. u. Johns Hopkins Univ.) 214.83

S. M. Dancoff, *Zerfall von Deutonen großer Geschwindigkeit.* Kurzbericht: Für die 200 MeV-Deutonen des Berkeley-Cyclotrons ist die Möglichkeit ihres Zerfalls beim Auftreffen auf Kerne zu diskutieren (vgl. Oppenheimer, C. 1935. II. 3199). Der Wirkungsquerschnitt für den Zerfall durch die weitreichenden elektr. Felder der Kerne erweist sich als $2 \cdot 10^{-29}$ Z^2qcm (Z = Ladung des bombardierten Kerns). Für den Zerfall durch direktes Auftreffen auf Kerne findet man $\frac{1}{2}\pi a\,\varrho$ (a = Radius des Kerns, ϱ = mittlerer Neutron–Proton-Abstand im Deuton). (Physic. Rev. [2] 72. 163. 15/7. 1947. Univ. of Illinois.) 214.83

M. E. Rose und **G. Goertzel**, *Zerschlagung des Deutons durch Quanten hoher Energie.* Kurzbericht über eine theoret. Arbeit: Der Wirkungsquerschnitt für die Zerschlagung von Deutonen durch Lichtquanten hoher Energie ist $3{,}7 \cdot 10^{-29}$ qcm bei 50 MeV;

Abnahme mit der 4. Potenz der Energie bis 150 MeV, dann viel langsamere Abnahme. Vorwärtsstoß des Protons ist auch in dem Bezugssyt., in dem der Gesamtimpuls = 0 ist, stark bevorzugt. (Physic. Rev. [2] 72. 162. 15/7. 1947. Clinton Laborr.) 214.83

W. D. B. Spatz, D. J. Hughes und **A. Cahn**, *Erzeugung von Photoneutronen in D_2O und Be durch die γ-Strahlung der beim Zerfall schwerer Kerne entstehenden Teilkerne.* Kurzbericht über die Erzeugung von Photoneutronen mit Hilfe der γ-Strahlung, die die Spaltprodd. des ^{235}U abgeben. (Physic. Rev. [2] 72. 163. 15/7. 1947. Argonne National Labor.) 214.83

T. W. Bonner, J. E. Evans, C. W. Malich und **J. R. Risser**, *Der Zerfall des ^8Li.* Kurzbericht über den Zerfall von ^8Li, beobachtet in einer mit He gefüllten Kammer. Es entstehen jeweils zwei α-Teilchen fast gleicher Energie (1,65 MeV mit Halbwertsbreite 0,9 MeV), einem angeregten Zustand des ^8Be von 3,3 MeV (Halbwertsbreite 1,8 MeV) entsprechend. (Physic. Rev. [2] 72. 163. 15/7. 1947. Rice Inst.) 214.85

H. V. Lichtenberger, R. G. Nobles, G. D. Monk, H. Kubitschek und **S. M. Dancoff**, *Neutronenabsorption in Bor und Resonanzanregung.* Schnelle Neutronen mit einem $\frac{dE}{E}$-Spektr. fallen auf ^{23}Na, ^{27}Al, ^{37}Cl, ^{51}V, ^{55}Mn, ^{65}Cu, ^{93}Nb. Die Anregung dieser Kerne wird gemessen. Die Neutronen werden dann durch verschied. dicke Schichten von an ^{10}B angereicherten B-Absorbern gefiltert u. die Änderung der Anregung mit der Absorberdicke wird bestimmt. Der Anregungswirkungsquerschnitt ließ sich in jedem Fall in einen $\frac{1}{v}$-Anteil u. den Anteil mindestens einer diskreten Energiegruppe (Resonanzstelle) aufteilen. Die Resonanzenergie ist in eV 1710 (Na), 9100 (Al), 1800 (Cl), 3370 (V), 261 (Mn) u. 570 (Cu). (Physic. Rev. [2] 72. 164. 15/7. 1947. Argonne National Labor.) 214.85

J. A. Phillips und **P. Gerald Kruger**, *Die Energie der γ-Strahlen der Reaktion $F(p, \alpha)O$.* Kurzbericht: CaF_2 wird mit 5 MeV-Protonen bestrahlt. In einer luftgefüllten Kammer findet man unter 2160 Bahnaufnahmen 175 Elektron–Positron-Paare. 40 von ihnen waren ausmeßbar u. ergaben, daß in der Rk. $F(p, \alpha)O$ zwei starke γ-Linien von 6,18 u. 6,71 MeV u. vermutlich drei schwächere Linien von 7,22, 5,83 u. 5,44 MeV emittiert werden. (Physic. Rev. [2] 72. 164. 15/7. 1947. Univ. of Illinois.) 214.85

Leo Seren, Herbert N. Freidlander und **Solomon Turkel**, *Neues durch langsame Neutronenstrahlen erzeugtes radioaktives Tantalisotop.* Kurzbericht: Einw. therm. Neutronen auf Ta gibt radioakt. Ta-Isotop von 16,2 ± 0,5 Min. Halbwertszeit. (Physic. Rev. [2] 72. 163. 15/7. 1947. Chicago, Univ.) 214.85

P. W. Davison und **E. C. Pollard**, *Beschießung gasförmiger Substanzen mit Hilfe eines Cyclotrons.* Kurzbericht über eine für die Unters. von (d, p)- u. (α, p)-Rkk. gasförmiger Substanzen bestimmte Kammer. Mit ihr finden Vff. zwei Anregungszustände des ^{17}O mit 1,44 u. 2,77 MeV Anregungsenergie. (Physic. Rev. [2] 72. 162. 15/7. 1947. Yale Univ.) 214.85

Bruce B. Benson, *Über Zähler zur Koinzidenzmessung von Protonen- und γ-Strahlung.* Kurzbericht über die Entw. einer Technik zur Beobachtung von (p, γ)-Koinzidenzen mit Proportionalzählern, bestimmt für die Unters. von (d, p)- u. (α, p)-Reaktionen. (Physic. Rev. [2] 72. 162. 15/7. 1947. Yale Univ.) 214.85

Edgar C. Barker, *Die mittlere pro β-Teilchen emittierte γ-Energie für mehrere radioaktive Isotope.* Kurzbericht: Die mittlere γ-Energie ist pro β-Teilchen bei ^{24}Na 4,17, bei ^{198}Au 0,366, bei ^{72}Ga 2,6 MeV. (Physic. Rev. [2] 72. 167. 15/7. 1947. Clinton Laborr.) 214.90

J. M. Cork, R. G. Schreffler und **A. Weaver**, *Umgewandelte Kern-γ-Strahlung schwerer radioaktiver Isotope.* Kurzbericht über umgewandelte γ-Strahlung (internal conversion, K-Einfang) schwerer radioakt. Isotope (Ta, Hf, Au, Ir; — Tl zeigt keine umgewandelte γ-Strahlung). (Physic. Rev. [2] 72. 186. 15/7. 1947. Michigan, Univ.) 214.90

I. Barit, L. Groschew und **M. Podgoretzki**, *Ein mögliches Verfahren zur Untersuchung der selektiven Absorption von γ-Strahlen durch Atomkerne.* Die selektive Absorption von γ-Strahlen durch Atomkerne kann durch die in der Neutronenphysik angewandte Meth. der „Selbstindication" nachgewiesen werden. Als Indicator für die γ-Strahlung mit kontinuierlichem Spektr. dient ein Stoff mit metastabilem Niveau wie Au. Die Möglichkeit des Nachw. der Resonanzabsorption hängt vom Verhältnis zwischen deren Wirkungsquerschnitt u. dem aller Nichtresonanzprozesse ab. Für ^{115}In ergeben sich beide von der Größenordnung 10^{-23} qcm. Wenn I_1—I_2 die durch die Resonanzabsorption bedingte Aktivität des Indicators ist, I_1 die Aktivität ohne Absorbens, dann wird die

Linienbreite Γ_2' für den Resonanzübergang durch $(I_1—I_2)/I_1$ bestimmt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1011—12. 21/11. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.90

David E. Matthews und **M. L. Pool**, *Röntgenstrahlen aus radioaktivem Ce, Pd und Ca.* Kurzbericht: La + d gibt 140d-Ce, ^{139}Ce zugeschrieben auf Grund von K_α-Linienaufnahmen, die mit denen von La übereinstimmen. Rh + d oder p gibt 17d-Pd mit Röntgenstrahlenemission, ^{103}Pd zugeschrieben. Bei K + d oder p, Ca + d oder n ergab sich keine dem ^{41}Ca zuschreibbare Aktivität. ^{45}Ca hat 152d-Aktivität von 0,21 MeV-β-Strahlung. Ein 5,8d-Körper, vermutlich ^{47}Ca, emittiert 1,1 MeV-β-Strahlen u. 1,3 MeV-γ-Strahlen. (d = Deuton, p = Proton, n = Neutron.) (Physic. Rev. [2] 72. 163. 15/7. 1947. Ohio State Univ.) 214.90

K. D. Coleman, R. Nudenberg und **M. L. Pool**, *Röntgenstrahlen aus radioaktivem Sn, Sb und W.* Kurzbericht über Beschießung von Sn mit Deutonen u. Protonen. Ein 39d-Sb wird gefunden, das durch Einfangung eines K-Elektrons sich in Sn verwandelt. Die Identifizierung gelang durch Aufnahme der K_α-Linie in einer Cauchois-Kamera. Eine 2,4h-Aktivität wurde für Sb, durch Sn + d eine 110d-Aktivität für Sn gefunden; beide sind Röntgenstrahlenaktivitäten. Bei Sb fand sich keine Röntgenstrahlenaktivität von mehr als 39h Halbwertszeit. Beim Elektronen emittierenden 77d-W wurde keine γ-Emission, beim 24hW- wurde 0,69 MeV-γ-Strahlung u. 1,1 MeV-β-Strahlung gefunden. Das 52d-Re zeigt γ-Emission von 0,75 MeV u. im Röntgengebiet. (Physic. Rev. [2] 72. 164. 15/7. 1947. Ohio State Univ.) 214.90

R. H. Vought und **Leo Seren**, *Positronenanalyse hochenergetischer γ-Strahl-Spektren.* Kurzbericht: Für die Best. des γ-Strahl-Spektr. von Betatrons u. Synchrotrons genügt im Prinzip die Beobachtung des durch die Paarerzeugung dieser γ-Strahlen hervorgerufenen Positronenspektrums. Das γ-Strahl-Spektr. kann nach der Paarerzeugungstheorie von Bethe-Heitler aus der Ableitung des Positronenspektr. nach einer sukzessiven Näherungsmeth. genau bestimmt werden. (Physic. Rev. [2] 72. 164. 15/7. 1947. General Electric Res. Labor.) 214.93

J. E. Mack und **N. Austern**, *Neue Beobachtung der Struktur der Linie 4686 Å von He II.* Bei der Linie 4686 Å des Spektr. He II besteht die Komponente 3½—4½ aus 2 Linien mit einem Wellenzahlenabstand von 0,16 ± 0,02 cm^{-1}, deren längerwellige die intensivere ist. Nach der Diracschen Theorie der Einelektronenspektren sollte diese Komponente einfach sein, da Zustände mit gleichem j zusammenfallen. Nachdem man bei der Wasserstofflinie H_α festgestellt hatte, daß die Terme ns½ höher liegen, als nach Dirac zu erwarten wäre, war ein analoger Effekt auch bei der fraglichen He-Linie zu erwarten. Es liegen Berechnungen von Bethe (C. 1948. II. 463) vor, die auf der Annahme einer Wechselwrkg. des Atoms mit dem Strahlungsfeld beruhen u. zu einer Verschiebung von 0,168 cm^{-1} führen. Die Experimente der Vff. mit einem Gitter in 2. Ordnung bei einem Auflösungsvermögen von 0,130 cm^{-1} für Linien von gleicher Intensität ergaben die erwähnte Aufspaltung von 0,16 cm^{-1}, während kleinere Aufspaltungen nicht mehr getrennt wurden. Die Unterss. werden an anderen He II-Linien fortgesetzt. (Physic. Rev. [2] 72. 972. 15/11. 1947. Madison, Wis., Univ.) 194.136

Roy C. Spencer und **Pauline Austin**, *Methoden zur Berechnung von Strahlenbildern linearer Quellen.* Kurzbericht über die Anwendung des „Faltungs"-Theorems zur vereinfachten Berechnung einer Anzahl von Beugungsproblemen. (Physic. Rev. [2] 72. 186. 15/7. 1947.) 135.138

B. K. Wainstein, *Elektronographische Strukturbestimmung von Bariumchlorid.* Wss. Lsg. von $BaCl_2$ einer Konz. kleiner als 0,05% wurde auf einer Celluloidhaut verdunstet, so daß sich eine 10^{-6} cm dicke Schicht ergab, die als wasserfreies $BaCl_2$ anzusprechen ist gemäß den Überlegungen von Ssementschenko (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 19. [1945.] 298), wonach bei Alkalihalidkrystallen der Größe $5 \cdot 10^{-6}$ cm der Krystallwasserdampfdruck um 20% steigt, was etwa einer Temp.-Erhöhung von 100° entspricht. Wiedergabe der Experimentalergebnisse gelingt mit einer CaF_2(C 1)-Struktur, $a_w = 7{,}34 \pm 1$ Å, bei der [100] senkrecht zur Celluloidunterlage steht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1169—71. 1/6. 1948. Inst. für Krystallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.146

René Freymann, Spectre infrarouge et structure moléculaire: étude des forces intramoléculaires et intermoléculaires par la perturbation des fréquences infrarouges ou Raman. Paris: Gauthier-Villars; London: H. K. Lewis and Co., Ltd. 1947. (VI + 98 S.) 200 fr.; 5 s. 6 d.

John G. Wilson, About Cosmic Rays. London: Sigma Books, Ltd. 1948. (144 S. u. 8 Taf.) 8 s. 6 d.

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Leonard B. Loeb, *Der Mechanismus der Blitzentladung.* Zusammenfassender Überblick über die in den letzten Jahrzehnten mit Oscillographen u. schnell beweglichen Aufnahmekameras von verschied. Seiten (Loeb u. Meck, Raether, Schonland u. a.) durchgeführten Unterss. über die zeitlichen Entwicklungsvorgänge in Blitzen u. künstlichen Funkendurchschlägen u. die sich daraus ergebenden Vorstellungen über den Mechanismus der Entstehung von einfachen u. verzweigten Blitzstrahlen aus lawinenartig anwachsenden Elektronenwolken (Elektronenlawinen). 42 Literaturangaben. (Vgl. auch C. 1948. II. 370.) (J. Franklin Inst. 246. 123—48. Aug. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 300.163

W. I. Popkow, *Über die Ionenbeweglichkeit unter den Bedingungen der Coronaentladung.* Vf. untersucht die Verteilung der Ionendichte u. des Feldpotentials auf der zentralen Kraftlinie für die negative Corona. Bei Entfernung von den Leitern wird die negative Leitfähigkeit k_- konstant u. nähert sich dem Tabellenwert der Leitfähigkeit, während in der Nähe des Leiters Änderungen der Leitfähigkeit festgestellt werden. Auch k_+ ist nicht konstant. In beiden Fällen liegt die Feldspannung ($E/p \leq 3$ V Tor/cm) ziemlich weit unter der krit., wenn die Beweglichkeit von E/p abhängig bleibt. Für die beobachteten Leitfähigkeitsänderungen werden Erklärungen gegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1043—46. 21/11. 1947. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.163

Walter Reichelt und **August Becker**, *Über einen photoelektrischen Rauscheffekt.* Vff. haben beobachtet, daß gewisse lichtelektr. wirksame Halbleiter bzw. Isolatoren (z. B. gewisse CdS-Cu-Phosphore) bei Belichtung unter Gleichspannung niederfrequente Stromschwankungen zeigen, ohne daß die betreffenden Stoffe das sogenannte Dunkelrauschen aufweisen. Die Frequenz der Schwankungen (ca. 500/sec) ist unabhängig von Intensität u. Wellenlänge der Bestrahlung sowie von den elektr. Konstanten des Stromkreises. Die Rauschspannung ist eine lineare Funktion der Lichtintensität, je nach Präp. ist sie ferner eine Funktion der Wellenlänge des Lichtes; beobachtet wurde sie durchweg im sichtbaren u. ultraroten Teil des Spektrums. Schließlich steigt sie ebenso wie der Photostrom schnell mit wachsender Gleichspannung an der Zelle an ($I = aU^2 + bU$). Bei hoher Gleichspannung tritt auch bei geringster Einstrahlung das Rauschen in Form diskreter Impulse in Erscheinung. Bei erniedrigter Temp. wächst die Rauschspannung im Gegensatz zum Photostrom an. Vff. bringen Angaben über die präparative Herst. von Substanzen bes. großer Rauschspannung (Cu als Aktivator ist wirksamer als Mn oder Pb, die Präpp. sollen grobkörnig sein; außer CdS zeigen auch gelbes PbJ_2 u. rotes HgJ_2 sowie HgS den Effekt) sowie einige Ansätze zu einer Deutung der Erscheinung. (Z. Naturforsch. 2a. 403—09. Juli 1947. Heidelberg, Univ., Physikal. Inst.) 251.165

W. I. Droshshina und **Ja. Ss. Schur**, *Über die Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld (Thomsoneffekt) bei Ferrosilicium.* Der Thomson-Effekt wird bei gewöhnlicher Temp. an Proben von Fe mit 1—4% Si gemessen. Während bei 1% Si der Thomson-Effekt den n. Verlauf zeigt, ist er bei 4% Si sowohl im longitudinalen wie im transversalen Feld negativ. Ein „anomaler" Thomson-Effekt kommt also nicht nur bei harten, sondern auch bei weichen ferromagnet. Stoffen vor. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1017—18. 21/11. 1947. Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.167

N. L. Brjuchatow, *Untersuchung der Abhängigkeit der Anisotropiekonstanten ferromagnetischer Einkrystalle und vielkrystalliner Materialien von der Temperatur.* Nach Beschreibung einer App. zur Erzeugung von mehrere cm großen Einkrystallen aus *Fe, Ni* u. *Co* (Hochfrequenzofen 10 kVAmp, Überhitzung der Schmelze, sehr langsame Abkühlung), wird auf die Herst. von Einkrystallkugeln (Durchmesser etwa 8 mm) eingegangen, die durch Aufsuchung der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit orientiert werden. Mit einer Drehwaage kann die Anisotropiekonstante in einfacher Weise bei verschied. Tempp. gemessen werden. Für Ni, das bei den Tempp. des flüssigen N u. der flüssigen Luft sowie zwischen 180 u. 350° K gemessen wird, ergibt sich $K_T = 40 \cdot 10^4$ exp. $(-0{,}000034\ [T/°K]^2)$ erg/ccm. Für Fe folgt aus Messungen von Honda, von Piety u. von Kirenski $K_T = 26{,}3 \cdot 10^4$ exp. $(0{,}000003\ [T/°K]^2)$ erg/ccm. Zur Unters. der Spannungs- u. Texturanisotropie der Magnetisierung werden Momentkurven von gewalztem Ni aufgenommen u. in ihre harmon. Bestandteile zerlegt, aus denen auf die verschied. Anisotropieursachen geschlossen wird. (Известия Академии

Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 519—26. Sept./Okt. 1947. Moskau, Staatsuniv., Wiss.-Forschungs-Inst. für Physik.) 244.167

L. A. Schubina, *Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie von der Temperatur bei Fe-Si-Mischeinkrystallen.* An Einkrystallscheibchen (Fe + 4% Si, 20 mm Durchmesser, 0,35 mm Dicke), deren Orientierung röntgenograph. gemessen worden war, wurde das Drehmoment im Magnetfeld gemessen. Die Auswertung geschah unter Berücksichtigung der ersten u. zweiten Anisotropiekonstanten. Während die erste Konstante gegen den Curie-Punkt monoton abnimmt, geht die zweite bei 300° durch Null u. wird dann negativ. — Die Abhängigkeit der ersten Konstanten vom Geh. an Si wird nach Angabe verschied. Autoren zusammengestellt, bei 5,1 Gewichts-% Si scheint die Kurve einen Knick zu haben in dem Sinne, daß der Abfall der Konstanten mit zunehmender Si-Konzentration verlangsamt wird. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 527—32. Sept./Okt. 1947. Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.167

N. Ss. Akulow und **I. M. Pusei**, *Über die energetische Anisotropie ferromagnetischer Krystalle binärer Legierungen.* Nach einer Diskussion des Einmündungsgesetzes der Hysteresekurve in die Sättigungshorizontale (Begründung des Gliedes a/H, Darst. der Konstante b aus dem Glied b/H^2 bei Berücksichtigung des Terms 6. Ordnung in der bekannten Formel für die Krystallenergie) wird die sogenannte erste Anisotropiekonstante K für *Ni*-Legierungen mit *Cu*, *Sn*, *Mo* in Abhängigkeit von der Konz. u. der Temp. untersucht durch Messung der differentiellen Susceptibilität (in Feldern von 200—3000 Oe) u. Auftragen über einer linearen Skala der Funktion $1/H^3$. Die Linearität ist gut erfüllt im Bereich der Magnetisierung $I > 0{,}97\ I_s$. Aus diesen Kurven wird K nach bekannten Formeln berechnet. Die Temperaturabhängigkeit nach dem Gesetz $K_T = K_0 \exp -\alpha T^2$ (die Konz. ist Parameter) gestattet Extrapolation auf $T = 0$. Die Auftragung von K über der Konzentrationsskala (Temp. ist Parameter) zeigt, daß bei kleinen Fremdmetallzusätzen die Anisotropiekonstante schnell abfällt, bes. bei tiefen Temperaturen. Nach einer Diskussion von aus den Messungen zu entnehmenden Valenzelektronenregelmäßigkeiten, die bei den Legierungen mit Sn weniger gut erfüllt sind, wird die Gültigkeit folgender allg. Regel für wahrscheinlich gehalten: Die Erniedrigung der Anisotropiekonstanten ist proportional der Valenz des zulegierten Elements. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 533—38. Sept./Okt. 1947. Moskau, Staatsuniv., Wiss.-Forsch.-Inst. für Physik.) 244.167

W. I. Droshshina und **Ja. Ss. Schur**, *Temperaturhysterese der von einem konstanten äußeren Feld erzeugten Magnetisierung in Ferromagneten.* Mit einem astat. Vertikalmagnetometer wird die Magnetisierung in einem konstanten äußeren Feld von 1. einer Fe-Legierung mit 4% Si u. 2. Ni gemessen, wobei die Temp. im Bereich von —195° bis 300° verändert wird. — 1. Bei schwachen Feldern (0,006 Oe), wo die Magnetisierung in der Hauptsache durch Wandverschiebungen zustandekommt, zeigt der Erhitzungszweig des über der Temperaturachse aufgetragenen Moments einen kräftigen Anstieg, der zum Teil auch auf das Sinken der magnet. Anisotropie zurückzuführen ist. Der Abkühlungszweig zeigt ein weiteres Anwachsen der Magnetisierung (Anstieg der spontanen Magnetisierung). Bei Feldern der Größe 3 Oe ist der Einfl. der Verschiebungen nur noch gering. Der Abfall der spontanen Magnetisierung führt zu einer monotonen Abnahme des Moments auf dem Erhitzungszweig u. zu einer monotonen Zunahme auf eine den Ausgangswert übertreffende Größe auf dem Abkühlungszweig. Bei Feldern der Größe 9 Oe ist die Temperaturhysterese verschwunden. Die Umkehrung des Temperaturcyclus führt zu ähnlich deutbaren Verhältnissen. 2. Bei den Ni-Proben wird ein äußeres Feld von 1,2 Oe beibehalten, dagegen werden die Tempp., bis zu denen erhitzt wird, variiert. Die Erhitzungskurve zeigt ein Maximum bei 120° (Vorzeichenwechsel der Anisotropiekonstante) u. das Hopkinson-Maximum bei 330°. Die Abkühlungskurve endet stets bei höheren Momenten wegen der irreversiblen Wandverschiebungen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 539—43. Sept./Okt. 1947. Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.167

N. P. Popzow, *Nichtausgesteuerte Hysteresecyclen und ihr Zusammenhang mit der Magnetisierungskurve ferromagnetischer Vielkrystalle.* Zur Unters. des Gültigkeitsbereichs einer von Kondorsky (J. Physics [Moskau] 3/4. [1942.] 93) entwickelten Theorie der Magnetisierungskurve u. Hysterese (nach welcher auf einen Krystalliten 3 Felder wirken:

1. das äußere Feld, 2. das Feld aller umgebenden Körner, 3. das eigene entmagnetisierende Feld) werden die Susceptibilitäten in Funktion des erregenden Feldes gemessen für *Alsifer, Permalloy, weichen Stahl* u. *Armcoeisen*, u. aus dem Knick dieser Kurven die Werte für die Grenzfeldstärke (krit. Feld) entnommen, welche in dieser Theorie eine Rolle spielen. Die Meßwerte für über das Rayleighsche Gebiet hinausgehende nicht ausgesteuerte Hysteresekurven werden mit der theoret. Erwartung verglichen für Co u. die obengenannten Fe-Legierungen. Es ergibt sich gute Übereinstimmung, was für Substanzen mit drei „leichten" Richtungen bemerkenswert ist, da die Theorie nur für Stoffe mit einer Anisotropie von der Art des hexagonalen Co entwickelt wurde. Zum Schluß wird eine ideale (hysteresefreie) Magnetisierungskurve für Co sowie eine Schaltskizze der ballist. Meßmeth. mitgeteilt. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 562—69. Sept./Okt. 1947. Moskau, Staatsuniv., Wiss. Forsch.-Inst. für Physik.) 244.167

George B. Collins, Microwave magnetrons. New York and London: Mc Graw-Hill Book Co. 1948. (XVIII + 806 S.) 54 s.

Eduard Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1948. (XII + 348 S.) gr. 8°. DM 17,50.

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

Frederick T. Wall, *Eine Dampfdrucktheorie für Flüssigkeiten auf Grund der van der Waals'schen Zustandsgleichung.* Unter Annahme der Gültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung für Fll. u. einer daraus resultierenden Beziehung für die Fugazität wird unter Benutzung verschied. Näherungen folgender Ausdruck für den Dampfdruck einer Fl. erhalten: $\ln p = \ln(a/b^2) - a/bRT$, wobei a u. b die bekannten Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung bedeuten. Für die Verdampfungswärme wird gefunden: $\Delta H = a/b$. Bei den Näherungen handelt es sich um Ausdrücke für das Vol. der van der Waalsschen Fl. unter Vermeidung empir. Ausdrücke. Für die red. Dampfdruckkurve wird die Beziehung $\ln \pi = \ln 27 - 27/8\ \Theta$ mit $\Theta = T/T_{kr}$ u. $\pi = p/p_{kr}$ erhalten, der mit 13,5 kcal gefundene Wert für die Troutonsche Konstante liegt wesentlich unter den experimentellen Werten. Aus den größenordnungsmäßig richtig erhaltenen Werten ergibt sich die Überlegenheit der van der Waalsschen Zustandsgleichung gegenüber anderen, die zu nicht brauchbaren Ableitungen führen. (J. chem. Physics **16**. 508—12. Mai 1948. Urbana, Ill., Univ.) 205.183

Sidney W. Benson, *Intermolekulare Kräfte und Verdampfungsenergien von Flüssigkeiten.* Unter Benutzung eines „Käfigmodells", bei dem das Flüssigkeitsmol. sich in einer Potentialmulde mit flachem Boden u. hohen Wänden bewegt, ist es möglich, einen einfachen Ausdruck für die Koordinationsenergie anzugeben, der als einzigen Parameter die D. enthält. Hierbei wird eine isotrope, homogene Ausdehnung des Körpers mit der Temp. ohne Koordinationsänderung vorausgesetzt. Man erhält so einen viergliedrigen Ausdruck für die Koordinationsenergie, eine gute Annäherung ist mit nur einem Gliede möglich. Die Verdampfungsenergie ist dann gegeben durch: $E_v = A(D_e^{x/3} - D_g^{x/3})$ mit D = mol. Dichte. Nach dieser Gleichung berechnete Werte zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit experimentellen Daten sowohl von „normalen" als auch „anomalen" Flüssigkeiten. Die Werte für x sind 5 oder 6, letzterer Wert gibt bessere Werte zum krit. Bereich hinauf. Für 18 verschied. anorgan. u. organ. Verbb., 10 KW-stoffe u. 12 anorgan. u. organ. Halogenverbb. sind die Werte u. ihre Abweichungen, die bei 1—2% liegen, tabuliert. (J. chem. Physics **15**. 367—73. Juni 1947. Los Angeles, Univ.) 205.188

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

J. C. Ghosh und **S. K. Bhattacharyya**, *Photochemische Untersuchungen an Solen und Gelen.* I. Mitt. Der Vers. behandelt die Oxydation des *Glycerins* (I) durch Methylenblau mit koll. ZnO als photoempfindlicher Substanz im Lichte von 366; 400 u. 436 mμ Wellenlänge in einem Medium von $Al(OH)_3$-Sol u. -Gel. Ergebnis: Auf Methylenblau bezogen ist die Rk. nullmolekular. Die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der anfänglichen Konz. des I (≧0,08 mol.). Unter 0,08 mol. wird sie mit abnehmender Konz. des I vermindert. Der photoakt. Bereich des ZnO erstreckt sich bis zur Wellenlänge von 436 mμ. Der Reaktionswert u. die daraus folgende Massenwrkg. ist im thixotropen $Al(OH)_3$-Sol größer als im $Al(OH)_3$-Gel. (Proc. nat. Inst. Sci. India **13**. 73—85. Febr. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Applied Chem.) 280.194

J. C. Ghosh, S. K. Bhattacharyya und **R. Banerjee**, *Photochemische Untersuchungen an Solen und Gelen.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Red. des $FeCl_3$ durch Mandelsäure bei Lichtwellen von 366 u. 436 mμ im thixotrop. Th-Phosphat- u. Th-Molybdat-Sol u. -Gel. Ergebnis: Die Rk. ist nullmolekular gegenüber $FeCl_3$. Mit zunehmender Mandelsäurekonz. werden die Geschwindigkeitskonstante u. die Intensität der absorbierten Ausstrahlung erhöht. Polarisiertes Licht beeinflußt die Geschwindigkeitskonstante nicht. Lichtwellen von 366 oder 436 mμ werden im Th-Phosphat- u. Th-Molybdat-Sol u. -Gel nicht absorbiert. (Proc. nat. Inst. Sci. India 13. 87—95. Febr. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Applied Chem.) 280.194

Heinrich Thiele, *Gerichtete Koagulation von anisotropen Kolloiden.* Vf. untersucht die Koagulation von Solen mit fibrillaren u. laminaren Teilchen, die zu opt. anisotropen Gelen mit schaligem Bau führt. Die Ausrichtung dieser Gele, veranlaßt von einem Ion, ist die gleiche wie im Strömungsfeld, ihr Grad wechselt — bei Laminarkolloiden kenntlich an den Ringwellen. Durch oberflächenakt. Stoffe werden die Teilchen nicht tangential, sondern radial ausgerichtet. (Z. Naturforsch. 3a. 185. März 1948.) 311.195

C. C. Addison und **S. K. Hutchinson**, *Die Eigenschaften frisch gebildeter Oberflächen.* VII. Mitt. *Anwendung der Vertikalplattentechnik zum Studium löslicher Filme in Luft-Flüssigkeit- und Flüssigkeit-Flüssigkeit-Grenzflächen.* (VI. vgl. J. chem. Soc. [London] 1946. 579.) Die von Wilhelmy entdeckte Meth. der Verwendung vertikaler Platten zur Best. der Grenzflächen- oder Oberflächenspannung unlöslicher Filme wurde von Harkins u. Anderson weiterentwickelt u. für Messungen an lösl. Filmen angepaßt. Sie ist für Zeitstudien von kurzer Dauer verwendbar. Die einfache App. wird beschrieben: sie besteht im wesentlichen aus einem Platinplättchen u. einem Torsionsdraht aus Phosphorbronze. Wichtig ist dabei, daß die Oberfläche u. das Plättchen gegeneinander verstellbar sind, um den Nullkontaktwinkel einstellen zu können. Die Beziehung zwischen der Bewegung des Plättchens u. der Spannungsänderung wird aufgestellt. Die berechneten Kurven werden mit den gemessenen verglichen, die Kontrolle der Meßgenauigkeit wird angeführt u. mögliche Fehler werden erörtert. Schließlich wird beschrieben, wie das Gerät für Messungen für Unterss. Fl.-Fl. angepaßt wurde u. die Übereinstimmung von Rechnung u. Versuchsmessung aufgezeigt und erläutert. (J. chem. Soc. [London] 1948. 930—36. Juli. Nottingham, Univ. Coll.) 311.198

P. Ss. Sheleskow, *Untersuchung der Diffusion durch eine doppelte osmotische Membran.* Auf einer Pergamentmembran wurde eine halbdurchlässige Schicht von Kupferferrocyanid niedergeschlagen. Durch 1 qcm der Membran gingen vor der Niederschlagung aus einer gesätt. NaCl-Lsg. in 1 Stde. 0,062—0,102 g NaCl u. 0,227—0,365 g H_2O, nach der Niederschlagung 0,035—0,053 g NaCl u. 0,320 bis 0,535 g H_2O. Aus einer 60%ig. Saccharose-Lsg. traten durch 1 qcm in 4 Stdn. vor der Niederschlagung 0,010—0,012 g Saccharose u. 0,114—0,146 g H_2O, nach der Niederschlagung 0,0 g Saccharose u. 0,205—0,286 g H_2O. Beim einfachen Filtrieren traten durch 1 qcm der Membran vor u. nach der Kupferferrocyanidfällung in 1 Stde. 0,068—0,080 g bzw. 0,022—0,032 g H_2O. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 911—13. Sept. 1947.) 240.201

Karl Sollner, *Die physikalische Chemie der Membranen unter besonderer Berücksichtigung des elektrischen Verhaltens der porösen Membranen.* Es wird die Bedeutung der Membranen für die physikal. Chemie, Biologie u. Technik hervorgehoben u. folgende Definition gegeben: „Eine Membran ist eine zwischen 2 Phasen oder Abteilungen dazwischen geschaltete Phase oder Struktur, die eine leichte Verschiebung derselben hemmt oder völlig verhindert, dagegen den Übergang von einer oder mehreren Teilchenarten von der einen zur anderen oder zwischen den beiden benachbarten Phasen oder Abteilen mehr oder weniger leicht zuläßt. Indem die Membran so als physikal.-chem. Vorr. wirkt, vermag sie je nach ihrer eigenen Natur u. der Art u. Zus. der getrennten Phasen oder Abteilungen die den letzteren von außen zugeführte Energie in andere Energieformen unter verschied. Wirkungsgrad zu verwandeln." Die Unters. der charakterist. elektrochem. Eigg. der meistbenutzten Kollodiummembranen zeigte, daß für reproduzierbare Herst. derartiger Membranen das Vorhandensein gewisser Verunreinigungen saurer Natur (Oxynitrocellulose, „Nitrocellulosesäuren") erforderlich ist. Die von Sollner, Abrams u. Carr entwickelten Verff. zur Aktivierung von Kollodiummembranen werden in ihrer verbesserten Ausführung beschrieben. Man kann hiernach Kollodiummembranen herstellen, die, neben hoher Selektivität für bestimmte Ionen, große Durchlässigkeit für das unbehinderte Ion zeigen. Über einen weiten Konzentrationsbereich verhindern der-

artige elektronegative „megapermselektive" Membranen das Durchwandern von Anionen, während sie den Austausch von Alkali- u. anderen Kationen gestatten. Die absol. Durchlässigkeit dieser megapermselektiven Membranen ist 3—4 Größenordnungen höher als die der besten früher benutzten. Auch die Präparierung elektropositiver Membranen als Gegenstück zu den elektronegativen durch Behandlung mit gepufferten Protaminlsgg. wird beschrieben. (J. physic. Chem. 49. 47—67. März 1947. Minneapolis, Univ.) 116.202

M. Blackman, *Die Umwandlung von „festem" Schaum in „flüssigen" Schaum bei Scherbelastung.* Die von Bingham für Anstrichfarben vorgeschlagene Theorie des Viscositätsabfalls bei einer krit. Schubspannung ist auch auf das Verh. sogenannter fester Schäume, wie sie zur Feuerbekämpfung benutzt werden, anwendbar. Durch photograph. Aufnahmen an einem besonderen Proteinschaum wird gezeigt, daß sich an einem in dem festen Schaum langsam drehenden Zylinder je nach den Versuchsbedingungen eine mehr oder weniger dicke Schicht von fl. Schaum bildet. (Trans. Faraday Soc. 44. 205—06. April 1948. London, Imperial Coll.) 116.204

Paul R. Basford, George Jura und **William D. Harkins**, *Oberflächen auf festen Körpern.* XVIII. Mitt. *Die Benetzungs- und Desorptionswärme des Wassers an Graphit bei 20°.* (XVII. vgl. Jura, C. 1948. I. 980.) Es wird die Benetzungswärme (h_0) des W. an einer Graphitprobe mit einer spezif. Oberfläche von 4,22 qcm/g u. einem Aschengeh. $< 0{,}004\%$ als Funktion des an der Oberfläche adsorbierten W. bestimmt. Für den reinen Graphit beträgt h_0 167 erg/qcm u. sinkt bis auf —132 erg/qcm, sobald $1{,}80 \cdot 10^{14}$ Moll. W. pro qcm adsorbiert sind. Von $2{,}47 \cdot 10^{14}$ bis $12{,}60 \cdot 10^{14}$ Moll./qcm steigt die Benetzungswärme von —32 auf +49 erg/qcm. Zwischen 13,59 u. $29{,}63 \cdot 10^{14}$ Moll./qcm ist der Wert innerhalb eines allerdings großen experimentellen Fehlerbereichs konstant u. beträgt —84 erg/qcm. Die Kurve der Benetzungswärme zeigt zwei deutliche Unstetigkeiten. Diese fallen mit 2 Unstetigkeiten in der Ableitung der Vol.-Druck-Kurve in der Isotherme zusammen. Aus beiden Unstetigkeitsstellen geht hervor, daß eine Phasenänderung zweiter Ordnung in dem Adsorptionsfilm auftritt. Die tatsächliche Best. beider Unstetigkeitsstellen ist der sicherste Beweis für diese Art der Phasenumwandlungen. Zum erstenmal wurden hierbei negative Benetzungswärmen beobachtet. Durch Anwendung des absol. Verf. nach Harkins u. Jura unter Benutzung von Heptan bei 25° wurde die wahre Oberfläche des festen Körpers bestimmt u. zu $4{,}4 \pm 0{,}6$ qcm/g gefunden in Übereinstimmung mit der durch Adsorptio ermittelten Fläche (4,06—4,42 qcm/g). Da die absol. Meth. den Wert bei Sättigung liefert, u. die Adsorption bei niederen relativen Drucken gemessen wird, geht deutlich hervor, daß die Capillarkondensation zu vernachlässigen ist. Aus der der Isotherme entnommenen Menge von adsorbiertem W., der wahren Oberfläche des Graphits u. der Tatsache einer prakt. zu vernachlässigenden Capillarkondensation läßt sich zeigen, daß der W.-Film auf der Graphitoberfläche bei einem nahe der Sättigung gelegenen Druck eine Dicke von 10 Å aufweist. Bei Extrapolieren der Isotherme auf den relativen Druck 1 ergibt sich eine Mindestdicke von 16 Å. Diese Zahlen sind unter der Annahme errechnet, daß die D. der adsorbierten Materie die gleiche ist wie diejenige der Fl. bei gleicher Temperatur. Die physikal. Beziehungen deuten darauf hin, daß die Packungsdichte loser als in der Fl. sein muß. Dabei sind die angegebenen Zahlen als Mindestwerte u. nicht als genaue Angaben der wahren Filmdicke anzusehen. Es wird thermodynam. nachgewiesen, daß der Film aus mehreren Mol.-Lagen u. mit einem von 0 verschied. Randwinkel auftreten kann. Auch wird darauf hingewiesen, daß dies zu einem schwierigen Problem bei der Konstruktion eines mit beiden Bedingungen verträglichen Modells führt. Es wird nachgewiesen, daß $E_1 - E_L > 0$; $E_2 - E_L > 0$ u. $E_3 - E_L < 0$ ist. Aus der Benetzungswärme wird die (integrale u. differentiale) Adsorptionswärme des W. an Graphit berechnet. Ferner dienen die Benetzungswärmen zur Best. der durch die Adsorption des W. verursachten Änderungen der gesamten Oberflächenenergie. Die erhaltenen Werte gestatten zusammen mit den aus der Adsorptionsisotherme zu berechnenden Änderungen der freien Oberflächenenergie die Berechnung der Änderungen der Oberflächenentropie. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1444—50. April 1948. Chicago, Ill., Univ.) 116.207

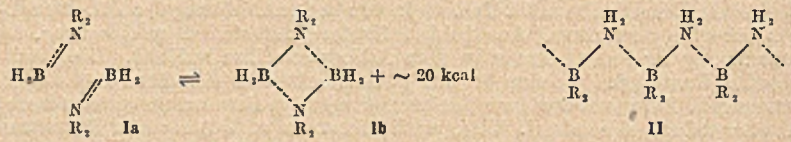
W. I. Goldanski und **N. M. Tschirkow**, *Untersuchung der polymolekularen Adsorption an Glimmer.* Vff. untersuchen die polymol. Adsorption von *W., A., Essigsäure, Äthylacetat* u. *wss. HCl* in Dampfform an Glimmer bei 14 u. 20°. Der Glimmer muß zur Erzielung polymol. Adsorption mit Cr-H_2SO_4 u. mehrfach mit dest. W. behandelt werden. Die Kurven der Schichtdicken h in Abhängigkeit vom relativen Dampfdruck p_r entsprechen der Exponentialfunktion $h = h_0 \cdot e^{p_r}$. Die maximale Schichtdicke, bezogen auf die geometr. Oberfläche, beträgt $1—3.10^{-6}$ cm, außer bei 20%ig. HCl mit 2.10^{-7} cm;

letzterer Befund ist vielleicht auf Hysterese zurückzuführen. Die Verteilung des mit Adsorbat erfüllten Vol. Adsorbens, V, nach der Größe des Adsorptionspotentials wird ebenfalls graph. dargestellt; hier gilt analog $V = V_0 \cdot e^{\beta\varepsilon - \varphi/RT}$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1065—67. 21/11. 1947. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.207

I. N. Puttilowa, Anleitung für praktische Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloidchemie. 2. Aufl. M.-L. Goschimisdat. 1948. (280 S.) 8 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

B. Anorganische Chemie.

Egon Wiberg, Artur Bolz und Paul Buchheit, *Zur Borinhypothese der Borwasserstoffstruktur.* I. Mitt. *Über Aminoderivate des Monoborins BH_3.* I. *Der Verbindungstyp $BH_2(NR_2)$.* Bei 2std. Einw. von B_2H_6 auf Dimethylamin NHR_2 im Molverhältnis 1 : 1 bei 180—200° entsteht quantitativ Dimethylaminoborin $BH_2(NR_2)$ (I) nach: $BH_3 + NHR_2 \rightarrow BH_2{=}(NR_2) + H_2$ ($R = CH_3$). Eine Zwischenverb. $BH_3 \ldots NHR_2$ kann unterhalb Zimmertemp. als feste weiße Substanz abgefangen werden, die schon bei Zimmertemp. H_2 abzuspalten beginnt u. bei 180—200° quantitativ in I übergeht. Auf die Isosterie von I mit Diisobutylen $CH_2 = CR_2$ u. dessen analoge Darstellungsmöglichkeit aus Isobutan sowie auf die Vergleichsmöglichkeit mit diesem u. dem isomeren Aminobormethyl $H_2N{-}BR_2$ (II) wird hingewiesen. I ist bei Zimmertemp. analog BH_3 dimer (F. 73,5°), dissoziiert jedoch im Gegensatz zu diesem mit steigender Temp. u. fallendem Druck in monomere Borinmoll. (bei 105° u. 10 mm 90% monomere Moll.). Die Dimerisierung von I ist nicht auf Ausbildung von H-Brücken zurückzuführen, sondern die Doppelbindungen ermöglichen die Zusammenlagerung analog organ. Äthylene zu Cyclobutankörpern nach Ia u. Ib. Die Gleichgewichtskonstanten der Dimeri-



sierungsrk. werden im Temperaturbereich 40—190° durch die Reaktionsisobare $\log K_p = 13{,}4525 - 4369{,}2/T$ wiedergegeben. Die Dimerisierungstendenz von II ist hiernach kleiner, schon bei Zimmertemp. liegen hier restlos monomol. Moll. vor, die erst bei weiterem Abkühlen dimerisieren. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit von II ist ebenfalls kleiner, da durch Abschrecken des monomeren Dampfes die monomere Form als metastabile Fl. (Kp. ~4°) gefaßt werden kann (vgl. Wiberg, Hertwig u. Bolz, Z. anorg. Chem. 256. [1948.] 177), während bei I auch bei schneller Abkühlung auf tiefe Tempp. nur dimere Krystalle vom F. 73,5° erhalten werden. Die Einstellung des Dampfgleichgewichtes geht jedoch auch hier mit endlicher Geschwindigkeit vor sich, was aus der Tatsache folgt, daß (<100°) die bei steigenden Tempp. gemessene Mol.-Gew.-Kurve oberhalb der bei fallenden Tempp. liegt. Die Tensionsmessungen ergeben die Dampfdruckgleichung $\log p\ (mm) = 10{,}1970 - 2721{,}4/T$. Dimeres I reagiert wegen koordinativer Absättigung (Ib) auch bei 50° nicht mit HBr, jedoch monomeres I bei 110° nach: $BH_2(NR_2) + 2HBr \rightarrow BBr_2(NR_2)$ (III) $+ 2\,H_2$. III vom F. −21,5° u. Kp. +163° kann nach Wiberg u. Buchheit (noch nicht veröffentlicht) auch aus BBr_3 u. NHR_2 bei Raumtemp. erhalten werden: $BBr_3 + 2\,NHR_2 \rightarrow BBr_2 \cdot (NR_2) + NHR_2 \cdot HBr$. Die Dimerisierungstendenz ist größer als bei I, darum bei Raumtemp. ein flüchtiges, stabiles Dimerisat vom F. 152,0°, wenn nicht vorherige Bldg. eines Bromhydrates $BBr_2(NR_2 \cdot HBr)$ eintritt. Selbst mit H_2O reagiert I nicht, wird nicht benetzt u. bei 3—4std. Erwärmen auf 50° nicht hydrolysiert, ein Ausdruck für die starke koordinative Absättigung von Ib, die eine Anlagerung von H_2O als Vorstufe der Hydrolyse verhindert. Bei 110° tritt Hydrolyse von monomerem I bei Ggw. von HCl nach: $BH_2(NR_2) + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + HNR_2 + 2H_2$ ein. — Mit Diäthylamin setzt sich B_2H_6 bei 200—230° in zur Bldg. von I analoger Weise zu einer farblosen, krystallinen, prakt. nicht flüchtigen Substanz um. Wird B_2H_6 mit NH_3 (1 : 1) oberhalb 100° zur Rk. gebracht, so wird die I zugrunde liegende Substanz $BH_2(NH_2)$ (IV) über die Additionsverb. $BH_3 \ldots NH_3$ in analoger Weise gebildet, die im Gegensatz zu I ein hochpolymerer, fester, weißer, nicht flüchtiger Stoff ist u. für die die Struktur II angegeben wird. Ihre Polymerisationstendenz übersteigt die des Äthylens. Beim Erhitzen auf höhere Tempp. tritt Zers. in H_2 u. in BN-ähnliche Prodd. ein, also keine therm. Depolymerisation. Die monomol. Form von IV kann bei Überschuß von B_2H_6 gefaßt werden, da eine farblose fl. Doppelverb. $BH_2NH_2 \cdot BH_3$ entsteht. Bei

monatelangem Stehen geht die Verb. allmählich unter Abspaltung von B_2H_6 in das Polymerisat von IV über. (Z. anorg. Chem. **256**. 285—306. Juni 1948. München, Chem. Universitätsinst., Anorgan. Abtlg.) 347.271

Marcel Le Peintre, *Bildung von Böhmit durch elektrolytische Abscheidung.* Eingangs wird von den 3 natürlich vorkommenden kryst. Al-Hydroxyden *Hydrargillit* (I), *Diaspor* (II) u. *Böhmit* (III), von denen sich die beiden letzteren nur in ihrem Röntgendiagramm unterscheiden, ausführlich die Literatur angegeben, die ihre Entdeckung, Darst. u. Umwandlung ineinander beschreibt. Die elektrolyt. Abscheidung dieser Stoffe wurde bisher nur wenig untersucht. I wurde auf diesem Wege von Bergès (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. [1947.] 78; **225**. [1947.] 241) aus neutralem Medium erhalten. Hier werden unter Anwendung eines in C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223**. [1946.] 1004 beschriebenen Elektrodialysators kathod. abgeschiedene Prodd. identifiziert. Unter Einschaltung bestimmter Bedingungen von Strom, Spannung u. p_H (4,1) wurde ein kompakter Nd. an der Kathodenmembran erhalten, dessen Röntgendiagramm auf kleine Krystalle von III schließen ließ. Bei einem p_H von etwa 5,5 haben Weiser u. Milligan (C. **1941**. II. 307) einen Nd. mit unbekanntem Röntgendiagramm erhalten, dem sie die Zus. Al_2O_3, SO_3, xH_2O zuschreiben. Abschließend werden einige Schlüsse über die Natur der Kationen, die diese Abscheidung an der Kathode ergeben, gezogen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226**. 1370—71. 26/4. 1948.) 381.302

Honoré Thibon, *Über die Natur des aus Natriumaluminatlösungen gefällten Tonerdehydrates.* Vf. verweist auf frühere Arbeiten über den gleichen Gegenstand (Travers u. Clause, Bull. Soc. Chim. France, Mém. [5] **14**. [1947]. 209; Thibon, Maillard u. Savon, Chim. et Ind. **1947**. 125). Durch Einleiten von CO_2 in eine Na-Aluminat-Lsg. erhält man Tonerdehydrate, deren Zus. von der Konz. der Lsg. abhängt; in dem Maße, wie der Geh. dieser Lsg. von 2,5 auf 100 g/l Al_2O_3 ansteigt, beobachtet man die Ausfällung von *Böhmit* (I), dann von *Bayerit* (II) u. schließlich von *Hydrargillit* (III). In dem prakt. Fall der Carbonisierung von warmen u. konz. Aluminatlsgg. erhält man nur III. Dieser Körper ist also das Ergebnis der Umwandlung von I in II u. weiter von II in III. Vf. ist der Ansicht, daß diese Entw., deren letzte Stufe III darstellt, sich bei allen langsamen Tonerdefällungen aus einem alkal. Aluminat u. bes. bei der Bayerschen Zers. vollzieht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **15**. 870—71. Juli/Aug. 1948. Gordonne, Bouches du Rhône, Compagnie Allais, Froges et Camargue, Labor. général de l'Alumine.) 397.302

A. Hellman und **Je. Goruschkina**, *Zur Gewinnung des dritten Isomeren des Äthylen-Ammoniak-Chlor-Brom-Platin-Komplexes.* Von den drei Isomeren $\left[\begin{matrix}C_2H_4 & Br\\ Cl & NH_3\end{matrix}\right]Pt$, $\left[\begin{matrix}CH_2 & Cl\\ NH_2 & Br\end{matrix}\right]Pt$ und $\left[\begin{matrix}CH_2 & Br\\ NH_3 & Cl\end{matrix}\right]Pt$ (vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **38**. [1943.] Nr. 9) wird die Gewinnung des dritten, noch fehlenden, beschrieben. In der Cossschen Verb. $NH_4[PtNH_3Br_3]$ wird ein Br durch Äthylen ersetzt, was auf Grund der Tschernjajewschen Regel zu $\left[\begin{matrix}C_2H_4 & Br\\ NH_3 & Br\end{matrix}\right]Pt$ führt. Mit der berechneten Menge $AgNO_3$ entsteht daraus $\left[\begin{matrix}CH_2 & Br\\ NH_3 & H_2O\end{matrix}\right]Pt(NO_3)$ und aus diesem durch Umsetzung mit KCl $\left[\begin{matrix}C_2H_4 & Br\\ NH_3 & Cl\end{matrix}\right]Pt$. Hellgrüne Prismen, F. ca. 163°, Zers.; $N_g > 1{,}783$, $N_p = 1{,}754$; in HCl in der Kälte unlösl.; 100 g W. lösen 0,032 g; $AgNO_3$ fällt AgCl; Leitfähigkeit der wss. Lsg. bei 25°: v = 2000, $\mu = 88{,}5$; v = 2000, $\mu = 170$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 33—35. 1/1. 1947. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 260.355

Walter Hückel, Anorganische Strukturchemie. Stuttgart: Ferdinand Enke. 1948. (1034 S.)

Johannes Otto, Beitrag zur Chemie der Chrom(II)-Salze. Das Redox-System Cr^{2+}/Cr^{3+}. (94 gez. Bl. m. eingekl. Photogr.) 4°. (Maschinenschr.) Freiberg, Bergak., Diss. vom 14/6. 1948.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. W. Pusstowalow, *Über Terrigen-mineralogische Facien.* Vf. untersucht mit Hilfe von Siebanalysen u. mkr. Beobachtung die mineral. Zus. von Gesteinsproben, bes. in den Korngrößen zwischen 0,1—0,01 mm im Hinblick auf erdölgeolog. Fragen. Mit Hilfe der erhaltenen Werte können auf Dreieckskoordinatenpapier für einzelne Gesteinsarten typ. Diagramme entwickelt werden. Auch die Verteilung von Schwermineralien innerhalb der einzelnen Typen wird untersucht. Die Bedeutung der er-

haltenen Ergebnisse in lithogener Hinsicht wird diskutiert. (Бюллетень Московского Общества Испытателей Природы. Отдел Геологический [Bull. Soc. Naturalistes Moscou, Sect. géol.] 22. ([N. S.] 52.) 69—80. 1947.) 195.389

Emanuel Kayser, Abriß der Geologie. 6. Aufl. = Bd. 2: Historische Geologie. Stuttgart: Ferdinand Enke. 1948. (355 S.)

Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie. Neu herausgegeben von Paul Ramdohr. 13. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke. 1948. (674 S.)

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

John H. Raley, Frederick F. Rust und **William E. Vaughan**, *Spaltungen der Di-tert.-alkylperoxyde.* I. Mitt. *Kinetik.* Die Dampfphasenspaltung von *Di-tert.-butylperoxyd*, $n_D^{20} = 1{,}3890$, bei 140—160° ist eine homogene Rk. erster Ordnung (keine Kettenrk.), deren Geschwindigkeitskonstante gegeben ist durch $k = 3{,}2 \cdot 10^{16} \cdot e^{-39{,}100/RT}$. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist die Sprengung der O–O-Bindung, u. die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie ist nahezu gleich der berechneten Energie dieser Bindung. — Die Spaltung verläuft unter Bldg. von tert.-Butoxy- u. Methylradikalen. Das prim. Reaktionsprod. des letzteren mit Stickoxyd wurde als Formaldoxim identifiziert. Die Hauptspaltungsprodd. sind Äthan u. Aceton. Außerdem reagieren einige Methylradikale mit Aceton unter Bldg. von Methan, Methyläthylketon u. höheren Ketone. Ein kleiner Teil des Peroxydes wird in anderer Weise gespalten. — Die Pyrolyse von *Di-tert.-amylperoxyd*, $n_D^{20} = 1{,}4086$, bei 130—150° ist eine homogene Rk. von nahezu erster Ordnung. Die Gesamtaktivierungsenergie beträgt 37 kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie für den Initialvorgang wird auf 37—41 kcal/Mol geschätzt. Die wesentlichsten Reaktionsprodd. sind n-Butan, Aceton, neben geringen Mengen von Methan, Äthan, Äthylen, Propan, Methyläthylketon u. höheren Ketonen. Das Vork. aller Prodd. kann erklärt werden durch die intermediäre Bldg. von tert.-Amyloxy-, Äthyl- u. Methylradikalen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 88—94. Jan. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co., Emeryville Laborr.) 207.400

Frederick F. Rust, Frank H. Seubold und **William E. Vaughan**, *Spaltungen der Di-tert.-alkylperoxyde.* II. Mitt. *Reaktionen der gebildeten freien Radikale.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das bei der Spaltung von Di-tert.-butylperoxyd entstehende CH_3 reagiert mit einer methylhaltigen Verb., indem es dieser ein H-Atom entzieht u. dabei selbst Methan bildet. Das entstandene Radikal kann sich mit einem weiteren CH_3-Radikal vereinigen: $RH + CH_3 \rightarrow CH_4 + R$; $R + CH_3 \rightarrow R \cdot CH_3$. So entstehen aus Toluol Äthylbenzol u. aus 2.3-Dimethylbutan Triptan. — Die Rk. mit Olefinen ist komplizierterer Natur. Im Falle des Äthylens (I) erfolgt zunächst Aufrichtung der Doppelbindung. Das entstehende Radikal reagiert solange mit weiterem I, bis ein Zusammenstoß mit einem zweiten CH_3 u. damit Reaktionsabbruch erfolgt. n-Butan, n-Hexan u. n-Octan wurden isoliert, nicht aber ungesätt. KW-stoffe u. solche mit ungerader Anzahl von C-Atomen. Lagert sich CH_3 an die Doppelbindung von Propylen (II) an, so entsteht entweder durch Vereinigung mit einem weiteren CH_3 Isopentan, oder das gebildete Radikal entzieht einem anderen Mol. II H, wobei Butane gebildet werden: $CH_3CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot CH_3$ (III) bzw. $\dot{C}H_2 \cdot CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$ (IV) $\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bzw. $^{CH_3}_{CH_3}{>}CH \cdot CH_3$. Letzteres kann mit III u. IV unter Bldg. von Butan reagieren. III u. IV vermögen sich auch untereinander unter Bldg. verschied. Octane zu vereinigen. Schließlich können III u. IV auch an II addiert werden, wobei Octane u. höhere Prodd. entstehen. — Wie die Bldg. von n- u. iso-Pentan bei der Rk. von II mit Di-tert.-amylperoxyd (vgl. Beeck u. Rust, C. 1942. I. 1863) beweist, reagiert C_2H_5 dem CH_3 analog. — Ungeklärt ist die bei verschied. Rkk. beobachtete Wanderung der Doppelbindung in olefin. Produkten. — Die Glaswandung der Reaktionsgefäße katalysiert die Vereinigung der Methylradikale erheblich. — Unter den Reaktionsprodd. von 2-Buten mit Di-tert.-butylperoxyd wurde u. a. 2.3.4.5-Tetramethylhexan, Kp. 155°, $n_D^{20} = 1{,}426$, gefunden. — Die experimentelle Durchführung der Verss. verlief in der Weise, daß die betreffenden Di-tert.-alkylperoxyde gemeinsam mit der Verb., mit der die bei der Pyrolyse gebildeten Radikale zur Rk. gebracht werden sollen, u. mit N_2 durch ein auf 235° erhitztes Pyrexrohr von 70 mm Durchmesser geleitet wurden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 95—99. Jan. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co., Emeryville Laborr.) 207.400

L. Ja. Margoliss und **O. M. Todess**, *Kinetik exothermer katalytischer Reaktionen im Gasstrom.* IV. Mitt. *Untersuchung stationärer und nichtstationärer ther-*

mischer Bedingungen der Isooctanoxydation am Kupferchromkatalysator. (III. vgl. Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 443; II. vgl. C. 1947. 1734; vgl. auch Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 52. [1946.] 519.) Vff. untersuchen experimentell die Verbrennung von *Isooctan* an *Cu-Cr-Katalysatoren* (mit 10, 30 u. 67% akt. Substanz auf dem Träger) u. Anfangskonzz. von Isooctan im Gasstrom von 1,4 u. 1,7 Vol.-%. Die Rk. verläuft entsprechend den theoret. Voraussagen in zwei Stadien entweder als stille Oxydation oder als heterogene Verbrennung. Im Stadium der stillen Oxydation stimmen die theoret. berechneten Werte für die Höhe der Selbsterwärmung des Katalysators bei stationärem Reaktionsverlauf mit den experimentell gemessenen Werten gut überein. Für den nichtstationären Reaktionsverlauf (Auslöschen der Rk. beim Ausschalten der Außenheizung) ergaben die Messungen der Geschwindigkeiten des Temp.-Abfalls gute Übereinstimmung mit den theoret. berechneten Werten, wodurch die früher gemachte Aussage bestätigt wurde, daß die Aktivitäten von verschied. Katalysatoren bei sonst gleichen Bedingungen an der Geschwindigkeit des Temp.-Abfalls verglichen werden können. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 174—81. März/April. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.400

Robert C. Hirt und **John P. Howe**, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Benzonitrildampf.* Vff. messen das UV-Absorptionsspektr. von *Benzonitril*dampf u. das Raman-Spektrum. Abb. u. ausführliche Tabelle aller beobachteten UV-Banden. Die $0 \rightarrow 0$-Bande liegt bei 36 516 cm^{-1}. Zahlreiche Banden werden als Übergänge von Schwingungen im Grundzustand in schwingungslose angeregte Zustände gedeutet, die Differenzen der Schwingungszahlen von der $0 \rightarrow 0$-Bande mit Ultrarotspektren u. Raman-Spektren anderer Autoren verglichen u. diskutiert. Alle Schwingungszahlen über 1180 cm^{-1} werden von Vff. ohne Diskussion Kombinationen niedrigerer Schwingungszahlen zugeordnet. Die stärkeren Banden scheinen Dublettnatur zu haben, doch ist das Auflösungsvermögen zur Entscheidung dieser Frage zu gering. (J. chem. Physics 16. 480—85. Mai 1948. Providence, R. I., Brown Univ., Metcalf Res. Labor.) 345.400

N. Sheppard, *Einige charakteristische Frequenzen in den Ramanspektren von gesättigten Kohlenwasserstoffen.* Aus bereits bekannten Raman-Spektren gesätt. KW-stoffe werden durch Vgl. charakterist. Frequenzen für gewisse Atomgruppierungen abgeleitet. So werden für die CH_2-Gruppe angegeben: 720—760, 1300—1310, 1440 bis 1470 cm^{-1}, für die Deformationsschwingung der CH-Gruppe 1330—1360 cm^{-1}. Ausgehend von den Spektren des Isobutans u. Neopentans werden charakterist. Frequenzen von einfach verzweigten Verbb. des Typus 2-Methyl-, 3-Methyl- usw. abgeleitet u. von doppelt verzweigten des Typus 2.2-Dimethyl-, 3.3-Dimethyl- usw. Bei einfacher Verzweigung werden Linien bei 790—830 u. 1140—1180 cm^{-1} beobachtet, während bei doppelter Verzweigung Linien auftreten bei 710—760 u. 1190—1260 cm^{-1}. Diese werden C–C-Valenzschwingungen zugeordnet. Andere charakterist. Frequenzen in einfach verzweigten bei 950—970 u. in doppelverzweigten bei 910—930 cm^{-1} treten dann auf, wenn mindestens zwei Methylgruppen am C-Atom der Verzweigung sitzen. Diese werden auf innere Schwingungen der CH_3-Gruppen zurückgeführt. Zum Schluß werden die Ergebnisse mit denen bisheriger theoret. Berechnungen der Frequenzen verglichen. (J. chem. Physics 16. 690—97. Juli 1948. Pennsylvania, State Coll., School of Chem. and Phys.) 238.400

D. H. Rank, N. Sheppard und **G. J. Szasz**, *Durch Chlorisotope bedingte Feinstruktur von Ramanlinien.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. J. opt. Soc. America 36. [1946.] 454) wird die durch die Chlorisotope bedingte Feinstruktur polarisierter Raman-Linien untersucht in *Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, 1.2-Dichloräthan, Methylchloroform, 1.1.2-Trichloräthan* u. *1.1.2.2-Tetrachloräthan.* Die Unterss. werden mit einem Gitterspektrographen besonderer Konstruktion durchgeführt. Je nach der Zahl der in den Moll. enthaltenen Cl-Atome ergeben sich verschied. Typen der Feinstruktur, die theoret. berechenbar sind. In nahezu allen Fällen stimmen die Ergebnisse gut mit den Erwartungen überein. Lediglich die Linie 353 cm^{-1} der trans-Form des 1.1.2.2-Tetrachloräthans verhält sich anomal. Zur Erklärung dieser Unstimmigkeit wird entweder eine sehr schwache Kopplung der Schwingungen der beiden CCl_2-Gruppen angenommen, oder ein schwacher Ober- oder Kombinationston, der sich der Linie überlagert. Schließlich werden die experimentellen Methoden erörtert, die eine Entscheidung für eine der Möglichkeiten erlauben. (J. chem. Physics 16. 698—703. Juli 1948. Pennsylvania, State Coll., Dep. of Physics.) 238.400

Édouard Gand, *Elektrolyse wässeriger Lösungen von Alkyljodiden.* Aus Unterss. über Hydrolyse von Alkyljodiden, Leitfähigkeit ihrer Lsgg. u. ihren Rkk. mit Ag- u.

Hg-Salzen erscheint es wahrscheinlich, daß diese gelösten Ester sich im Zustand fortgeschrittener Ionisation befinden. Hier wird beschrieben, wie wss. Lsgg. dieser Stoffe der Elektrolyse unterworfen wurden. Man verwandte als Lösungsm. reinstes W.; polierte Pt-Elektroden tauchten in die schwach bewegte Fl.: 1. Nach Sättigung der Elektroden entwickeln sich an diesen Gase. Die Heftigkeit der Gasentw. nimmt, auch bei konstanter Temp., allmählich zu. Insgesamt wird an der Kathode eine wesentlich größere Gasmenge entwickelt als an der Anode. Jedoch ist infolge von Diffusion von einer Elektrode zur anderen die qualitative Zus. identisch. — 2. Vom ersten Augenblick der Operation an erscheint aus frischer Lsg. mol. J an der Anode. Das scheint zu beweisen, daß es sich nicht um J handelt, das durch hydrolyt. Spaltung in Freiheit gesetzt wird, denn diese Rk. geht äußerst langsam vor sich. An der Kathode erscheint kein Jod. — 3. Die abgeschiedenen Gase werden durch konz. Lsg. von $AgNO_3$, KOH, Br_2 u. Pyrogallol geleitet. Durch Behandlung mit $AgNO_3$ wird eventuell gasförmiger Ester zerstört u. läßt sich aus dem Nd. von AgJ eliminieren. An absorbierbaren Gasen wurden nachgewiesen: Alkyljodid, J, CO_2, O_2 u. C_2H_4, jedoch kein C_2H_2. Um den nichtabsorbierbaren Teil zu analysieren, mußte erst der H_2 unter Bedingungen, bei denen KW-stoffe nicht angegriffen werden, durch selektive Verbrennung über Pd mit Luft vernichtet werden. Außer jenem wurden dann ein gesätt. KW-stoff u. N_2 festgestellt, welcher aus im Bade gelöstem Luftstickstoff herrührt. Bei Elektrolyse eines reinen Alkyljodids erhält man an der Kathode allein einen gesätt. KW-stoff: ausgehend von Methyljodid Methan, von Äthyljodid Äthan usw., das heißt den KW-stoff, der entsteht, wenn man in der Formel des Esters das J-Atom durch ein H-Atom ersetzt. — 4. Kathod. abgeschiedener O_2 scheint nicht durch Ggw. von W. bedingt zu sein, sondern aus im Bade gelöstem Luftsauerstoff zu stammen. Die Abwesenheit von mol. J an der Kathode widerlegt die Hypothese einer Red. des Esters durch nascierenden Wasserstoff. Daher erscheint, wie eingangs vermutet, die Annahme einer teilweisen Ionisation der gelösten Ester als die einfachste. Die so an der Kathode abgeschiedenen Alkylionen vereinigen sich hier mit nascierendem H; im Falle von Äthyljodid nach $C_2H_5 + H = C_2H_6$. Es kann sich kein Butan bilden, weil die Rk. in einer Zone von sehr beweglichem, hochakt. Wasserstoff erfolgt. Eine verschied. Beweglichkeit von verschied. Alkylionen scheint sich auch in dem verschied. Verhältnis der entwickelten Voll. KW-stoff zur gleichzeitigen Wasserstoffabscheidung abzuzeichnen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226**. 1520—22. 10/5. 1948.) 381.400

C. Ernst Redemann, Saul W. Chaikin und **Ralph B. Fearing**, *Flüchtigkeit und Dampfdruck von acht 2-Chloräthylalkyl (oder Cycloalkyl)-sulfiden.* Bei vorwiegend 20, 40 u. 60° werden die Dampfdrucke von $ClC_2H_4SCH_3$, $ClC_2H_4SC_2H_5$, $(ClC_2H_4)_2S$, $ClC_2H_4SCH_2CH=CH_2$, $ClC_2H_4SCH_2C_6H_5$, $ClC_2H_4SC_5H_6Cl$, $ClC_2H_4SC_6H_{10}Cl$ u. $(ClC_2H_4)_2S_2$ nach der Mitführungsmeth. untersucht. Angegeben werden die Konstanten der Dampfdruckgleichung $\log p = A - B/T$ sowie der Gleichung, die die Flüchtigkeit angibt, ausgedrückt in mg Substanz pro Liter N_2 oder Luft. Als Fehlergrenze werden zwischen 0 u. 60° 1—2% angegeben. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 631—33. Febr. 1948. Chicago, Univ.) 205.400

H. E. Bent und **R. J. Francel**, *Der Dampfdruck von „Senfgas" (β.β'-Dichloräthylsulfid), von Diphenyläther und ihren Mischungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Dampfdrucke von *β.β'-Dichlordiäthylsulfid* u. *Diphenyläther* sehr reinen Zustandes nach der Mitführungsmeth. bestimmt, ebenso die ihrer Gemische. Die Versuchsfehler werden unter 0,1% gehalten, Korrekturen für die Löslichkeit von Luft in Lost sowie für Abweichungen vom idealen Gasgesetz werden nicht gemacht. Für Senfgas wird die Dampfdruckgleichung $\log p = 9{,}4819 - 3117{,}2/T$ u. für Diphenyläther $\log p = 9{,}5842 - 3351{,}9/T$ angegeben, die Gemische zeigen geringe positive Abweichungen vom Raoultschen Gesetz, die nach Hildebrand mit Hilfe des Molvol. u. ihres im Gemisch vorhandenen prozentualen Raumanteils ausdrückbar sind. Die Aktivitätskoeffizienten von Senfgas bei 30, 40 u. 50° werden für den ganzen Mischungsbereich angegeben. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 634—37. Febr. 1948. Columbia, Univ.) 205.400

C. Ernst Redemann, Saul W. Chaikin, Ralph B. Fearing und **Dora Benedict**, *Flüchtigkeit und Dampfdruck von neun organischen Arsinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Mitführungsmeth. unter Benutzung von Stickstoff als Trägergas werden im Temp.-Bereich von 0—60° die Dampfdrucke u. Flüchtigkeiten folgender Verbb. bestimmt: *Dichlormethyl-, Dichloräthyl-, Dibromäthyl-, Dichlor-n-propyl-, Dibrom-n-amyl-, Dichlorphenyl-, Dichlor-(2-chlorvinyl)-, Bis-(2-chlorvinyl)-methyl-* u. *Cyanäthyl-n-propylarsin.* Angegeben werden die Konstanten der Gleichungen für Dampfdruck u. Flüchtigkeit, im Meßbereich ist die Fehlergrenze kleiner als ±2%, bei Extrapolation etwas größer. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 637—39. Febr. 1948. Chicago, Univ.) 205.400

Ernst Trommsdorff, Herbert Köhle und Paul Lagally, *Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters.* Die Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters mit Benzoylperoxyd erfolgt nach einer Periode stationärer Geschwindigkeit, beginnend bei ca. 20 bis 25% Umsatz mit starker Beschleunigung. Ursache für diese Erscheinung ist das im Monomeren gelöste Polymerisat, das die Diffusion der wachsenden Mol.-Ketten hemmt u. dadurch den Abbruch der Kettenrk. durch gegenseitige Absättigung zweier Mol.-Ketten verhindert, während die Diffusion des Monomeren nicht gestört wird. Infolgedessen nehmen die Reaktionsgeschwindigkeit u. gleichzeitig der Polymerisationsgrad zu. Hemmung der Diffusion u. damit beschleunigte Polymerisation wird auch durch andere im Monomeren gelöste hochmol. Substanzen oder durch Festlegung der Lage der wachsenden Makromoll. durch Vernetzen mit Verbb. mit zwei polymerisationsfähigen Doppelbindungen erreicht. Nach diesem Schema verlaufen Block- u. Perlpolymerisation. — Bei der Polymerisation in guten Lösungsmitteln für das Polymerisat wird die Diffusion für die wachsenden Mol.-Ketten durch die Anwesenheit des Lösungsm. aufrecht erhalten, es erfolgt keine explosionsartige Polymerisation. In schlechten Lösungsmitteln bzw. Fällungsmitteln für das Polymere wird die Diffusion bes. stark behindert, da schon die wachsenden Mol.-Ketten ausflocken. Infolgedessen ist die Explosion heftiger u. der Polymerisationsgrad höher als bei Polymerisation des unverd. Monomeren. Während Block- u. Perlpolymerisate, die in zwei unterscheidbaren Phasen, also mit explosionsartigem Verlauf, entstanden sind, zwei Maxima der Massenverteilung zeigen, wird bei vor der Explosion abgetrenntem Polymerisat u. bei Lösungspolymerisaten in guten Lösungsmitteln nur ein Maximum gefunden. — Die Emulsionspolymerisation erfolgt in zwei Phasen, zuerst über die wss. Lsg., wobei rasche Polymerisation erfolgt, weil W. ein Fällungsmittel für das Polymerisat ist, dann auch in den in W. suspendierten Polymerisatteilchen, in denen sich Monomeres löst. Diese beiden Phasen u. die Unterschiede zur Perlpolymerisation lassen sich durch Verss. mit verschied. wasser- bzw. organ. lösl. Stabilisatoren u. Beschleunigern nachweisen. Wesentlich ist der Einfl. des Rührens bei der Emulsionspolymerisation, veranlaßt durch Sauerstoffhemmung. — Der gefundene Reaktionsmechanismus hat auch für andere Polymerisationen mehr oder weniger Bedeutung, eine Verallgemeinerung ist jedoch nicht möglich. (Makromolekulare Chem. 1. 169—98. Jan. 1948. Darmstadt, Röhm & Haas.) 257.400

Werner Kern, *Über den Einfluß des molekularen Sauerstoffs auf die Polymerisation ungesättigter Verbindungen.* Mol. Sauerstoff spielt bei der Polymerisation ungesätt. Verbb. eine eigenartige Doppelrolle. Er bildet mit diesen ungesätt. Verbb. Peroxyde, die wie andere Peroxyde polymerisationsbeschleunigend wirken. Er lagert sich aber auch an radikalartige Polymerisationskeime oder an wachsende Ketten an u. wirkt dadurch polymerisationshemmend. Die Autoxydation der ungesätt. Verbb. u. die Hemmungsrk. konkurrieren miteinander u. bestimmen das Reaktionsgeschehen. (Makromolekulare Chem. 1. 199—208. Jan. 1948. Mainz, Univ., Organ.-chem. Inst.) 257.400

Werner Kern, *Die Katalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen.* Die Polymerisation ungesätt. Verbb. mit Hilfe von Peroxyden wird durch Zusatz von Reduktionsmitteln, die die Polymerisation nicht hemmen, beschleunigt. Polymerisationen werden durch Redoxrkk. ausgelöst. Es werden einige wirksame Redoxsysteme für die Polymerisation in Emulsion, in Substanz u. in Lsg. behandelt. Zur Deutung der Redoxbeschleunigung wird die Bldg. freier Radikale bei der Redoxrk. angenommen. Diese Radikale sind die Reaktionskeime des Kettenwachstums. (Makromolekulare Chem. 1. 209—28. Jan. 1948. Mainz, Univ., Organ.-chem. Inst.) 257.400

Werner Kern, *Über den Primärakt der mit Hilfe von Peroxyden ausgelösten Polymerisation ungesättigter Verbindungen.* Der Primärakt der peroxyd. Polymerisation ungesätt. Verbb. besteht wahrscheinlich in der Bldg. freier Radikale, die bei der Umsetzung des Peroxydes mit der ungesätt. Verb. oder einem anderen H-Donator entstehen. Diese Anschauung steht in Übereinstimmung mit derjenigen über die Polymerisation mit Hilfe von Redoxsystemen; sie kann ferner den Einbau der Peroxyde in die Polymerisatketten erklären. Es werden die Hypothese der Bldg. akt. Sauerstoffs, der Peroxydzerfall nach Gelissen, Böeseken u. Hermans, Wieland, Hey u. Waters, ferner die Anschauungen von Breitenbach über die peroxyd. Polymerisation diskutiert. (Makromolekulare Chem. 1. 229—48. Jan. 1948. Mainz, Univ., Organ.-chem. Inst.) 257.400

Werner Kern, *Die Metallredoxkatalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.* Die Polymerisation ungesätt. Verbb. in Substanz, Lsg. oder Emulsion mit Hilfe von Oxydationsmitteln (Peroxyden) u. Reduktionsmitteln (Redoxsystemen) wird durch Zusatz von kation. 2- oder 3-wertigen Eisen stark beschleunigt. Die Erklärung wird in einer Übertragungskatalyse der Redoxrk. durch das reversible $Fe^{\cdot\cdot}$–$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Redoxsyst.

gesehen, wobei $Fe^{\cdot\cdot}$ monovalent oxydiert wird u. Peroxydradikale gebildet werden; $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird durch das Reduktionsmittel reduziert. Die Polymerisation in Substanz u. in Lsg. mit Hilfe von Redoxsystemen wird außer durch Fe-Verbb. auch durch andere lösl. Metallverbb., bes. solche der Schwermetalle, beschleunigt. Es werden „Wirksamkeitsreihen" aufgestellt.. Die Deutung der Metallredoxkatalyse ist schwieriger als die der Eisenredoxkatalyse, da die Annahme eines Wertigkeitswechsels der Metalle nicht in allen Fällen möglich ist. (Makromolekulare Chem. 1. 249—68. Jan. 1948. Mainz, Univ., Organ.-chem. Inst.) 257.400

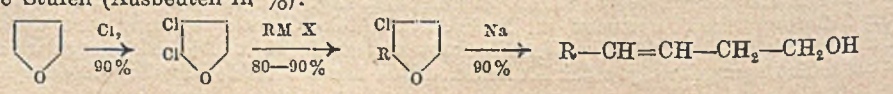
Earl C. Chapin, George E. Ham und Reid G. Fordyce, *Mischpolymerisation.* IV. Mitt. *Die Gültigkeit der Gleichung für 3-Komponenten-Polymere für die Systeme: Styrol–Vinylchlorid–Acrylsäuremethylester und Styrol–Vinylchlorid–Acrylnitril.* (III. vgl. C. 1948. I. 1290.) Die Gemische Vinylchlorid–Styrol, Vinylchlorid–Acrylsäuremethylester u. Vinylchlorid–Acrylnitril verschied. Zus. wurden polymerisiert. Der Geh. der Polymeren an einer Komponente wurde ermittelt u. gegen die Zus. der Ausgangsmischungen aufgetragen. Die Übereinstimmung der bei Lösungs- u. Emulsionspolymerisation erhaltenen Kurven miteinander erhärtet den „Ölphasen"-mechanismus. Die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Systeme wird mitgeteilt, bei deren Benutzung sich die Gültigkeit der von Alfrey u. Goldfinger (J. chem. Physics 12. [1945.] 322) aufgestellten Gleichung für 3-Komponenten-Systeme ergibt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 538—42. Febr. 1948. Dayton, O., USA., Monsanto Chem. Co.) 102.400

F. T. Wall und L. F. Beste, *Eigenschaften von Polymeren als Funktionen des Umsatzes.* III. Mitt. *Molekulargewichte von in Flaschen polymerisiertem GR-S.* (II. vgl. C. 1948. I. 1388.) Es werden die osmot. Mol.-Geww. von in Flaschen polymerisiertem GR-S (Buna S) in Abhängigkeit vom Umsatz bestimmt: $\overline{M}$ (partial conversion molecular weight) $= dW/dN$. W = Gewicht des Polymeren, N ist die entsprechende Zahl von Molen. Zwischen 61 u. 74% Umsatz nimmt $\overline{M}$ negative Werte an, was mit intermol. Brückenbldg. erklärt wird. Oberhalb 74% Umsatz werden intermol. Brückenbldg. u. Abbau von Bedeutung. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1761—64. Juli 1947. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 257.400

Paul J. Flory, *Die Thermodynamik der Krystallisation von Hochpolymeren.* I. Mitt. *Durch Streckung hervorgerufene Krystallisation.* (Vgl. C. 1948. II. 1054.) Es wird eine Theorie der Krystallisation gedehnter Polymerer mit Netzstruktur (z. B. vulkanisierter Kautschuk) unter Benutzung der statist. Mechanik, ähnlich wie bei der Theorie der Kautschukelastizität, entwickelt. Unter vereinfachenden Annahmen werden Ausdrücke abgeleitet, die die Temp. des Krystallisationsbeginns mit der Dehnung, den Grad der Krystallisation mit der Streckung u. Temp. u. die Elastizität beim Krystallisationsgleichgewicht mit der Dehnung bei konstanter Temp. in Beziehung bringen. Die reziproke absol. Temp. des Krystallisationsbeginns fällt linear mit einer einfachen Funktion der Dehnung u. der mittleren Anzahl der Kettenglieder zwischen den Querverbindungen. Beim Gleichgewicht sind nur mäßige Krystallisationsgrade zu erwarten. In Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz vermindert die Gleichgewichtskrystallisation die Spannung der gedehnten Proben. Scheinbare Abweichungen zwischen einigen Voraussagungen u. Beobachtungen werden auf starke Abweichungen vom Krystallisationsgleichgewicht zurückgeführt, wenn nämlich die Krystallisation während des Dehnungsprozesses vor sich geht. Eine bessere Gleichgewichtseinstellung wird daher unter Bedingungen erreicht, die eine Krystallisation während der Dehnung vermeiden. Nur wenige Verss. wurden in dieser Weise bisher durchgeführt, aber diese bestätigen qualitativ die Theorie. Die Gründe für das schnelle Anwachsen der Spannung der bei der Dehnung auftretenden Krystallisation werden untersucht. Es wird darauf hingewiesen, daß die kryst. u. amorphen Bereiche besser nicht als besondere Phasen angesehen werden. Deshalb stellt auch die Umwandlung vom amorphen zum kryst. Polymeren keine Phasenumwandlung dar. (J. chem. Physics 15. 397—408. Juni 1947. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co.) 205.400

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

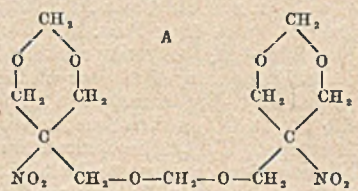
H. Normant, *Synthese des 3-Hexen-1-ols.* Vf., der auf das Vork. des 3-Hexen-1-ols in Aromastoffen u. dessen Synth. nach Stoll u. Ronoś sowie des Homologen 3-Penten-1-ols nach Goethals näher eingeht, beschreibt eine neue Synth. des nach 2 techn. Verff. gewonnenen Tetrahydrofurans. Die Synth. des 3-Hexen-1-ols umfaßt die Stufen (Ausbeuten in %):



Die Endausbeute beträgt 65—73% bezogen auf Tetrahydrofuran. Der Reaktionsmechanismus zeigt, daß die Herst. anderer Homologen möglich ist (Penten-3-ol-1). Für die Synthesen des Jasmons, der Dienole u. Dienale kann man vorteilhaft ebenfalls das Tetrahydrofuran einsetzen. (Ind. Parfumerie 3. 136—38. Mai 1948.) 407.459

P. A. Rossiskaja und **M. I. Kabatschnik**, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Organophosphorverbindungen.* VI. Mitt. *Über die Reaktion von Äthylenoxyd mit Phosphortribromid.* (V. vgl. C. 1948. I. 441.) Je nach den angewandten Mengenverhältnissen werden bei Einw. von PBr_3 auf $(CH_2)_2O$ bei —10 bis —5° Anlagerungsprodd. mit 1, 2 oder 3 Moll. $(CH_2)_2O$ gebildet. Das mit 3 Moll. erhaltene *β. β'. β''*-Tribromäthylphosphit $P(OCH_2CH_2Br)_3$ isomerisiert sich beim Erhitzen auf 120—130° zum *β. β'*-Dibromäthylester der *β*-Bromäthylphosphinsäure, Nadeln mit F. 48—49°, lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in Wasser. Dieses liefert mit PCl_5 (Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140—145°) das Chloranhydrid der *β*-Bromäthylphosphinsäure, an der Luft rauchende Fl., $n_D^{20} = 1{,}5210$, $D.^{20}_0 = 1{,}8262$, $D.^{20}_4 = 1{,}8242$, aus der mit W. in exothermer Rk. die Säure selbst in Blättchen mit F. 86—87° entsteht; deren Anilid schm. bei 169—170°. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 389—95. Juli/Aug. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.503

Murray Senkus, *Acetale von Nitroalkoholen und entsprechende Aminoacetale.* Die nach Adkins u. Wade Adams (vgl. J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 1358) zur Bldg. von Acetalen verwendeten Katalysatoren $CaCl_2$ bzw. trockene HCl werden im Fall der Nitroalkohole durch Benzol- u. p-Toluolsulfonsäure ersetzt. Z. B. werden 1 Mol Nitroalkohol, 0,56 Mol Trioxymethylen, 200 ccm Toluol u. 0,5 g Katalysator unter Rückfluß bis zum Ende der H_2O-Entw. erhitzt. Nach Waschen mit Bicarbonatlsg. wird Toluol abdest. u. der Rückstand aus PAc. umkrystallisiert. Ausbeuten um 95%. — *Bis-(2-nitroisobutoxy)-methan*, $C_9H_{18}O_6N_2$, F. 62,1°, aus 2-Nitro-2-methyl-1-propanol (I) u. Trioxymethylen. *Bis-(2-nitro-1.2-dimethylpropoxy)-methan*, $C_{11}H_{22}O_6N_2$, F. 54,5°, aus 3-Nitro-3-methyl-2-butanol. *Bis-(2-nitrobutoxy)-methan*, $C_9H_{18}O_6N_2$, Kp.$_4$ 166°, $n_D^{20} = 1{,}4506$, $D.^{20}_{20} = 1{,}1575$, aus 2-Nitro-1-butanol. *Bis-(2-nitroisobutoxy)-phenylmethan*, $C_{15}H_{22}O_6N_2$, F. 63,0°, aus I u. Benzaldehyd. *Bis-(2-nitroisobutoxy)-isopropylmethan*, $C_{12}H_{24}O_6N_2$, F. 60,0°, aus I u. Isobutyraldehyd. *1.5-Bis-(1-nitro-3.5-dioxacyclohexyl)-2.4-dioxapentan*, $C_{11}H_{18}O_{10}N_2$ (A), F. 162,2°, aus Tris-(oxymethyl)-nitromethan u. Formaldehyd. — Die dargestellten Nitroacetale wurden mit Raney-Ni (in Methanol) zu den entsprechenden Aminoacetalen hydriert. Ausbeuten um 95%. — *Bis-(2-aminoisobutoxy)-methan*, $C_9H_{22}O_2N_2$, Kp.$_2$ 72—74°, $n_D^{20} = 1{,}4410$, $D.^{20}_{20} = 0{,}9277$. *Bis-(2-amino-1.2-dimethylpropoxy)-methan*, $C_{11}H_{26}O_2N_2$, Kp.$_2$ 90—92°, $n_D^{20} = 1{,}4511$, $D.^{20}_{20} = 0{,}9342$. *Bis-(2-aminobutoxy)-methan*, $C_9H_{22}O_2N_2$, Kp.$_{9,5}$ 126,2—127,7°. *Bis-(2-aminoisobutoxy)-phenylmethan*, $C_{15}H_{26}O_2N_2$, Kp.$_2$ 121—122°, $D.^{20}_{20} = 0{,}9939$. *Bis-(2-aminoisobutoxy)-isopropylmethan*, $C_{12}H_{28}O_2N_2$, Kp.$_2$ 90—92°, $n_D^{20} = 1{,}4388$, $D.^{20}_{20} = 0{,}8892$. *1.5-Bis-(1-amino-3.5-dioxacyclohexyl)-2.4-dioxapentan*, $C_{11}H_{22}O_6N_2$, Kp.$_7$ 215°, $n_D^{35} = 1{,}4850$, $D.^{33}_{33} = 1{,}2413$. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1380—81. Juni 1947. Terre Haute, Ill., Commercial Solvents Corp.) 392.528



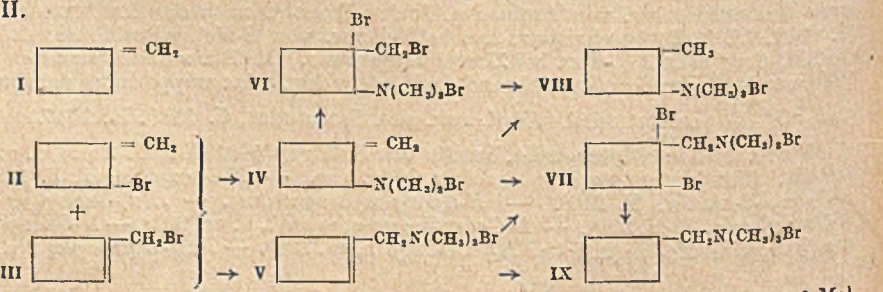
Marcel Mourgue, *Über die Darstellung von α-Guanidosäuren sowie Guanidinderivaten von Aminen und Aminoalkoholen.* Es wird die Darst. einer Reihe von α-Guanidosäuren sowie Guanidinderivv. von Aminen u. Aminoalkoholen nach der Schütteschen Rk. (C. 1943. II. 2142) beschrieben, das heißt Einw. von S-Methylisothioharnstoff auf die NH_2-Gruppe in NH_3-Lsg. bei Zimmertemperatur. Die Rk. verläuft zuweilen unter Bldg. von Methylmercaptan, während ein H-Atom der Aminogruppe durch den Guanylrest $-C(=NH)-NH_2$ ersetzt wird. (Farbenrk. von Sakaguchi, C. 1925. II. 1547.)

Versuche: *Glykocyamin*, bereits von Schütte (C. 1943. II. 2142) u. a. dargestellt, fällt unter starker Mercaptanbldg. aus. — *N-Guanylalanin*, F. 188°. — *N-Guanyl-β-alanin*, F. 216°. — *N-Guanylasparaginsäure.* — *N(α)-Guanyllysin.* — *N-Guanylserin*, F. ca. 205°. — *N-Guanylisoserin*, aus W., F. ca. 202°. — *N-Guanylthreonin*, $[CH_3 \cdot CHOH \cdot CH \cdot (NH \cdot C(=NH) \cdot NH_2) \cdot COOH]$, F. ca. 220°. — *N.N-Diguanylcystin*, $[-S \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (NH \cdot C(=NH) \cdot NH_2) \cdot COOH]_2$, F. 216°. — *N-Guanylmethionin*, $[CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$

$CH\cdot(NH\cdot C(=NH)\cdot NH_2)\cdot COOH$], Krystalle aus W., F. 173°. — *N-Guanylphenylalanin*, F. ca. 204°. — *N-Guanyltyrosin*, F. 209°. — *N-Guanyl-N'-methylmercaptoputrescin*, F. ca. 280°. — *N-Guanylcolaminhydrochlorid*, unlösl. in W. u. A.; zerfällt in ca. 7 Tagen. — Das Guanidinderiv. des Arginins (*α.δ-Diguanidovaleriansäure*) u. das Guanidinderiv. des 3-Amino-1-propanols (*3-Guanido-1-propanol*) wurden nach Sakaguchi (l. c.) dargestellt, ließen sich jedoch von ihren Verunreinigungen nicht trennen. — Es werden anschließend einige Betrachtungen über die Anwendbarkeit der Sakaguchi-Rk. auf Proteine angestellt sowie die relative Intensität der Sakaguchi-Farbenrk. besprochen u. an Hand einiger Guanidinderivv. tabellar. dargestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 15. 181—85. Jan./Febr. 1948.) 401.873

A. E. A. Werner und J. Gray, *Untersuchungen über die Polymerisation der Cyansäure unter besonderer Berücksichtigung der Dicyansäure.* Bei der Polymerisation von *Cyansäure* (I) entsteht bekanntlich bei 0—20° je nach Temp. ein variables Mischungsverhältnis von 2 Polymeren, der *Cyanursäure* u. des *Cyamelids*. Vff. untersuchten diesen Vorgang bei —20°, wobei die Annahme von Werner (J. chem. Soc. [London] 103. [1913.] 1010), daß I je nach steigender oder fallender Temp. aus einem veränderlichen *Keto-Enol*-Gleichgewicht besteht, bestätigt wird. Nach Davis u. Blanchard soll I in wss. u. alkohol. Lsg. zu *Dicyansäure* (II) dimerisieren, ist aber als Zwischenprod. an Hand der Biuretbldg. schwer zu fassen. Vff. konnten aber weder II nachweisen, noch einen Zusammenhang zwischen der beobachteten Biuretbldg. u. der sich angeblich bildenden II finden. Hierzu werden Betrachtungen über die Genauigkeit u. die für die Biuretrk. typ. Reaktionsgruppen wiedergegeben. Es folgen theoret. Erörterungen über die Bildungsmöglichkeit von II im Vgl. zur darstellbaren Thiodicyansäure, $H_2N{-}CO{-}N{=}C{=}S$, u. zur Bldg. von Allophanaten, wobei eine Darstellungsmöglichkeit von II angezweifelt wird. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 24. 209—14. Juli 1947.) 203.1010

Edwin R. Buchman und David R. Howton, *Cyclobutanderivate.* IV. Mitt. *Ziegler-Bromierung von Methylencyclobutan.* Unter verschied. Bedingungen wurde die Rk. zwischen N-Bromsuccinimid u. Methylencyclobutan (I) untersucht u. gefunden, daß die Rk. in CCl_4 zwar schneller verläuft, in Bzl. jedoch höhere Ausbeuten an allylischen Bromiden, C_5H_7Br, erhalten werden; in beiden Fällen ist Zusatz geringer Mengen Dibenzoylperoxyd vorteilhaft. In Bzl. entstanden in Ggw. von Peroxyd (Ausbeuten auf Bromsuccinimid bezogen): 14% einer C_5H_7Br-Fraktion, 56% Methylencyclobutandibromid, 15% N-Phenylsuccinimid u. 66% Succinimid. In CCl_4 ohne Peroxydzusatz entstand ein weiteres Nebenprod., offenbar gebildet durch direkte 1,1-Addition von N-Bromsuccinimid an I. Das C_5H_7Br-Gemisch (II + III) war dank dem Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit mit Trimethylamin in Bzl. bei Raumtemp. trennbar. III reagierte in wenigen Min. unter Bldg. von V, während die völlige Umwandlung von II in IV mehrere Wochen erforderte. Nach den isolierten Mengen IV u. V beträgt das Verhältnis von II : III im Gemisch etwa 15 : 1. Die Struktur von V (u. indirekt die von IV) wurde bestätigt durch Inbeziehungsetzen zum bekannten IX mittels der kürzlich (vgl. Howton, C. 1948. II. 721) beschriebenen zweistufigen Reduktionsmethode. Bromaddition an V ergab VII, das bei der katalyt. Hydrierung IX ergab. Bromierung von IV lieferte nicht nur das mit VII isomere VI (das bei Red. das mit IX isomere VIII ergab), sondern auch durch eine neue Umlagerung in etwa gleicher Menge VII. Einen von möglichen Umlagerungen freien Konstitutionsbeweis lieferte die direkte katalyt. Red. von IV u. V. Letzteres ergab IX, während aus IV in relativ guter Ausbeute VIII erhalten wurde. Diese Synth. von VIII bestätigt die angenommene Konst. von VI u. VIII.

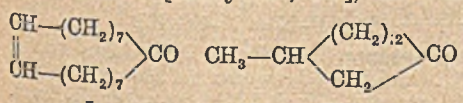


Versuche (Alle FF. korr.): Ziegler-Bromierung von 1,044 Mol I mit 1,0 Mol N-Bromsuccinimid (+0,01 Mol Dibenzoylperoxyd) in 740 ml Bzl. bei 75—80° (6,5 Stdn.) ergab *Gemisch von* II *u.* III, $Kp._{70}$ 55,2—56,7°, entfärbt aceton. $KMnO_4$, langsam Br_2

in CCl_4, gibt mit alkohol. $AgNO_3$ einen Nd. u. wird am Licht dunkel; *Methylencyclobutandibromid*, hellgelbes tränenerregendes Öl, Kp. 43—50°, $n_D^{25} = 1{,}532$, $D.^{25}_4 = 1{,}801$, entfärbt aceton. $KMnO_4$ rasch u. gibt mit Dimethylamin in Bzl. einen Nd.; *Succinimid* u. *N-Phenylsuccinimid* (Ausbeuten unter diesen Bedingungen s. oben). Beschrieben wird weiter die Umsetzung in anderen Lösungsmitteln mit u. ohne Peroxydzusatz; in CCl_4 ohne Peroxyd wurde in geringer Menge eine *Verb.* $C_9H_{12}O_2NBr$, viscoses Öl, Kp.$_{0{,}25}$ 70°, isoliert. — *[2-Methylencyclobutyl]-trimethylammoniumbromid* (IV) u. *[1-Cyclobutenylmethyl]-trimethylammoniumbromid*, $C_8H_{16}NBr$ (V), Gemisch von II + III in Bzl. mit Trimethylamin umgesetzt, wobei V sofort ausfiel, F. 162,5° (vorher Sintern), stark hygroskop., entfärbt Permanganat sofort, wurde durch Darst. des *quaternären Pikrats*, $C_{14}H_{18}O_7N_4$, dunkelgelbe Blättchen, F. 126,6—127,1°, nachgewiesen. Nach längerem Stehen schied sich IV aus, hygroskop. Nadelbüschel, aus Aceton–A. F. 229° Zers.; *Pikrat*, $C_{14}H_{18}O_7N_4$, gelbe Federn aus A., F. 215—217° Zers. — Bromierung von IV mit Br_2 in Chlf. ergab VI, $C_8H_{16}NBr_3$, Blättchen aus verd. A., F. 195,5° Zers., u. aus der Mutterlauge VII, $C_8H_{16}NBr_3$, Platten aus Methanol–Aceton, F. 163 –164° Zers.; die entsprechenden *quaternären Pikrate*, $C_{14}H_{18}O_7N_4Br_2$: aus VI, Platten u. Prismen aus verd. A., F. 173°; aus VII, orangegelbe Stangen oder Körner aus verd. A., F. 172°. — Bromierung von V mit Br_2 in Chlf. ergab VII in 66,5%ig. Ausbeute. — *[2-Methylcyclobutyl]-trimethylammoniumbromid*, $C_8H_{18}NBr$ (VIII), aus IV mit H_2 in Ggw. von vorred. Pd auf $BaSO_4$ (Ausbeute 52%) bzw. durch katalyt. Red. (Howton, l. c.) von VI in theoret. Ausbeute, Platten aus Aceton–Methanol, F. 270° Zers.; das entsprechende *Pikrat*, $C_{14}H_{20}O_7N_4$, gelbe Nadelbüschel aus A., zeigte F. 244,6—244,8°. — *[Cyclobutylmethyl]-trimethylammoniumbromid* (IX), Cyclobutylcyanid wurde in A.–12n HCl in Ggw. von Pd auf Norit zu Cyclobutylmethylaminhydrochlorid (aus Aceton–A. F. 235,5°) red. u. dieses mit CH_3J in üblicher Weise zu dem IX entsprechenden *Jodid*, $C_8H_{18}NJ$, glänzende Nadeln aus Aceton–A., F. 205,6—206,5°, methyliert. Aus diesem mit Ag_2O die Base, die mit HBr IX, $C_8H_{16}NBr$, Prismen aus Aceton–Methanol, F. 220—221°, ergab. Durch Red. von VII dargestelltes IX zeigte Dimorphie; aus der unterkühlten Lsg. in Aceton–Methanol Nadeln, die bei 0° in 3 Stdn. in massive Körner, F. 219,6—220,2°, Wiedererstarren bei Herausnahme aus dem Bad, dann F. 226°, übergingen. Aus den obigen Salzen das entsprechende *Pikrat*, $C_{14}H_{20}O_7N_4$, gelborange Dendrite aus A., F. 116,5—117,1°; mit überschüssigem wss. Na-Pikrat aus den Haliden ein *Pikrat–Na-Pikrat-Doppelsalz*, $C_{14}H_{20}O_7N_4 \cdot C_6H_2O_7N_3Na \cdot 0{,}5\ H_2O$, gelbe Nadeln aus A., F. 164,4—164,7° (vorher Sintern). In geringer Ausbeute wurde IX (isoliert als Pikrat–Na-Pikrat-Doppelsalz) bei Red. von rohem V in Ggw. von Pd auf Norit erhalten; als Hauptprod. entstand Trimethylaminhydrobromid. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2517—20. Juli 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 152.1113

A. T. Blomquist und **R. D. Spencer**, *Vielgliedrige Kohlenstoffringe.* I. Mitt. *Cyclisierung einiger Diketene.* Durch Einw. von $SOCl_2$ auf höhermol. zweibas. Carbonsäuren werden die entsprechenden Säurechloride erhalten, die in äther. Lsg. durch allmählichen Zusatz von tert. Aminen (Triäthylamin, Tributylamin oder N-Äthylpiperidin) unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Diketene bzw. deren Polymere übergehen. Durch mehrstd. Kochen der letzteren mit alkohol. KOH erfolgt Verseifung u. Entcarboxylierung unter Entstehung von ringförmigen Ketonen u. Diketonen. Auf diese Weise wird z. B. Suberinsäure in *Cycloheptanon*, Kp.$_{735}$ 176°, Ausbeute 33,3%, u. *1.8-Cycloletradecandion*, $C_{14}H_{24}O_2$, Platten aus A., F. 147,5—148°, Ausbeute 10% (*Disemicarbazon*, $C_{16}H_{30}O_2N_6$, F. 261°; *Dioxim*, $C_{14}H_{26}O_2N_2$, F. 234—235° Zers.), umgewandelt. Aus Sebacinsäure entsteht *1.10-Cyclooctadecandion*, Würfel aus Ac., F. 96—97°, Ausbeute 16%. Thapsiasäure liefert *Cyclopentadecanon* (*Exalton*), wachsartig, Kp.$_{0{,}25}$ 107 bis 108°, Ausbeute 14—20% (*Semicarbazon*, F. 190,5—191,5°), u. *1.16-Cyclotriakontandion*, Nadeln aus A., F. 77—78°, Ausbeute 1,3—5,3%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 30—33. Jan. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 132.1122

A. T. Blomquist, Robert W. Holley und **R. D. Spencer**, *Vielgliedrige Kohlenstoffringe.* II. Mitt. *Eine neue Synthese von Zibeton und dl-Muscon.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Hunsdiecker (C. 1944. II. 832) wird *16-Brom-9-hexadecensäure* (F. 40,5—42°, aus Aleuritinsäure [*Methylester*, Fl.]) über die *8-Hexadecen-1.1.16-tricarbonsäure*, F. 67 bis 69° (unrein) in *9-Octadecen-1.18-disäure*, F. 95,5—98°, u. diese nach dem im vorst. Ref. beschriebenen Verf. über das Säurechlorid u. Diketen in *Zibeton* der Formel I, $C_{17}H_{30}O$ (*Semicarbazon*, $C_{18}H_{33}ON_3$, Blättchen, F. 190—192°), übergeführt. Ausbeute, bezogen auf 9-Octadecen-1.18-disäure 31%, bezogen auf 16-Brom-9-hexadecensäure 25%, bezogen auf Aleuritinsäure 9,8%. — In ähnlicher Weise gelangt man von der *14-Brom-*



I II

3-methyltetradecansäure (*Methylester*, Fl.) über die *2-Methyltetradecan-1.11.14-tricarbonsäure* (Öl) zur *3-Methylhexadecan-1.16-disäure*, F. 74—76°, u. von dieser über das Säurechlorid u. Diketen zum *dl-Muscon* der Formel II, $C_{16}H_{30}O$; *Semicarbazon*, $C_{17}H_{33}ON_3$, F. 131,5—132,5°. Ausbeute, bezogen auf 3-Methylhexadecan-1.16-disäure 22%, bezogen auf 14-Brom-3-methyltetradecansäure 9,7%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 34—36. Jan. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 132.1122

A. T. Blomquist und **Robert W. Holley**, *Vielgliedrige Kohlenstoffringe*. III. Mitt. *Carbonsäurederivate des Cycloheptadecans*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. beschriebene Herst. von *Zibeton* (I) wird in einigen Punkten abgeändert, wodurch eine 8,5%ig. Ausbeute, bezogen auf Aleuritinsäure, erzielt wird. — I läßt sich mit Cyanessigsäureäthylester kondensieren. Das Kondensationsprod. geht durch Hydrierung, Verseifung u. Abspaltung von CO_2 in *Cycloheptadecanessigsäure* über. Ausbeute, bezogen auf I, 57%. — Aus I wird durch Hydrierung *Cycloheptadecanon* (II) erhalten. Wenn aus dem aus II u. HCN erhältlichen Cyanhydrin die OH-Gruppe eliminiert wird (durch Acetylierung, Pyrolyse u. Hydrierung), so entsteht nach der Verseifung *Cycloheptadecancarbonsäure*. Ausbeute, bezogen auf II, 40%. Wird dagegen das Cyanhydrin unmittelbar verseift, so wird *1-Oxycycloheptadecancarbonsäureamid* in 64%ig. Ausbeute gewonnen. — Durch Einw. von NaCN u. $(NH_4)_2CO_3$ auf II wird ein in 5.5-Stellung durch Hexadekamethylen substituiertes Hydantoin hergestellt. — Ferner werden die Red. von I zu *Zibetol* u. die Hydrierung des letzteren zu *Cycloheptadecanol* beschrieben.

Versuche: *18-Brom-3-oxo-11-octadecensäuremethylester*, aus 16-Brom-9-hexadecensäurechlorid u. Na-Acetessigsäureäthylester u. Behandlung des gebildeten *2-Acetyl-18-brom-3-oxo-11-octadecensäureäthylesters* mit Na-Methylat, Ausbeute 97,5%. — *18-Jod-3-oxo-11-octadecensäuremethylester*, aus dem vorigen u. NaJ in Ggw. von Aceton, Ausbeute 93,5%. — *Zibeton* (I), durch Erhitzen des vorigen mit Methyläthylketon u. K_2CO_3, F. 35—36,5°; *Semicarbazon*, F. 189—191°. — *Cycloheptadecanon* (II), durch Hydrierung von I in Ggw. von PtO_2 u. A., F. 64—65°. — *Cycloheptadecanessigsäure*, durch Einw. von Cyanessigsäureäthylester auf I, Hydrierung des Kondensationsprod. ($C_{22}H_{35}O_2N$, F. 65—68°) in Ggw. von PtO_2 u. A. u. Erhitzen des Hydrierungsprod. mit HBr u. Eisessig, Krystalle aus Aceton, F. 27—28°. — *Cycloheptadecanacetamid*, $C_{19}H_{37}ON$, aus dem vorigen über das Säurechlorid, Krystalle aus Ae., F. 134—134,8°, korr. — *Acetat des Cycloheptadecanoncyanhydrins*, durch Einw. von HCN auf II u. Acetylieren des Cyanhydrins in Ggw. von Pyridin. — *Cycloheptadecylcyanid*, durch Pyrolyse des vorigen bei 350° u. Hydrierung des gebildeten ungesätt. Cyanids in Ggw. von PtO_2 u. Alkohol. — *Cycloheptadecancarbonsäure*, durch Verseifung des vorigen mit HBr u. Eisessig. — *Cycloheptadecancarbonsäureamid*, $C_{18}H_{35}ON$, aus dem vorigen über das Säurechlorid, Krystalle aus Ae., F. 165—167°. — *1-Oxycycloheptadecancarbonsäureamid*, $C_{18}H_{35}O_2N$, durch Einw. von HCN auf II u. Verseifung des Cyanhydrins mit H_2SO_4, Nadeln aus Ae., F. 147—147,5°, korr. — *5.5-Hexadekamethylenhydantoin*, $C_{19}H_{34}O_2N_2$, durch Einw. von NaCN u. $(NH_4)_2CO_3$ auf II, Nadeln aus Ae., F. 251—252° Zers., korr. — *Zibetol*, durch Red. von I mit Al-Isopropylat u. Isopropylalkohol, F. 64—65°; *Phthalsäurehalbester*, Nadeln aus PAe., F. 117,5—119°, korr. — *Cycloheptadecanol*, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von PtO_2 u. A., F. 79—81°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 36—39. Jan. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 132.1122

H. W. Grimmel und **Jack F. Morgan**, *Die Reaktion von Diazoverbindungen mit Amidosulfonsäure*. Während unter den üblichen Bedingungen der Entfernung von HNO_2 nach dem Diazotieren von aromat. Aminen mittels Amidosulfonsäure im allg. keine Umsetzung mit den Diazoverbb. beobachtet wurde, findet bei einigen Diazoverbb. in stark saurer Lsg., wie nun gefunden wurde, eine Rk. im Sinne der Formulierung: $R{-}N = N{-}OH + H_2NSO_3H = RNH_2 + H_2SO_4 + N_2$ statt. Hierzu gehören die Diazoverbb. von *2.5-Dichloranilin*, *2.6-Dichlor-4-nitranilin* (I) u. bes. die von *5-Amino-1.2.4-triazol-3-carbonsäure* (II) u. *5-Aminotetrazol* (III); die Diazoverbb. von p-Chloranilin, Anilin u. p-Toluidin reagieren nicht mit Amidosulfonsäure. Für den Verlauf der Rk. wird folgender Mechanismus angenommen:

$$R{-}N = N{-}OH + H_2NSO_3H \longrightarrow [R{-}N = N{-}NH{-}SO_3H]$$

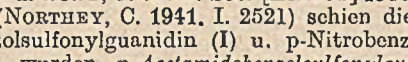
$$\Updownarrow$$

$$R{-}NH_2 + N_2 + H_2SO_4 \xleftarrow{+\,H_2O} [R{-}NH{-}N = N{-}SO_3H]$$

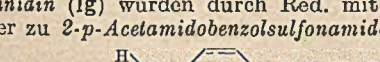
Versuche: *5-Diazo-1.2.4-triazol-3-carbonsäure* (IV), durch Diazotieren von II in verd. HCl bei —5° als Nd., Ausbeute 75%. 0,05 Mol IV werden in 200 ccm 1n HCl mit 0,15 Mol Amidosulfonsäure in 100 ccm W. versetzt. Nach 5 Min. ist unter N_2-Entw. die gesamte IV zerstört. II wurde, wie durch Titration mit 2-Naphthylamin nach erneutem Diazotieren festgestellt werden konnte, zu 95% wiedergewonnen. — Die Geschwindigkeit der Zers. der Diazoverbb. nimmt in der Reihenfolge III > *2.4-Dinitrani-*

lin > I > *2-Amino-5-nitro-N-äthylbenzolsulfonanilid* ab. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1750—51. Mai 1948. Easton, Pa., General Aniline & Film Corp., Central Res. Labor.) 179.1190

P. R. Carter, D. H. Hey und D. S. Morris, *Acylderivate von p-Aminobenzolsulfonylguanidin.* Im Hinblick auf die bei manchen Sulfonamiden in vivo mögliche Acetylierung (Diwinski u. Worobjewa, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 36. [1942.] 203) u. Entacetylierung (Rose u. Tuey, J. chem. Soc. [London] 1946. 82) u. die günstigen Eigg. mancher Acylderivv. (Northey, C. 1941. I. 2521) schien die Synth. verschied. Acylderivv. von p-Aminobenzolsulfonylguanidin (I) u. p-Nitrobenzolsulfonylguanidin (II) von Interesse. U. a. wurden *p-Acetamidobenzolsulfonylguanidin* (Ia) u. *p-Acetamidobenzolsulfonylacetylguanidin* (Ib) auf verschied. Wegen gewonnen. Auch die entsprechenden *Propionylderivv.* (Ic; Id) wurden dargestellt. *p-Aminobenzolsulfonylacetylguanidin* (Ie), *p-Aminobenzolsulfonylbenzoylguanidin* (If) u. *p-Aminobenzolsulfonyldibenzoylguanidin* (Ig) wurden durch Red. mit Raney-Ni erhalten. Ib wurde mit Acetessigester zu *2-p-Acetamidobenzolsulfonamido-6-methyl-4-oxypyrimidin* kondensiert.



I $R_1 = R_2 = H$
Ia R_1 = Acetyl; $R_2 = H$
Ib $R_1 = R_2$ = Acetyl
Ic R_1 = Propionyl; $R_2 = H$
Id $R_1 = R_2$ = Propionyl
Ie $R_1 = H$; R_2 = Acetyl
If $R_1 = H$; R_2 = Benzoyl
Ih R_1 = Acetyl; R_2 = Propionyl

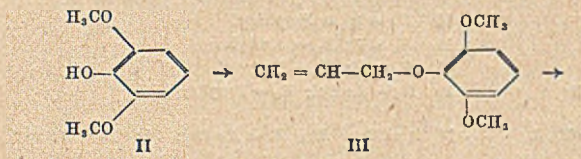


II R = H; IIa R = Acetyl; IIc R = Benzoyl

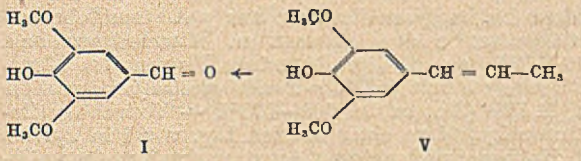
Versuche: *p-Acetamidobenzolsulfonylguanidin* (Ia), aus p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid (III) mit Guanidinnitrat nach Marshall u. Mitarbeitern (Bull. Johns Hopkins Hosp. 67. [1940.] 163), aus 50%ig. Essigsäure Platten des Monohydrats, F. 264°; daraus durch Hydrolyse mit 6nHCl *p-Aminobenzolsulfonylguanidin* (I), feine Nadeln aus 95%ig. A., F. 189° (Sintern bei 168—178°). — Vorsichtige Zugabe von überschüssigem Essigsäureanhydrid zu einer warmen Lsg. von I in Pyridin lieferte einen Nd. von Ia. 3std. Kochen eines analogen Ansatzes ergab *p-Acetamidobenzolsulfonylacetylguanidin*, $C_{11}H_{13}O_4N_4S$ (Ib), Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, Prismen aus A., F. 261°; entstand auch bei 2std. Kochen von Ia mit Acetanhydrid in Pyridin, sowie aus III mit Acetylguanidin in trockenem Pyridin (20 Min. Kochen, dann 2 Stdn. bei 100°). Beim Lösen von Ib in kalter wss. NaOH entstand nach 6std. Stehen Ia; 2std. Kochen mit 0,1nHCl lieferte I. — *N-(p-Acetamidobenzolsulfonyl)-S-methylisothioharnstoff*, $C_{10}H_{13}O_3N_3S_2$, aus III mit Methylisothioharnstoffsulfat oder -chlorid in Aceton durch Zugeben von konz. NaOH unterhalb 0°, Nadeln aus A. oder verd. A., F. 235°; lieferte mit Harnstoff bei 150° (2 Stdn.) Ia. — *p-Acetamidobenzolsulfonylacetylmethylisothioharnstoff*, $C_{12}H_{15}O_4N_3S_2$, aus vorigem mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid, Nadeln aus verd. A., F. 92°; ergibt beim Durchleiten von NH_3 bei 210° unter CH_3SH-Entw. Ib. — *p-Nitrobenzolsulfonylacetylguanidin*, $C_9H_{10}O_5N_4S$ (IIa), aus p-Nitrobenzolsulfonylchlorid mit Acetylguanidin in Pyridin oder Acetylguanidinacetat in Pyridin (15 Min. bei 100°) bzw. aus p-Nitrobenzolsulfonylguanidin (dargestellt aus dem Säurechlorid mit Guanidinnitrat) mit Essigsäureanhydrid am Rückfluß, Prismen aus A., F. 230—231°; wenig lösl. in kaltem W., lösl. in verd. NaOH unter allmählicher Abscheidung von *p-Nitrobenzolsulfonylguanidin* (II), F. 224°. — *p-Aminobenzolsulfonylacetylguanidin*, $C_9H_{12}O_3N_4S$ (Ie), durch katalyt. Red. von IIa in Ggw. von Raney-Ni in absol. A., hellgelbe Prismen aus A., F. 210°; lieferte beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Ib. Red. von IIa mit Fe-Feilicht u. $CaCl_2$ in verd. A. ergab I. — *p-Propionamidobenzolsulfonylguanidin*, $C_{10}H_{14}O_3N_4S$ (Ic), aus I mit Propionsäureanhydrid in trockenem Pyridin, Platten aus W., F. 195—196°. Bei der gleichen Umsetzung in der Siedehitze entstand *p-Propionamidobenzolsulfonylpropionylguanidin*, $C_{13}H_{18}O_4N_4S$ (Id), Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 247° (Sintern bei 240°); wurde auch aus Ic beim Kochen mit Propionsäureanhydrid erhalten. — *p-Acetamidobenzolsulfonylpropionylguanidin*, $C_{12}H_{16}O_4N_4S$ (Ih), aus Ia beim Kochen mit Propionsäureanhydrid in Pyridin, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 203°. — *p-Nitrobenzolsulfonyldibenzoylguanidin*, $C_{21}H_{16}O_6N_4S$, aus 4,88 g II mit 18 g Benzoesäureanhydrid bei 150—160° (4 Stdn.), Nadeln aus absol. A., F. 197°. — *p-Nitrobenzolsulfonylbenzoylguanidin*, $C_{14}H_{12}O_5N_4S$ (IIc), aus 19,5 g II mit 22,0 g Benzoesäureanhydrid bei 150° (3 Stdn.), dann 200° (1 Stde.), Platten aus absol. A., F. 227°; entstand in geringer Ausbeute auch beim Kochen von II mit Benzoylchlorid in Pyridin. — *p-Aminobenzolsulfonylbenzoylguanidin*, $C_{14}H_{14}O_3N_4S$ (If), aus vorigem durch Red. in Ggw. von Raney-Ni in absol. A., Nadeln aus A., F. 249°. — *p-Aminobenzolsulfonyldibenzoylguanidin*, $C_{21}H_{18}O_4N_4S$ (Ig),

aus dem entsprechenden Nitroderiv. wie voriges, hellgelbe Nadeln aus absol. A., F. 225°; Hydrolyse mit 2nNaOH ergab I. — *2-p-Acetamidobenzolsulfonamido-4-oxy-6-methylpyrimidin*, $C_{13}H_{14}O_4N_4S$, aus Ib mit Acetessigester (+$ZnCl_2$) bei 150° (3 Stdn.), Prismen aus 50%ig. Essigsäure, dann verd. A., F. 277°; wurde zum Vgl. auch aus Ia mit Acetessigester bei 160° (2 Stdn.) dargestellt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 143—47. Febr. Alderley Edge, Cheshire, British Schering Res. Inst.) 173.1218

Irwin A. Pearl, *Die Synthese von Syringaaldehyd.* Entsprechend der Vanillinsynth. aus Eugenol über Isoeugenol u. dessen Oxydation wird vom Vf. versucht, eine Synth. des *Syringaaldehyds* (I) durchzuführen. Der als Ausgangsprod. dienende *Pyrogallol-dimethyläther-1.3* (II) (vgl. Krauss u. Crede, J. Amer. chem Soc. 39. [1917.] 1433) lieferte bei der Kondensation mit Allylbromid *2-Allyloxy-1.3-dimethoxybenzol* (III), das zu 90% der Claisen-Umlagerung unterworfen werden konnte. Aus dem so gewonnenen *4-Oxy-3.5-dimethoxyallylbenzol* (IV) konnte *4-Oxy-3.5-dimethoxypropenylbenzol* (V) durch Isomerisation mit Alkalien infolge der geringen Löslichkeit der Alkalisalze in W. nur in Anilin als Lösungsm. erhalten werden. Die Oxydation von V zu I mit Nitrobenzol in Ggw. von Alkalien erfolgte in guter Ausbeute nach dem von Bots (A. P. 1 643 805 [1927]) beschriebenen Verfahren. — Die Absorptionskurven von III,



II III IV



I V

IV, V u. I entsprechen in ihrem Verlauf dem der von Patterson u. Hibbert (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1862) für die Zwischenprodd. der Vanillinherst. mitgeteilten Absorptionskurven.

Versuche: III, aus II mit Allylbromid u. K_2CO_3 in Aceton (vgl. Hahn u. Wassmuth, Ber. dtsch. chem. Ges. 67. [1934.] 702), $Kp._2$ 102°, n_D^{22} = 1,5301, Ausbeute 95%. — Hieraus durch Kochen am Rückfluß unter 75 mm Hg 90% IV, $Kp._2$ 123 bis 125°, n_D^{22} = 1,5478. Aus einer Mischung von 100 g IV, 50 g KOH u. 200 g W. werden 75 ccm W. abdest., 450 g Anilin zugegeben u. weiter dest., bis weitere 200 ccm übergegangen sind (179—180°). Aus dem erkalteten Rückstand nach dem Behandeln mit W. u. Extrahieren mit Ae. 88% V, $C_{11}H_{14}O_3$, als gelbes Öl vom $Kp._{0,05}$ 107—108°, n_D^{27} = 1,5741. — Der erkaltete Rückstand der vorst. beschriebenen Rk. wurde ohne Isolierung des V mit 400 g Nitrobenzol u. 135 g 50%ig. wss. NaOH 3 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Ansäuern, Extrahieren mit Ae. u. Isolieren als Bisulfitverb. insgesamt 75% I, $C_9H_{10}O_4$, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 109—110°. — Die UV-Absorptionen wurden mit einem Quarzspektrographen nach Beckmann, Modell DU, 1 cm Schichtdicke, 0,02 g/l, in Dioxan gemessen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1746—48. Mai 1948. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.) 179.1557

K. Vogler und **H. Koenig**, *Trennung von teilweise racemisiertem Phenylalanin in optisch-aktive und optisch-inaktive Form.* Die durch systemat. Unters. mit verschied. Diphenylaminsulfonsäuren aufgefundene große Differenz der Löslichkeit von opt.-akt. u. von opt.-inakt. *Phenylalaninsalzen* der *4'-Chlor-2-nitrodiphenylamin-4-sulfonsäure* (I) wird zur Trennung der Gemische von d.l- mit d (+)- bzw. *l*(—)-Phenylalanin benutzt, wobei zur Vermeidung von Mischkrystallbldg. aus d- u. *l*-Salz der heißen wss. Lsg. des Gemisches nur die dem jeweiligen Geh. an d.l-Form entsprechende Menge I in fester Form zugesetzt wird. Die Isomeren werden mit ca. 70% Ausbeute isoliert.

Versuche: *4'-Chlor-2-nitrodiphenylamin-4-sulfonsäure*, $C_{12}H_9O_5N_2ClS$ (I), aus dem sd. Gemisch von Na-3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonat, p-Chloranilin, Kreide, Cu u. J u. Reinigung über das Ba-Salz, aus A. mattgelbe Krystalle, F. 142°; *Ba-Salz*, orangerote Blättchen. *d.l-Phenylalaninsalz*, $C_{21}H_{20}O_7N_3ClS$, aus der sd. Lsg. von d.l-Phenylalanin in W. + I in fester Form, orangegelbe Prismen, F. 213—214° Zers., korr.; Löslichkeit: 2,12 mg/ccm W., 20,9°. *l*(—)-*Phenylalaninsalz*, aus Dioxan rote Krystalle, Sinterung bei 158°, F. 166—168°; Löslichkeit: mindestens 0,5 g/ccm H_2O, Zimmertemperatur. (Helv. chim. Acta 31. 183—88. 2/2. 1948. Basel, Aligena A.-G.) 202.1749

Richard T. Arnold und **John F. Dowdall**, *Darstellung und Reaktionen von Methylencyclohexan.* Methylencyclohexan (I) reagiert mit Paraformaldehyd, Maleinsäureanhydrid u. SO_3 unter Bldg. von 1.1-Addukten, wobei die exocycl. Doppelbindung in

den Sechsring wandert. Das aus I mit CH_2O erhaltene *2-[Δ^1-Cyclohexenyl]-äthanol* wurde zum Vgl. durch Red. von Δ^1-Cyclohexenylessigsäureäthylester mit Na–A. dargestellt. Die Stellung der SO_3H-Gruppe in der aus I mit SO_3 erhaltenen *Δ^1-Cyclohexenylmethansulfonsäure* wurde durch katalyt. Red. zu *Cyclohexylmethansulfonsäure* sichergestellt. Auch Phenylglyoxal reagiert mit I unter Bldg. eines 1.1-Adduktes, des *[α-Oxy-β-(Δ^1-cyclohexenyl)-äthyl]-phenylketons*. Der Mechanismus der Bldg. dieser Addukte wird diskutiert.

Versuche: *Hexahydrobenzylacetat*, $C_9H_{16}O_2$, durch Red. von frisch dest. Benzoesäureester in Ggw. von Raney-Ni zu Hexahydrobenzoesäureester, katalyt. Red. des letzteren mit H_2 (+ Cu-Chromit-Katalysator) bei 250° u. Acetyliorung, $Kp._{745}$ 195—196°. — *Methylencyclohexan* (I), durch Durchleiten des vorigen im N_2-Strom durch ein Stahlrohr bei 570—575°; Abtrennung der Essigsäure aus dem Reaktionsgemisch mit 10%ig. Na_2CO_3, $Kp._{738}$ 101—102°; Ausbeute 72—88%. — *2-[Δ^1-Cyclohexenyl]-äthanol*, aus vorigem mit Paraformaldehyd im Einschlußrohr (4 Stdn. bei 200—205°), $Kp._{1,8}$ 66—68°, Ausbeute 77%; *3.5-Dinitrobenzoat*, F. 80—81°. — *[α-Oxy-β-(Δ^1-cyclohexenyl)-äthyl]-phenylketon*, $C_{15}H_{18}O_2$, aus I mit Phenylglyoxal im Einschlußrohr bei 200° (12 Stdn.), hellgelbes Öl, $Kp._{0,4}$ 130—133°, Ausbeute 70%. — *Δ^1-Cyclohexenylmethylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$, aus I mit Malcinsäureanhydrid in Bzl. im Einschlußrohr bei 220—225° (8 Stdn.), Lösen des erhaltenen Öles ($Kp._{12}$ 176—178°) in 10%ig. K_2CO_3 u. Ansäuern, F. 121°; Oxydation mit wss. $KMnO_4$ bei 30° lieferte kein Cyclohexanon. — *Δ^1-Cyclohexenylmethansulfonsäure*, durch Zugeben von I in Äthylenchlorid zu einer Lsg. von SO_3 in Dioxan–Äthylenchlorid; nach Eingießen in W. wurde mit $BaCO_3$ das *Ba-Salz* dargestellt, das über das *Na-Salz* in das *S-Benzylthiuroniumsalz*, $C_{15}H_{22}O_3N_2S_2$, F. 173—173,5°, übergeführt wurde. — *Cyclohexylmethansulfonsäure*, aus Hexahydrobenzylbromid mit Na-Sulfit, oder durch katalyt. Red. des Na-Salzes der vorigen in Ggw. von Pd–Kohle das *Na-Salz*, das in üblicher Weise das *S-Benzylthiuroniumsalz*, F. 182—183°, lieferte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2590—91. Juli 1948. Minneapolis, Minn., Univ.) 152.1967

E. C. Horning und **M. G. Horning**, *Aromatisierungsstudien*. IV. Mitt. *Palladium-dehydrierung von Arylcyclohexenonen zu Phenolen*. (Vgl. C.1948. II. 1187.) Die Dehydrierung von *3-Methyl-5-[p-methoxyphenyl]-2-cyclohexen-1-on* (I) mit Pd–Kohle zu *3-Methyl-5-[p-methoxyphenyl]-phenol* (V) verläuft in verschied. Lösungsmitteln leicht bei Tempp. von 136—252° mit bis zu 82% Ausbeute. Steigerung der Reaktionstemp. über 175° gibt keine weitere Verbesserung der Ausbeute. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Dehydrierung von *3-Methyl-5-[3′.4′-dimethoxyphenyl]-2-cyclohexen-1-on* (II), *3-Methyl-5-[2′.3′-dimethoxyphenyl]-2-cyclohexen-1-on* (III) u. *3-Methyl-5-[o-methoxy-2phenyl]--cyclohexen-1-on* (IV).

Versuche: *3-Methyl-5-[p-methoxyphenyl]-phenol*, $C_{14}H_{14}O_2$ (V), aus I durch Erhitzen mit einem 5%ig. Pd–Kohle-Kontakt (VI) in verschied. Lösungsmitteln. Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F.115,5—117°. Ausbeuten bei verschied. Lösungsmitteln (Kp., Reaktionszeit, Ausbeute): Äthylbenzol 136°, 2 Stdn., 52%; Isopropylbenzol 153°, 2 Stdn., 52%; Cymol 177°, 1/4 Stde., 63%; 1/2 Stde. 70%, 1 Stde. 78%, 2 Stdn. 82%; Triäthylbenzol 214°, 2 Stdn., 76%; Phenyläther 252°, 2 Stdn., 84%; Äthylenglykol 197°, 2 Stdn., 55%; Äthylenglykolmonoäthyläther 202°, 2 Stdn., 56%. — V-*Benzoesäureester*, $C_{21}H_{18}O_3$, aus V nach Schotten-Baumann, Krystalle, F. 115—116°. — *3-Methyl-5-[2′.3′-dimethoxyphenyl]-phenol*, $C_{15}H_{16}O_3$ (VII), aus III durch Kochen mit VI in Triäthylbenzol, 2 Stdn., Krystalle aus Äthylacetat+PAe., F. 110—111,5°; 70% Ausbeute. — VII-*2.4-Dinitrophenyläther*, $C_{21}H_{18}O_7N_2$, Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 108—109°. — *3-Methyl-5-[2′.3′-dimethoxyphenyl]-phenoxyessigsäure*, $C_{17}H_{18}O_5$, aus VII, Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 88—89°. — *3-Methyl-5-[o-methoxyphenyl]-phenol*, $C_{14}H_{14}O_2$, aus IV durch Kochen mit VI in Triäthylbenzol, 2 Stdn., schwach gelbes, sehr viscoses Öl, 72% Ausbeute. — *3-Methyl-5-[o-methoxyphenyl]-phenoxyessigsäure*, $C_{16}H_{16}O_4$, aus vorst. Verb., Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 118—119°. — *3-Methyl-5-[3′.4′-dimethoxyphenyl]-phenol*, $C_{15}H_{16}O_3$, aus II durch Kochen mit VI in Triäthylbenzol, 2 Stdn., Krystalle aus Ae.+PAe., F.108—109°, Sintern ab 105°, 86% Ausbeute. — *3-Methyl-5-[3′.4′-dimethoxyphenyl]-phenoxyessigsäure*, $C_{17}H_{18}O_5$, aus vorst., Krystalle aus W. + A., F. 140—141,5°. — *α.α′-Diacetyl-β-[3.4-dimethoxyphenyl]-glutarsäurediäthylester*, $C_{21}H_{28}O_8$, aus *Veratrumaldehyd* u. Acetessigester nach Horning u. Field (C. 1947. 1563), Krystalle aus Cyclohexan + Äthylacetat, F. 136,5—138°. — *3-Methyl-5-[3′.4′-dimethoxyphenyl]-2-cyclohexen-1-on*, $C_{15}H_{18}O_3$ (II), aus vorst. durch Cyclisierung, Verseifung u. Decarboxylierung, Krystalle aus Cyclohexan + Äthylacetat, F. 88—89°, $Kp._2$ 202—207°, 55% Ausbeute. — II-*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{21}H_{22}O_6N_4$, scharlachrote Krystalle aus Bzl. + Äthylacetat, F. 196—197°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1359—61. Juni 1947. Philadelphia, Pa.) 278.2042

Roger Cantarel, *Mechanismus der Spaltung N-substituierter Benzhydrylamine.* Vf. geht davon aus, daß die Spaltung des *N-Phenylbenzhydrylamins* (I), die zum *p-Aminotriphenylmethan* (II) u. *N-Dibenzhydryl-p-aminotriphenylmethan* (III) führt, nur schwer durch Hydrolyse von I zu *Benzhydrol* (IV) u. *Anilin* (V) u. nachfolgende Kondensation von IV u. V unter Wasserabspaltung erklärt werden kann, wobei IV die OH-Gruppe u. V das p-H-Atom liefern soll u. II mit IV zu III weiterreagieren müßte. Hierzu wäre ein energ. Wasserabspaltungsmittel nötig, was bei Überschuß von W. kaum möglich sein dürfte. Diese Formulierung kann nicht zutreffend sein, da bei Einw. von NH_3 auf IV in Ggw. wasserabspaltender Katalysatoren vorwiegend *Tetraphenyläthylen* (VI) erhalten wird. Vf. nimmt an, daß in Ggw. wasserabspaltender Mittel IV 1 Mol. W. verliert u. ein *Diphenylmethylen*radikal VII bildet. VII kann dann weiter zu II u. III reagieren:

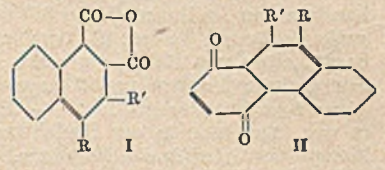
$(C_6H_5)_2 \cdot C< + H–C_6H_4–NH_2 \rightarrow (C_6H_5)_2–CH–C_6H_4–NH_2$
$2\,(C_6H_5)_2 \cdot C< + H_2N–C_6H_4–CH(C_6H_5)_2 \rightarrow [(C_6H_5)_2CH]_2N–C_6H_4–CH(C_6H_5)_2$

Die Spaltung der N-substituierten *Benzhydrylamine* beim Erhitzen in Ggw. von W. wird nach dem Schema $(C_6H_5)_2CH–NHR \rightarrow R–NH_2 + (C_6H_5)_2C<$ erklärt. Ist R ein Phenyl, werden II u. III erhalten, ist R ein Alkyl, so ist kein H-Atom vorhanden, das beweglich genug wäre, um mit VII zu reagieren, so daß VII nur mit den Elementen des W. unter Bldg. von IV reagieren kann. Für diesen Mechanismus spricht der Übergang des *Hydrochlorids* von I, wasserfrei auf 150° erhitzt, in II, III u. VI. Auch die Umlagerung von I in II durch wasserfreies Erhitzen mit dem *Hydrochlorid* von V kann Vf. erklären: das Salz greift so in das Gleichgewicht zwischen den Zersetzungsprodd. ein, daß infolge seines Überschusses die Bldg. des p-Prod. begünstigt wird. Die Spaltung N-substituierter Benzhydrylamine ist also keine wirkliche Hydrolyse, sondern wird nur durch das ionisierende Milieu des W. erleichtert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 286—88. 19/7. 1948.) 374.2420

Dimitre Ivanoff und **Tchadvare Ivanoff**, *Dehydratisierung der aryldisubstituierten β-Oxypropionsäuren. Verfahren zur Herstellung von Indonen.* Nach dem Verf. von Ivanoff u. Spassoff (Bull. Soc. Chim. ind. 49. [4] [1931.] 379) werden aus chlormethylierten KW-stoffen u. Ketonen folgende Säuren erhalten: *2.3.3-Triphenyl-3-oxypropionsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$; *3.3-Diphenyl-2-m-chlorphenyl-3-oxypropionsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot COOH$; *3.3-Diphenyl-2-p-isopropylphenyl-3-oxypropionsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot C_3H_7) \cdot COOH$, Krystalle, F. 185—186°, korr.; u. *3.3-Di-p-tolyl-2-phenyl-3-oxypropionsäure*, $(p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$, F. 183—184°, korr.; die Ausbeute beträgt 50—80%.; sie läßt sich durch Anwendung der Ketone in einem Überschuß von 50—100% auf 60—90% steigern. Die Umwandlung der genannten Säuren in Indone erfolgt durch kurzes Rühren von 1 g Säure mit 7—10 ccm konz. H_2SO_4 u. allmähliches Ausgießen unter ständigem Rühren in kaltes Wasser. Nach diesem Verf. werden aus den oben genannten Säuren folgende Verbb. hergestellt: *2.3-Diphenylindon* (Ausbeute 91%); *2-m-Chlorphenyl-3-phenylindon* (Ausbeute 85,7%), große orangefarbene Krystalle, F. 115—116°, korr.; *2-p-Isopropylphenyl-3-phenylindon* (Ausbeute 85,5%), rote Krystalle, F. 103—104°, korr.; u. *2-Phenyl-3-p-tolyl-6-methylindon* (Ausbeute 77,5%). Die nach dieser Meth. gebildeten Isomeren können auf Grund ihrer sehr verschied. Eigg. leicht voneinander getrennt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1199—1201. 12/4. 1948.) 240.2622

Dorothy Nightingale, **Ernest C. Milberger** und **Arthur Tomisek**, *Einige $\Delta^{1.10}$-Oktahydronaphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydride.* Durch allmählichen Zusatz von 1,2 Mol $AlCl_3$ zu einer Lsg. von 1 Mol Cyclohexen u. 1 Mol Fettsäurechlorid in 500 ccm CS_2 werden 2-Chlorketone gewonnen, die bei der Dest. mit Alkalicarbonat unter vermindertem Druck HCl abspalten u. in Alkyl-1-cyclohexenylketone übergehen. Auf diese Weise wurden folgende Ketone hergestellt: *Methyl-1-cyclohexenylketon* (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{14}H_{16}O_4N_4$, F. 202—203°); *Äthyl-1-cyclohexenylketon* (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{15}H_{18}O_4N_4$, F. 206—207°); *n-Propyl-1-cyclohexenylketon* (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{20}O_4N_4$, F. 160—161°); *Isopropyl-1-cyclohexenylketon* (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{20}O_4N_4$, F. 121—122°); *n-Butyl-1-cyclohexenylketon*, $C_{11}H_{18}O$, $Kp._{27}$ 133—137° (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{22}O_4N_4$, F. 147—148°); *Isobutyl-1-cyclohexenylketon* (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{22}O_4N_4$, F. 156—157°); *n-Amyl-1-cyclohexenylketon*, $C_{12}H_{20}O$, $Kp._{18}$ 121—123° (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{24}O_4N_4$, F. 118—119°). — Läßt man auf 0,5 Mol der Alkylcyclohexenylketone 0,6 Mol Grignard-Verb. mit dem gleichen Alkylrest einwirken, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung tert. bzw. sek. Carbinole in Form von hellgelben Ölen, von denen jedoch nur die folgenden analysenrein isoliert wurden: *Diäthyl-1-cyclohexenylcarbinol*, $C_{11}H_{20}O$, $Kp._1$ 60—61°; *Di-n-propyl-1-cyclohexenylcarbinol*, $C_{13}H_{24}O$, $Kp._2$ 86—88°; *Isopropyl-1-*

cyclohexenylcarbinol, $C_{10}H_{18}O$, Kp.$_{18}$ 115—118°, $n_D^{20} = 1{,}4645$. — Bei der Umsetzung von Methyl- bzw. Äthyl-1-cyclohexenylketon mit Phenyl-MgBr erfolgt nicht nur Bldg. von tert. Carbinolen, sondern auch von im Ring durch Phenyl substituierten Ketonen. Es entstehen *2-Phenylhexahydroacetophenon*, $C_{14}H_{18}O$, F. 79—80° (2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 140—141°) u. *2-Phenylhexahydropropiophenon*, Öl (2.4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{21}H_{24}O_4N_4$, hellorangefarbige Platten aus A., F. 132—133°). — Durch Erhitzen der tert. Carbinole mit $KHSO_4$ oder mit J in einer N_2-Atmosphäre werden Diene erhalten, von denen die nachst. in analysenreinem Zustande gewonnen wurden: *2-(1-Cyclohexenyl)-2-propen*, C_9H_{14}, Kp.$_{20}$ 66—68°, $n_D^{26} = 1{,}4978$; *3-(1-Cyclohexenyl)-2-penten*, $C_{11}H_{18}$, Kp.$_4$ 55—56°, $n_D^{28} = 1{,}4863$; *3-(1-Cyclohexenyl)-2-hepten*, $C_{13}H_{22}$, Kp.$_3$ 70—71°, $n_D^{27} = 1{,}4892$; *2.6-Dimethyl-4-(1-cyclohexenyl)-3-hepten*, $C_{15}H_{26}$, Kp.$_1$ 76—77°, $n_D^{26} = 1{,}4708$. — Die Diels-Alder-Rk. der Diene mit Maleinsäureanhydrid in Ggw. von Xylol führt zu *$\Delta^{4\cdot10}$-Oktahydronaphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydriden* der Formel I, in der R u R′ folgende Bedeutung haben: R = *Methyl* u. R′ = *H*, $C_{13}H_{16}O_3$, F. 76,2°; R = *Äthyl* u. R′ = *Methyl*, $C_{15}H_{20}O_3$, F. 92,8°; R = *n-Propyl* u. R′ = *Äthyl*, $C_{17}H_{24}O_3$, F. 105,8°; R = *Isobutyl* u. R′ = *Isopropyl*, $C_{19}H_{28}O_3$, F. 145°. Die Prodd. krystallisieren aus PAe. in Nadeln. Die Ausbeute beträgt 21—41%. — Durch Kondensation der Diene mit p-Benzochinon in Ggw. von Methanol können *5.8-Diketo-$\Delta^{6\cdot7}$.$\Delta^{10\cdot10a}$-dekahydrophenanthrene* der Formel II hergestellt werden, bei denen R u. R′ folgende Bedeutung haben: R = *Methyl* u. R′ = *H*, $C_{15}H_{18}O_2$, F. 102°; R = *n-Propyl* u. R′ = *Äthyl*, $C_{19}H_{26}O_2$. F. 84°. Die Verbb. krystallisieren aus Methanol in gelben Nadeln. (J. org. Chemistry 13. 357—60. Mai 1948. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.) 132.2702



F. G. Baddar, Lanson S. El-Assal und M. Gindy, *1-Phenylnaphthaline*. I. Mitt. *Die Synthese von 2′.5-Dimethoxy-1-phenyl-, 4′.7-Dimethoxy-1-phenyl- und 1-p-Tolyl-7-methylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure*. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Bernsteinsäurediäthylester (+ C_2H_5ONa) erhielten Stobbe u. Mitarbeiter (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 27. [1894.] 2405; 37. [1904.] 2241· 59. [1926.] 270) Dibenzylidenbernsteinsäure, deren Anhydrid am Sonnenlicht (Stobbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 40. [1907.] 3372) 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid lieferte; Dest. von Dibenzylidenbernsteinsäure mit $Ba(OH)_2$ ergab unter Ringschluß u. Decarboxylierung 1-Phenylnaphthalin. Bei Wiederholung der Verss. von Stobbe, Ljungren u. Freyberg (Ber. dtsch. chem. Ges. 59. l. c.) konnten die angegebenen Ausbeuten von 35—40% nicht erreicht werden; unter günstigsten Bedingungen wurden 15—20% erzielt. Kondensation von o- u. p-Methoxybenzaldehyd bzw. p-Tolualdehyd mit Bernsteinsäurediäthylester lieferte *Di-o-methoxybenzyliden-*, *Di-p-methoxybenzyliden-* u. *Di-p-toluylidenbernsteinsäure*, deren Anhydride durch Erwärmen oder durch Belichtung in *2′.5-Dimethoxy-1-phenyl-*, *4′.7-Dimethoxy-1-phenyl-* bzw. *1-p-Tolyl-7-methylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid* übergingen. Die aus letzterem dargestellte Dicarbonsäure wurde zu *1-p-Tolyl-7-methylnaphthalin* decarboxyliert, das mit einem aus 1-p-Tolyl-7-methyl-3.4-dihydronaphthalin durch Dehydrierung erhaltenen Prod. ident. war.

Versuche: *Di-o-methoxybenzylidenbernsteinsäure*, $C_{20}H_{18}O_6$, aus o-Methoxybenzaldehyd mit Bernsteinsäurediäthylester (+ A.-freiem C_2H_5ONa) in Ae. bei —14 bis —10° (12 Stdn.), dann 3 Tage bei 0°, monokline Krystalle aus Eisessig, F. 259—260° Zers.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg. mit blaßgrüner Fluorescenz. — *Dibenzylidenbernsteinsäure*, in ähnlicher Weise mit 15—20%ig. Ausbeute; Reinigung durch Fällung als Ba-Salz. — *Di-o-methoxybenzylidenbernsteinsäureanhydrid*, $C_{20}H_{16}O_5$, durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid (1—2 Stdn.), orangegelbe Krystalle aus Bzl., F. 195,5 bis 196,5° (unter Aufschäumen); löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *2′.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{20}H_{14}O_5$, aus vorigem durch Erhitzen auf 280—285° (2 Stdn.), oder in Bzl. oder Chlf. (+ etwas J_2) am Sonnenlicht (2 Tage), strohgelbe Prismen aus Eisessig, F. 245—246°. — *Di-p-methoxybenzylidenbernsteinsäure*, $C_{20}H_{18}O_6$, aus p-Methoxybenzaldehyd mit Bernsteinsäurediäthylester ähnlich der o-Verb., aus Eisessig F. 260—261°; *Anhydrid*, $C_{20}H_{16}O_5$, wie oben, orangegelbe Flocken aus Bzl.-PAe., F. 179—180°. — *4′.7-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{20}H_{14}O_5$, aus vorigem Anhydrid bei 205—210° (2 Stdn.), oder in Bzl. oder Chlf. am Sonnenlicht (4 Tage), strohgelbe Prismen aus Eisessig oder Bzl.-PAe. (Kp. 60—70°), F. 216—217°. — *Di-p-toluylidenbernsteinsäure*, $C_{22}H_{18}O_4$, entsprechend obigen aus p-Tolualdehyd mit Bernsteinsäurediäthylester, gelblichbraune Krystalle aus 70%ig. Essigsäure, F. 219—220° (bei schnellem Erhitzen); *Anhydrid*, $C_{20}H_{16}O_3$, wie oben, gelbe Prismen aus Bzl.-PAe. (Kp. 55—65°), F. 177—178°. — *1-p-*

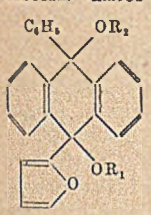
Tolyl-7-methylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid, $C_{20}H_{14}O_3$, aus vorigem Anhydrid bei 205—210° (1 Stde.), oder in Bzl. am Sonnenlicht (8 Tage), aus Bzl.–PAe. (Kp. 55—65°) F. 266—267°. — *1-p-Tolyl-7-methylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure*, $C_{20}H_{16}O_4$, aus vorigem mit verd. NaOH u. Ansäuern, Nadeln aus Bzl., F. 270—271°. — *1-p-Tolyl-7-methylnaphthalin*, durch Dehydrierung von 1-p-Tolyl-7-methyl-3.4-dihydronaphthalin (Kp.$_4$ 175—180°, aus 7-Methyl-α-tetralon mit p-Tolyl-MgJ) mit Se bei 280—285° (15 Stdn.), oder durch Decarboxylierung der vorigen, hellgelbes, fluorescierendes viscoses Öl, Kp.$_2$ 170—180°, das in Essigsäure mit HNO_3 (D. 1,42) ein *Mononitroderiv.*, $C_{18}H_{15}O_2N$, bildet, gelbbraune Krystalle aus PAe. (Kp. 55—65°), F. 94—95°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1270—72. Aug. Kairo, Univ.) 152.2711

Ss. W. Bogdanow und **N. N. Karandaschewa**, *Sulfonierung mit Salzen der schwefligen Säure.* XII. Mitt. *Einwirkung einiger Derivate der schwefligen Säure auf Anilin.* (XI. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) [1946.] 1613.) Die früher beobachtete sulfonierende Wrkg. von $K_2SO_3 \cdot 2NO$ wurde bestätigt. Beim Behandeln von Anilin in W. bei 85° mit $K_2SO_3 \cdot 2NO$ bei Ggw. von $MgSO_4$ wurde *Phenylsulfaminsäure* erhalten. 2-Oxy-3-naphthoesäure wurde bei 80—90° nicht angegriffen; beim Leiten von NO in eine wss. Lsg. der Säure u. Na_2SO_3 in der Siedehitze wurden nur geringe Mengen von *2-Oxynaphthalin-1-sulfonsäure* u. *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-1-sulfonsäure* gebildet. — Mit *Hydroxylamindisulfonsäure* (K-Salz) gab Anilin in wss. Emulsion in der Siedehitze *Phenylsulfaminsäure*, anscheinend neben geringer Menge von *Anilin-o-sulfonsäure*. — Bei Anwendung von *Quecksilbernatriumsulfit* lieferte Anilin in sd. W. *Phenylsulfaminsäure* u. *Anilin-o-sulfonsäure*. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 87—94. 1947. Iwanowsk, Chem.-technolog. Inst.) 119.2711

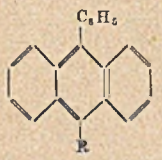
I. N. Nasarow und **M. Ss. Burmisstrowa**, *Acetylenderivate.* 53. Mitt. *Der Mechanismus der Hydratation und Cyclisation von Dieninen.* IX. *Hydratation und Cyclisation von 2-Vinyläthinyloktalinen.* (52. vgl. C. 1948. II. 1059.) Die Dehydratation von *2-Vinyläthinyl-2-dekalol* (aus KOH in äther. Lsg. u. trans-β-Dekalon + Vinylacetylen in äther. Lsg. unter Eiskühlung; dickfl. Fl., kryst. beim Stehenlassen; Kp.$_4$ 116 bis 118°, $n_D^{20} = 1{,}5228$, $D.^{20}_4 = 1{,}0004$) mit H_2SO_4 liefert ein Gemisch (I) von *2-Vinyläthinyl-$\Delta^{1.2}$-oktalin* u. *2-Vinyläthinyl-$\Delta^{2.3}$-oktalin* als Fl. mit Kp.$_3$ 100—102°, $n_D^{20} = 1{,}5482$, $D.^{20}_4 = 0{,}9435$. Durch Hydrierung von I in Methanollsg. in Ggw. von Pt erhält man *2-Butyldekalin*, Kp.$_7$ 111—112°, $n_D^{20} = 1{,}4772$, $D.^{20}_4 = 0{,}8806$. Hydratation von I in 95%ig. Methanol mit H_2SO_4 in Ggw. von $HgSO_4$ bei 60° ergibt Allyl-2-oktalylketone, u. zwar ein Gemisch (II) von *Allyl-$\Delta^{1.2}$-* u. *Allyl-$\Delta^{2.3}$-oktahydro-2-naphthylketon*, daneben *β-Methoxypropyl-2-oktalylketone*, Fll. mit Kp.$_3$ 138°, $n_D^{20} = 1{,}5052$, $D.^{20}_4 = 1{,}017$. Durch Cyclisation von II bzw. dessen Bestandteilen mit Säuren bilden sich leicht die entsprechenden *Methyloktahydrobenzindanone* mit Kp.$_{3,5}$ 127—129° (F. 63—64,5°) bzw. 124—125°; diese entstehen auch direkt aus dem Vinyläthinyldekalol oder aus I durch Einw. von H_3PO_4. Die Hydrierung von II führt zu *Propyl-2-dekalylketon*, Kp.$_4$ 103—105°, $n_D^{20} = 1{,}4780$, $D.^{20}_4 = 0{,}9486$. Bei der Cyclisation von Allyl-$\Delta^{1.2}$-oktahydro-2-naphthylketon mit HCl + H_3PO_4 bei 60—65° entsteht *3-Methyl-$\Delta^{8.9}$-oktahydro-4.5-benzindan-1-on*, Kp.$_{3,5}$ 124—125°, $n_D^{20} = 1{,}5240$, $D.^{20}_4 = 1{,}030$; dessen Hydrierung führt zur Bldg. von *3-Methyldekahydro-5.6-benzindan-1-on* mit Kp.$_3$ 112—115°, $n_D^{20} = 1{,}5040$, $D.^{20}_4 = 1{,}0135$, schwerbewegliche Flüssigkeit. Die beschriebenen Rkk. stellen ein einfaches Verf. zur Schließung eines Cyclopentanrings dar u. können zur Synth. von polycycl. Strukturen, die den Sterinen verwandt sind, angewandt werden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 353—61. Juli/Aug. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.2726

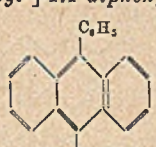
André Étienne und **Raymond Brisson**, *Meso-α-furylierte Chinole des Anthracens. Angriff des Furankerns beim meso-Phenyl-α-furylderivat.* Auf Grund einer früheren Arbeit (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. [1947.] 1175) versuchten Vff. die Rk. zu verallgemeinern, nach der bei Einw. von CH_3OH, bzw. C_2H_5OH auf Chinole meso-α-furylierter Dihydroanthracene in Ggw. von konz. HCl statt der entsprechenden Äther der Dichinole Derivv. mit reiner Anthracenstruktur entstehen. Durch Einw. von α-Furyl-MgBr auf 9-Phenyl-9-oxyanthron-(10) entstand *9-Phenyl-10-furyl-9.10-dioxy-9.10-dihydroanthracen*, $C_{24}H_{18}O_3$ (I), Krystalle, F. 204° Zers. Durch Einw. von CH_3J, bzw. C_2H_5J in Ggw. von Kali auf I wurden die *Monomethoxyverb.* II, die *Dimethoxyverb.*, $C_{26}H_{22}O_3$ (III), F. 249° Zers., u. die *Diäthoxyverb.*, $C_{28}H_{26}O_3$ (IV), in 2 stereoisomeren Formen, F. 186° Zers. u. F. 246° Zers., gebildet. Bei Einw. von wss. HCl auf in Ae. gelöstes I, II, III oder IV u. CH_3OH, C_2H_5OH bzw. $C_6H_5CH_2OH$ in der Kälte entstanden unter Ablösung des Hydroxyls,

bzw. Alkoxyls in meso-Stellung, Bldg. der Anthracenstruktur u. Öffnung des Furanringes gelbfarbige Ester der 4-[9'-Phenylanthranyl]-buten-(3)-ol-(4)-säure, $C_{24}H_{18}O_3$ (V), F. 217° Zers.; *Methylester*, $C_{25}H_{20}O_3$ (VI), F. 169° Zers.; *Äthylester*, $C_{26}H_{22}O_3$ (VII), F. 136° Zers.; *Benzylester*, $C_{31}H_{24}O_3$ (VIII), F. 145° Zers. Chromsäureoxydation dieser Verbb. führte zu 9-Phenyl-9-oxyanthron-(10). Mit Mg-Verbb. ließ sich die OH-Gruppe in den Estern nachweisen; die Enolform scheint die stabilere zu sein; die üblichen Ketonreagenzien reagierten nicht in gleichem Maße. C_6H_5MgBr reagierte mit den Estern unter Bldg. von *4-[9'-Phenylanthranyl-]-1.1-diphenylbuten-(3)-diol-(1.4)* (IX),

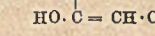


I $R_1 = R_2 = H$
II $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$
III $R_1 = R_2 = CH_3$
IV $R_1 = R_2 = C_2H_5$

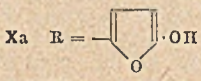




V R = H
VI R = CH_3
VII R = C_2H_5
VIII R = $C_6H_5 \cdot CH_2$



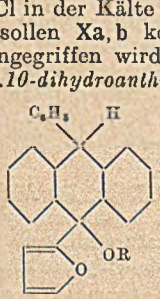
IX R = $-C(OH) = CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$

Xa R = 

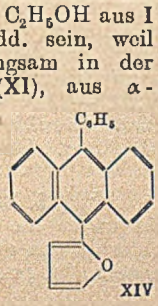
Xb R =

gelbe Krystalle, F. 229° Zers.; Einw. von $KHSO_4$ auf V führte unter Wasserabspaltung zum *2-[9'-Phenylanthranyl]-5-oxyfuran* (Xa), bzw. der tautomeren Lactonform (Xb) der Säure V, $C_{24}H_{16}O_2$, F. 248° Zers., das auch aus I bei Einw. von wss. HCl in Abwesenheit von A. erhalten wurde. Den Grund für die Stabilität der Enolform von V sehen Vff. in deren Auffassung als δ-substituierte Lävulinsäure, deren End-C-Atom das meso-C-Atom des Anthracens verkörpert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 208—10. 12/7. 1948.) 374.2782

André Étienne und **Raymond Brisson**, *Meso-α-furylierte Chinole des Anthracens. Vergleich der Wirkungen von Salzsäure auf die meso-Phenyl-α-furylierten Mono- und Dichinole.* In Fortsetzung vorst. referierter Arbeit (die Bezifferung der Verbb. entspricht der in der vorst. referierten Arbeit) stellen Vff. fest, daß bei Einw. von wss. HCl auf I, gelöst in Ac. oder Bzl., u. Abwesenheit von A. in der Kälte nicht V, sondern ohne Öffnung des Furanringes Xa, F. 248° Zers., die tautomere Form zum 2-[9'-Phenylanthranyl]-5-oxo-4.5-dihydrofuran (Xb), gebildet wird. Unter denselben Bedingungen erhielten Vff. aus III u. IV fast ausschließlich VI u. VII. Aus II wurde ein Gemisch von VI u. Xa, b erhalten. Der Strukturbeweis von Xa, b gründet sich auf das Absorptionsspektr. u. die Meth. von Zerewitinoff. Einw. von alkohol. Kali u. CH_3OH bzw. C_2H_5OH in Ggw. von HCl führt zum K-Salz bzw. den Estern von V, die auch in Ggw. von HCl in der Kälte mit CH_3OH bzw. C_2H_5OH aus I erhalten wurden. Im letzteren Falle sollen Xa, b keine Zwischenprodd. sein, weil der Kern nur beim Kochen mit A. angegriffen wird, dagegen nur langsam in der Kälte. — *9-Phenyl-10-furyl-10-oxy-9.10-dihydroanthracen*, $C_{24}H_{18}O_2$ (XI), aus α-Furyl-MgBr u. 9-Phenylanthron-(10), Krystalle, F. 169°. — XI gab mit wss. konz. HCl in CH_3OH, C_2H_5OH, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ oder Ae. *meso-Phenyl-α-furylanthracen*, $C_{24}H_{16}O$ (XIV), gelbe Krystalle, F. 170° Zers. Die gleiche Wasserabspaltung findet auch beim Behandeln mit $KHSO_4$ statt. Die Struktur von XIV gründet sich auf das UV-Spektr., die Abwesenheit von beweglichem H u. dem inakt. Verh. der Verb. gegenüber Alkali, Alkoholen u. Mg-Verbb. in der Kälte. Der *Methyläther* (XII), F. 204° Zers., u. *Äthyläther* (XIII), F. 168° Zers., aus XI mit CH_3J bzw. C_2H_5J bei Ggw. von Kali, geben bei Einw. von wss. HCl ohne Öffnung des Furankerns ebenfalls XIV. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 288—90. 26/7. 1948.) 374.2782



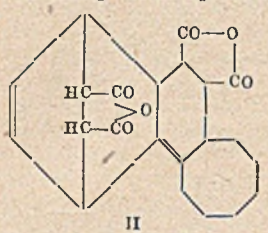
XI R = H
XII R = CH_3
XIII R = C_2H_5



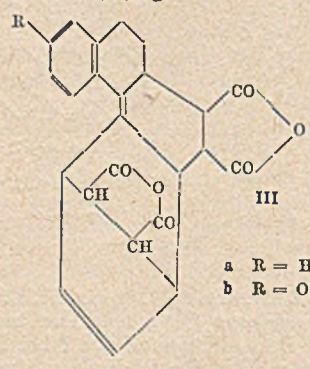
XIV

Jacob Szmuszkovicz und **Edward J. Modest**, *Kondensation von Phenylcycloalkenen mit Maleinsäureanhydrid.* I. Mitt. *Synthese von 7-Methoxy-3.4-benzphenanthren.* Vff. beschreiben die Addition von Maleinsäureanhydrid (I) an Diensysteme, deren eine Doppelbindung in einem Benzolring u. deren zweite in einem alicycl. Ring enthalten ist. 1-Phenylcyclohexen-(1) addiert I bei 220° unter Bldg. eines amorphen Adduktes, das zu *Phenanthren-9.10-dicarbonsäureanhydrid* dehydrierbar ist. 1-Phenylcycloocten-(1) reagiert mit I bei Wasserbadtemp., wobei in quantitativer Ausbeute das Bisaddukt

II entsteht, das bei der Dehydrierung mit S *1.2-Cyclooctanonaphthalin-3.4-dicarbonsäureanhydrid* liefert. 1-Phenyl-3.4-dihydronaphthalin u. 1-Phenyl-6-methoxy-3.4-dihydronaphthalin reagieren mit I unter Bldg. der Bisaddukte IIIa u. IIIb, deren Ausbeute von der Reaktionstemp. abhängig ist; sie ist mäßig bei 95°, quantitativ bei 160°. Mit S werden IIIa u. IIIb zu den Anhydriden IVa u. IVb in 100 bzw. 68,5%ig. Ausbeute aromatisiert. Decarboxylierung von IVa mit $Ba(OH)_2$ u. Cu-Bronze liefert in 70%ig. Ausbeute *3.4-Benzphenanthren*, während aus IVb das bisher noch unbekannte *7-Methoxy-3.4-benzphenanthren* in 63,7%ig. Ausbeute erhalten wird.

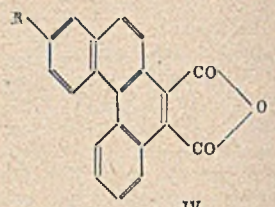


II



III

a R = H
b R = OCH_3

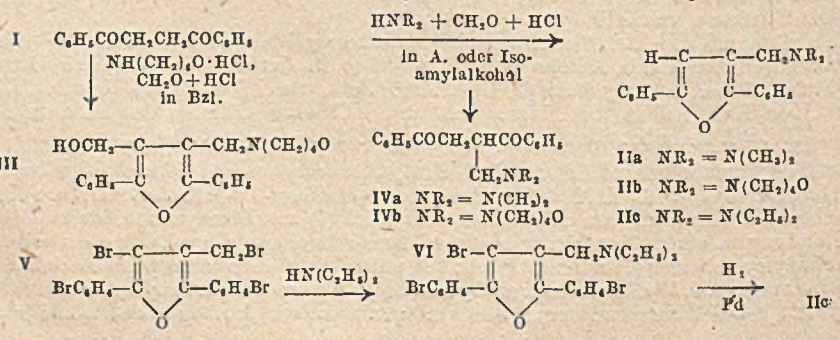


IV

a R = H
b R = OCH_3

Versuche: *Phenanthren-9.10-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{16}H_8O_3$, 1-Phenylcyclohexen-(1) mit I 3 Stdn. auf 220° erhitzt u. die durch Lösen in Essigsäure u. Fällen mit W. erhaltene hellbraune Substanz (Sintern bei 105°, bei 160° völlig geschmolzen) mit S 20 Min. auf 230—250° erhitzt, nach Sublimation bei 240—270° (0,005 mm) gelbe Stäbchen aus Essigsäureanhydrid, F. 316—317°. — *1.2-Cyclooctanonaphthalin-3.4-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{18}H_{16}O_3$, 1-Phenylcycloocten-(1) mit I 24 Stdn. auf dem Wasserbad zu II ($C_{22}H_{22}O_6$, Prismen, F. 249—250°) umgesetzt, u. dieses durch Erhitzen mit S auf 220—240° (15 Min.) dehydriert, nach Sublimation bei 220—240° (0,001 mm) gelbe Platten aus Essigsäure, F. 175—176°. — **IIIa**, $C_{24}H_{18}O_6$, aus 1-Phenyl-3.4-dihydronaphthalin mit I, Nadelbüschel aus Essigsäure, F. 315—316° Zers.; aus dem Filtrat durch Zugeben von W. eine Substanz vom F. 160—170°, wahrscheinlich die Tetracarbonsäure. — **IVa**, $C_{20}H_{10}O_3$, aus vorigem mit S bei 270—290° (9 Min.), sublimiert bei 230—245° (0,001 mm), gelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 257—258°; entstand auch bei der Dehydrierung obiger Tetracarbonsäure. — *3.4-Benzphenanthren*, aus vorigem mit $Ba(OH)_2$ u. Cu-Bronze bei 300—350°, aus A. F. 68°. — **IIIb**, $C_{25}H_{20}O_7$, aus 1-Phenyl-6-methoxy-3.4-dihydronaphthalin mit I wie oben, Prismen, F. 348 bis 349° Zers. — **IVb**, $C_{21}H_{12}O_4$, aus vorigem mit S bei 307°, dann 20 Min. bei 270—280°, nach Sublimation bei 230—300° (0,001 mm) gelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 233—234°. — *7-Methoxy-3.4-benzphenanthren*, $C_{19}H_{14}O$, aus vorigem wie oben, Platten aus Methanol, F. 90—91°; *Pikrat*, $C_{25}H_{17}O_8N_3$, rote Nadeln aus A., F. 120—121°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2542—43. Juli 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)
152.2819

Philip S. Bailey und **Robert E. Lutz**, *Die Mannich-Reaktion mit 1.2-Dibenzoyläthan.* Es wurde die Mannich-Rk. mit 1.2-Dibenzoyläthan unter Benutzung der Hydrochloride von sek. Aminen u. Paraformaldehyd in A. oder Isoamylalkohol u. in Bzl. untersucht. In A. entstanden mit den Hydrochloriden von Dimethylamin u. Morpholin



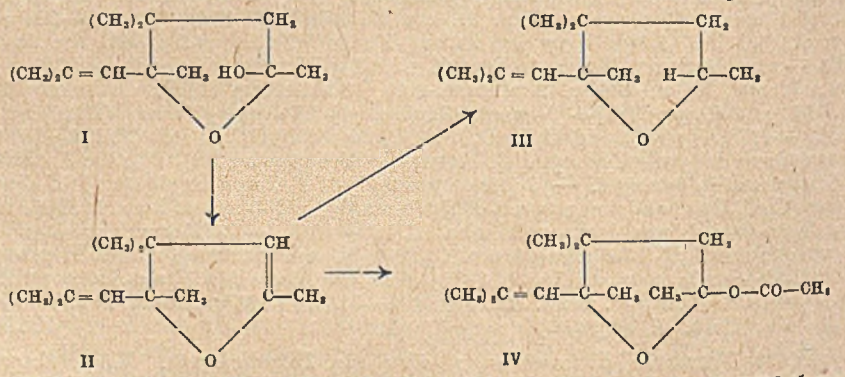
(48 Stdn. am Rückfluß) die substituierten Furane **IIa** u. **IIb**, während unter weniger sauren Bedingungen die entsprechenden *Mono-[aminomethyl]-dibenzoyläthane* (IV) in geringer Ausbeute erhalten wurden. In keinem Falle wurden Di-[aminomethyl]-dibenzoyläthane isoliert. Bei Anwendung von Diäthylaminhydrochlorid erfolgte in A. fast keine Rk., in Isoamylalkohol jedoch entstand **IIc** in 32%ig. Ausbeute; seine Konst. wurde bewiesen durch die Umwandlung von **V** in **IIc**. Durchführung der Rk. mit Morpholinhydrochlorid in Bzl. ergab ein Gemisch, aus dem etwas **IIb** u. das bekannte *3-[Oxymethyl]-4-[N-morpholinylmethyl]-2.5-diphenylfuran* (III) isoliert wurden. Wenn 1% des Vol. des Reaktionsgemisches an konz. HCl angewandt wurde, so entstand **II** als Hauptprod., während bei Anwendung der halben Menge HCl **IIb** als Hauptprod. entstand. Die Grundlage für die der Verb. **III** zugeschriebene Konst. war ihre Synth. aus **IIb** durch Brommethylierung u. Hydrolyse der Brommethylverb., sie wurde erhärtet durch Darst. des Acetats u. Benzoats.

Versuche: *1.2-Dibenzoyläthan* (I), durch Red. von trans-1.2-Dibenzoyläthylen mit $SnCl_2$ u. HCl in 95%ig. A., F. 145—147°. — *3-[N-Diäthylaminomethyl]-2.5-diphenylfuranhydrochlorid*, $C_{21}H_{23}ON \cdot HCl$ (**IIc**), aus I mit Diäthylaminhydrochlorid, Paraformaldehyd + konz. HCl, in Isoamylalkohol, 30 Stdn. am Rückfluß, aus Aceton–Ae. F. 177—179°; Ausbeute 32%. Als Nebenprod. wurde 2.5-Diphenylfuran isoliert. In A. erfolgte Rk. nur, wenn überschüssiger Paraformaldehyd 15 Tage lang täglich zugegeben wurde; Ausbeute an **IIc** 18%. In Bzl. entstand ein schwer zu trennendes Gemisch bas. Produkte. — *4-Brom-2.5-di-[p-bromphenyl]-3-[N-diäthylaminomethyl]-furan*, $C_{21}H_{20}ONBr_3$ (**VI**), aus **V** (vgl. Lutz u. McGinn, C. 1945. II. 1009) mit Diäthylamin in Isopropyläther, aus Isopropylalkohol F. 97—98°; Ausbeute 91%. 4-Brom-3-methyl-2.5-diphenylfuran reagierte unter diesen Bedingungen nicht mit Aminen. Katalyt. Hydrogenolyse von **VI** mit Pd–$BaSO_4$ in A. lieferte **IIc**. Oxydation des Furans mit HNO_3 in Essigsäure lieferte ein Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. — *3-[N-Morpholinylmethyl]-2.5-diphenylfuranhydrochlorid* (**IIb**), aus I, Paraformaldehyd u. Morpholinhydrochlorid in absol. A. + äthanol. HCl am Rückfluß, 135 Stdn., wobei alle 12 Stdn. erneut Paraformaldehyd zugegeben wurde; als Nebenprod. 2.5-Diphenylfuran. — *1.2-Dibenzoyl-1-[N-morpholinylmethyl]-äthan* (**IVb**), aus I, Morpholinhydrochlorid u. Paraformaldehyd in A., Abwesenheit von überschüssiger HCl, am Rückfluß, 40 Stdn., wobei alle 12 Stdn. Paraformaldehyd zugegeben wurde, F. 80—82°. — *3-[N-Dimethylaminomethyl]-2.5-diphenylfuranhydrochlorid* (**IIa**), aus 12 g I, 8 g Dimethylaminhydrochlorid, 5 g Paraformaldehyd, 16 Tropfen konz. HCl u. 50 ml absol. A. am Rückfluß, 34 Stdn., F. 217—220°; Ausbeute 31%. Bei Anwendung der halben Menge HCl bestanden 50% des Prod. aus **IVa**. — Die Mannich-Rk. zwischen 48 g I, 51 g Morpholinhydrochlorid, 28 g Paraformaldehyd, 200 ml Bzl. u. 2 ml konz. HCl (48 Stdn. am Rückfluß) lieferte 1 g **IIb** u. 18 g *3-[Oxymethyl]-4-[N-morpholinylmethyl]-2.5-diphenylfuran* (III), aus A. F. 176—177°; *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{23}O_3N \cdot HCl$, aus Methyläthylketon F. 178—180°. Bei Anwendung der halben Menge HCl betrug die Ausbeute an **IIb** 37%; die Ausbeute an III war um $^1/_3$ geringer. — *3-[Acetoxymethyl]-4-[N-morpholinylmethyl]-2.5-diphenylfuran*, $C_{24}H_{25}O_4N$, aus vorigem mit Essigsäureanhydrid + etwas konz. H_2SO_4, isoliert als *Hydrochlorid*, aus Isopropylalkohol F. 187—188°. — *3-[Benzoyloxymethyl]-4-[N-morpholinylmethyl]-2.5-diphenylfuran*, $C_{29}H_{27}O_4N$, aus vorvorigem mit Benzoesäureanhydrid + etwas konz. H_2SO_4 bei 80°; isoliert als *Hydrochlorid*, aus Isopropylalkohol F. 183—185°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2412—14. Juli 1948. Austin, Tex., Charlottesville, Va., Univ. of Virginia.) 152.2853

Henri Normant, *Untersuchungen über die Dihydrofurane.* Wasserabspaltung aus γ-Ketolen, γ-Aldolen u. Oxytetrahydrofuranen führt zu Dihydrofuranen mit der Doppelbindung in α-Stellung. Aus den Verbb. II, $R \cdot CH(-O-) \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2$, die nach einem Verf. des Vf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 185) dargestellt wurden, sind nach Einw. von $NaNH_2$ $R \cdot CH(-O-) \cdot CH = CH \cdot CH_2$ u. $R \cdot C(-O-) = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ isoliert worden. Die Verbb. I, $\frac{R}{R'}>C(-O-) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2$, gaben nach Einw. von KOH $\frac{R}{R'}>C(-O-) \cdot CH = CH \cdot CH_2$ u. $\frac{R}{R'}>C(-O-) \cdot CH_2 \cdot CH = CH$. Abspaltung von Halogenwasserstoff führte immer zu Gemischen von α- u. β-Verb., wobei die α-Verb. überwog. Die Trennung der Isomeren beruhte auf der Hydrolyse der α-Verbb. mit verd. Säure zu höhersd. γ-Ketolen, bzw. -Aldolen, die bei Dest. unter gewöhnlichem Druck die α-Isomeren regenerierten. — Aus II ($R = C_2H_5$): ein Gemisch von ca. 66% *2-Äthyl-4.5-dihydro-*

furan, $C_6H_{10}O$, Kp. 109°, $D.^{13} = 0{,}910$; u. 33% *2-Äthyl-2.5-dihydrofuran*, Kp. 105°, $D.^{13} = 0{,}890$; aus II (R = n-C_4H_9): ein Gemisch von ca. 58% *2-n-Butyl-4.5-dihydrofuran*, $C_8H_{14}O$, $Kp._{13}$ 50°, $D.^{15} = 0{,}884$; u. 42% *2-n-Butyl-2.5-dihydrofuran*, $Kp._{13}$ 46°, $D.^{15} = 0{,}869$. — Aus I (R = R′ = CH_3): 60% *2.2-Dimethyl-2.3-dihydrofuran*, $C_6H_{10}O$, Kp. 77—78°, $D.^{16} = 0{,}854$; u. 40% *2.2-Dimethyl-2.5-dihydrofuran*, Kp. 85—86°, $D.^{16} = 0{,}855$. — Aus I (R = R′ = H): *2.5-Dihydrofuran*, Kp. 65°, u. *2.3-Dihydrofuran*, Kp. 56 bis 57°. — *Hexanol-(1)-on-(4)*, $Kp._{13}$ 107° Zers.; *Phenylurethan*, F. 85—86°. — *Octanol-(1)-on-(4)*, $C_8H_{16}O_2$, $Kp._{15}$ 130° Zers.; *Phenylurethan*, F. 86—87°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 80°; *Acetal*, $Kp._{13}$ 130°, $D.^{14} = 0{,}972$. — *2-Methylpentanol-(2)-al-(1)*; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 122°. — *Oxybutanal*; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 118°. — Die α-Dihydrofurane geben mit CH_3OH in Ggw. einer Spur trocknen HCl die Verbb. $R{-}CH(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O$ bzw. $CH_3{-}C(CH_3)(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OCH_3){-}CH_3$: *2-Äthyl-2-methoxytetrahydrofuran*, $C_7H_{14}O_2$, Kp. 138°, $Kp._{13}$ 34°, $D.^{15} = 0{,}940$; *2-n-Butyl-2-methoxytetrahydrofuran*, $C_9H_{18}O_2$, $Kp._{14}$ 69—70°, $D.^{14} = 0{,}923$; *2.2-Dimethyl-5-methoxytetrahydrofuran*, $C_7H_{14}O_2$, Kp. 123—124°, $D.^{15} = 0{,}907$. — Die α- u. β-Isomeren wurden in Ggw. von Raney-Ni zu Tetrahydrofuranen ohne Nebenrkk. hydriert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 283—86. 19/7. 1948.) 374.2854

Charles Glacet, *Über Dehydratationsprodukte aus einem α-Oxytetrahydrofuran*. Bei der Red. von *Mesityloxyd* bilden sich bis zu 75% 2 Stereoisomere des *α-Oxytetrahydrofurans* (I) u. deren Dehydratationsprodukte. Beim Erwärmen bildet eines der Stereoisomeren das *Dihydrofuran*, $C_{12}H_{20}O$ (II), $Kp._{11}$ 71°, $n_D^{15,5} = 1{,}4623$, $D.^{15,5}_4 = 0{,}876$. Das 2. Stereoisomere ist stabiler; beim Erwärmen mit wasserabspaltenden Mitteln ($KHSO_4$, Oxal-, Palmitinsäure, J_2, Al) entstehen vorwiegend 2 Isomere von II mit Ketonstruktur vom $Kp._{15}$ 96,5° u. $Kp._{15}$ 101,5°, analog denen, die Vf. früher (Ann. Chimie [12] **2**. [1947.] 308) untersuchte; bes. wenn dabei schwache Säuren (Palmitinsäure) oder J_2 benutzt werden, entsteht etwas II, außerdem meist ein Prod. vom $Kp._1$ 150—152°, korrigiert. II wird in Ggw. von Raney-Ni nur schwer mit 60%ig. Ausbeute zu III, $Kp._{13}$ 78°, $n_D^{22} = 1{,}4495$, $D.^{22}_4 = 0{,}856$, hydriert. In saurem Medium, bei Ggw. von J_2 bei 60°, oder im bas. Medium in Ggw. von Raney-Ni isomerisiert sich II zu den Ketonen, die auch durch katalyt. Wasserabspaltung aus I erhalten werden. In Ggw. von Essigsäure oder Acetanhydrid wird ein Dimeres von II, $C_{24}H_{40}O_2$, $Kp._1$ 150 bis 152°, $n_D^{17,5} = 1{,}4884$, $D.^{17,5}_4 = 0{,}932$, erhalten, durch Einw. von Acetylchlorid ein

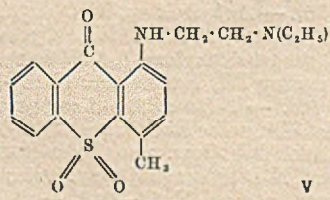


isomeres Deriv. mit sehr ähnlichen physikal. Konstanten, mit einem um 16° höheren Kp.; das Raman-Spektr. weist auf keine Carbonylfrequenz, jedoch auf eine breite Äthylenbande hin. II tritt lebhaft mit Essigsäure, Acetanhydrid, Acetylchlorid, H_2S u. NH_3 in Reaktion. Die Rk. mit Essigsäure liefert nur wenig *Essigester* (IV), $Kp._{1-1}$ 103 bis 105°, $n_D^{18} = 1{,}4610$, $D.^{18}_4 = 0{,}969$; erst beim Verdünnen mit Toluol wird er in guter Ausbeute erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 480—82. 23/8. 1948.) 374.2856

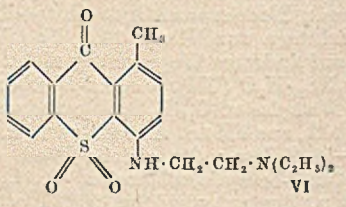
A. H. Cook, G. Harris, Ian Heilbron und **G. Shaw**, *Untersuchungen in der Azolreihe. IV. Mitt. Die Darstellung einiger Thiazolone.* (III. vgl. C. 1948. II. 846.) Ein Weg zur Darst. von Derivv. des *2-Mercaptothiazolons* (I, R = H) mit beliebigem Rest R u. substituierter CH_2-Gruppe in 4-Stellung führt über die *N-Dithiocarboxyaminosäuren* (II), die sich aus den entsprechenden Aminosäuren mit CS_2 in alkal. Lsg. bilden. Die Alkalisalze von II setzten Vff. z. B. mit Benzylchlorid zu *N-Dithiocarbobenzyloxyaminosäuren* (III) um, die zu Benzylthioverbb. (I, R = $CH_2C_6H_5$) cyclisiert werden können. Die

Äthylthioverbb. von I hydrolysieren leicht. — Wird die Cyclisierung von III in Ggw. von Benzaldehyd oder Orthoameisensäureester durchgeführt, so bilden sich 4-Benzyliden- bzw. 4-Äthoxymethylenverbb. der I-Derivate. — Die gebildeten 4-Äthoxymethylenthiazolone lassen sich in verschied. Weise umsetzen. Beim *2-Benzylthio-4-äthoxymethylenthiazolon* (VIII) substituieren Anilin oder NaOH in 4-Stellung, mit Sulfanilamid erfolgt dagegen unter Ringsprengung Bldg. des Amids (X). — Die Benzylthiothiazolone sind wegen ihrer Beziehung zum *Penicillin II* (*Benzylpenicillin*) interessant. Vff. versuchten auf 2 Wegen, Penicillinanaloge darzustellen. Die oxydative Umwandlung des Thiazolrings in den Oxazolring mißlang, ebenso konnte *β.β-Diäthoxy-N-dithiocarbobenzyloxyalanin* (VII) nicht mit *Penicillamin* (*β.β-Dimethylcystein*) zu penicillinähnlichen Verbb. mit Thiazolring kondensiert werden. Ein Penicillinanaloges (XII) erhielten Vff. jedoch aus VIII u. Penicillamin, die Verb. hatte aber ebenso wie ihr Methylester keine biolog. Wirksamkeit. Verss. zur Schließung des Thiazolidinringes in XII schlugen fehl. — *N-Dithiocarbobenzyloxyglycin*, $C_{10}H_{11}O_2NS_2$ (III), aus Glycin durch Schütteln mit CS_2 u. KOH, Zugabe von $C_6H_5CH_2Cl$ u. Ansäuern, aus Ae. + PAe. F. 164°. — *2-Benzylthiothiazolonhydrobromid*, $C_{10}H_{10}ONBrS_2$ (IV), aus III in Dioxan + Ae. mit PBr_3, zersetzlich, F. 96—97°; *2-Benzylthiothiazolon*, $C_{10}H_9ONS_2$ (V), aus IV in Ae. mit Na-Acetat-Lösung. Bei Verss., V aus IV mit KOH darzustellen, entstand wieder III, mit Benzylamin *N-Benzylthiocarbamidoglycinbenzylamid*, $C_{17}H_{19}ON_3S$, aus Äthylacetat + PAe. F. 145—146°. — *N-Dithiocarbobenzyloxyglycinbenzylamid*, $C_{17}H_{16}ON_2S_2$, aus V u. Benzylamin, Nadeln aus Äthylacetat, F. 163°. *N-Monothiocarbobenzyloxyglycin*, $C_{10}H_{11}O_3NS$ (VI), aus III mit 3%ig. H_2O_2 in n-KOH, Nadeln aus W., F. 146—147°; *Gemischtes Anhydrid aus* VI *u. Essigsäure*, $C_{12}H_{13}O_4NS$, durch kurzes Erhitzen von VI mit Acetanhydrid, Nadeln aus Äthylacetat + PAe., F. 79°. — *N-Monothiocarbobenzyloxybenzylamid*, $C_{17}H_{18}O_2N_2S$, aus vorst. Verb. mit Benzylamin, Nadeln aus Äthylacetat + PAe., F. 153°. — *Anhydrid von* VI, $C_{20}H_{20}O_5N_2S_2$, durch Erhitzen von VI auf 100°, Nadeln aus Äthylacetat, F. 158°. Eine Cyclisierung von VI auf anderem Wege gelang nicht. — *N-Dithiocarbobenzyloxy-β.β-diäthoxyalanin*, $C_{15}H_{21}O_4NS_2 \cdot H_2O$ (VII), aus *β.β*-Diäthoxyalanin analog III, Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 79°; *Methylester*, $C_{16}H_{23}O_4NS_2$, aus wss. A. F. 46°. — *2-Benzylthio-4-carboxythiazol*, $C_{11}H_9O_2NS_2$, aus VII mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 40°, gelbe Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 187—189° Zers.; das gleiche Prod. entsteht auch bei Ggw. von Penicillamin. — *2-Äthylthio-4-benzylidenthiazolon*, $C_{12}H_{11}ONS_2$, aus N-Dithiocarbäthoxyglycin, Benzaldehyd u. Acetanhydrid bei 90°, Platten aus wss. Aceton, F. 62—64°. — *2-Benzylthio-4-äthoxymethylenthiazolon*, $C_{13}H_{13}O_3NS_2$ (VIII), aus V, Orthoameisensäureester u. Acetanhydrid bei 100°, Prismen aus PAe., F. 57°; VIII entsteht auch aus VII u. Acetanhydrid bei 100°. — *2-Benzylthio-4-anilinomethylenthiazolon*, $C_{17}H_{14}ON_2S_2$, aus VIII u. Anilin in A., gelbe Krystalle, F. 118°. — *2-Benzylthio-4-oxymethylenthiazolon*, $C_{11}H_9O_2NS_2$ (IX), aus VIII u. 2nNaOH bei Zimmertemp., Nadeln aus wss. Aceton, F. 146—147° Zers.; *Amid* X, $C_{19}H_{21}O_4N_3S_3$, aus VIII u. Sulfanilamid in A., gelbe Nadeln aus wss. Aceton, F. 207—208°. — *N-Dithiocarbocarbäthoxyglycin*, $C_6H_9O_4NS_2$, aus Glycin, CS_2 u. KOH u. Zusatz von Chlorameisensäureester, Nadeln aus Ae. + PAe., F. 125°; *2-Carbäthoxythio-4-äthoxymethylenthiazolon*, $C_9H_{11}O_4NS_2$, aus der vorigen Verb. mit Orthoameisensäureester u. Acetanhydrid, aus PAe. F. 83°. — *N-Dithiocarbobenzyloxyaminomalonester*, $C_{15}H_{19}O_4NS_2$, aus Aminomalonester analog III, aus PAe., F. 71°. — *2-Benzylthio-4-benzylidenthiazolon*, $C_{17}H_{13}ONS_2$, aus III, Benzaldehyd u. Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 121°. — *2-Äthylthio-4-äthoxymethylenthiazolon*, $C_8H_{11}O_2NS_2$ (XI), aus N-Dithiocarbäthoxyglycin u. Acetanhydrid u. Behandlung des entstandenen Thiazolons mit Orthoameisensäureester u. Acetanhydrid, Platten aus PAe., F. 65—66°; *2-Äthylthio-4-oxymethylenthiazolon*, $C_6H_7O_2NS_2$, Nadeln aus PAe., F. 100°. — *Verb.* $C_{16}H_{18}O_3N_2S_3$ (XII), aus VIII u. Penicillaminhydrochlorid in NaOH, F. 85° Zers.; *Methylester*, $C_{17}H_{20}O_3N_2S_3$, aus IX u. Penicillaminmethylester, Nadeln aus wss. Methanol, F. 110°. — *Verb.* $C_{16}H_{18}O_3N_2S_3$ (XIII), aus XI u. Penicillaminmethylester, Prismen aus PAe., F. 83°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1056—60. Juli. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) 218.3138

Hans Mauss, *Über basisch substituierte Xanthon- und Thioxanthonabkömmlinge; Miracil, ein neues Chemotherapeuticum.* (Vorläufige Mitt.: Naturwiss. 3 . [1946.] 253.) Austausch eines der CO-Gruppe benachbarten u. dadurch reaktionsfähigen Chloratoms oder eines anderen austauschfähigen Substituenten der 1-Stellung des Xanthons gegen bas. Reste führt zu chemotherapeut. Verbb., die gegen die Erreger einer trop. Wurmkrankheit, der Bilharziose (Schistosomiasis) wirksam sind. Unerläßlich für die Wirksamkeit ist eine Methylgruppe in p-Stellung zum bas. Rest, wie dies beim 1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methylxanthon (I) (Micacil A) der Fall ist. Ersatz der Methylgruppe durch eine Äthyl-, eine Methoxygruppe oder durch ein Chloratom führt wieder zu unwirksamen Stoffen. Wirkungsabfall wird festgestellt, wenn die Kohlenstoffkette des bas. Restes 2 Kohlenstoffatome überschreitet. Substitution von I im unsubstituierten Benzolkern durch eine Methyl-, Methoxygruppe oder durch ein Chloratom bewirkt Wirkungssteigerung, wobei die 6-Stellung im Xanthon stärker verbessernd wirkt als die 7-Stellung. Aus dieser Reihe ist das *6-Chlor-1-[diäthylaminoäthylamino]-4-methylxanthon* (II) (Miracil B) das beste im Mäusetest. Außer der Stammverb. I sind alle neuen Verbb. dieser Reihe im Affenvers. bei der Bilharziose unwirksam, wahrscheinlich infolge der schlechten Resorption der Präparate. Red. von I führte zum im Mäuse- u. Affenvers. besser wirksamen *1-[Diäthylamincäthylamino]-4-methylxanthydrol* (III) (Miracil C). Als das bisher auch im Affenvers. bestwirksame Präp. wurde in der Thioxanthonreihe das *1-[Diäthylamincäthylamino]-4-methylthioxanthonhydrochlorid* (IV) (Miracil D) synthetisiert. Thiosalicylsäure wird mit p-Chlortoluol in konz. H_2SO_4 kondensiert, wobei zwei nicht trennbare Isomere, das 1-Chlor-4-methyl-, bzw. 1-Methyl-4-chlorthioxanthon entstehen. Bei der Umsetzung mit Diäthylaminoäthylamin zu IV reagiert nur die 1-Chlorverb., während die 4-Chlorverb. unverändert wiedergewonnen wird. Analog der Xanthonreihe wurden auch in der Thioxanthonreihe homologe u. analoge Verbb. dargestellt. Variation der bas. Gruppe in IV bedingt mit Ausnahme der Diäthylamino-n-propylamino-Verb. Wirkungslosigkeit bei der Bilharziose. Auch hier führt der Ersatz des p-ständigen Methyls durch die Methoxygruppe oder durch ein Chloratom zu unwirksamen Produkten. Thioxanthone mit dem bas. Rest in der 1-Stellung, der p-ständigen Methyl-, einer weiteren Methylgruppe im gleichen Benzolring oder einem Chloratom im zweiten Benzolring behalten ihre Wirksamkeit bei der Bilharziose. Oxydation des Isomerengemisches, erhalten durch Kondensation von Thiosalicylsäure mit p-Chlortoluol, mit H_2O_2 in Eisessig führt zu den entsprechenden Sulfonen, die sich beide mit Diäthylaminoäthylamin zu bas. Verbb. V u. VI umsetzen.



V



VI

Die Konst. von VI wurde bewiesen durch Oxydation des isomerfreien 1-Methyl-4-chlorthioxanthons (erhalten bei der Darst. von IV) zum Sulfon u. anschließende Umsetzung mit Diäthylaminoäthylamin. V u. VI zeigten keine Wirksamkeit bei der Bilharziose. Red. von IV mit Na in sd. A. führte zum wirksamen *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methylthioxanthen* (VII).

Versuche: *1-[Diäthylaminoäthylamino]-xanthon*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, durch 5std. Erhitzen von 1-Methoxyxanthon (Ullmann u. Panchaud, Liebigs Ann. Chem. 350. [1906.] 113) u. Diäthylaminoäthylamin im Rohr auf 190—200°, aus Ligroin gelbe Krystalle, F. 99—100°. Als Nebenprod. *1-Oxyxanthon*, $C_{13}H_8O_3$, F. 146—147°. — *5-Chlor-2-methyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{14}H_{11}O_3Cl$, aus 2-Chlorbenzoesäure u. 4-Chlor-2-oxytoluol (Öl, Kp.$_{16}$ 109—110°, F. 74—75°) nach Ullmann u. Zlokasoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 38. [1905.] 2111, aus verd. A. Krystalle, F. 117—118°, Ausbeute fast 90%. Ringschluß in konz. H_2SO_4 bei 90° zum *1-Chlor-4-methylxanthon*, $C_{14}H_9O_2Cl$ (VIII), aus viel A. Krystalle, F. 133—134°, Ausbeute 85%. — *1-Amino-4-methylxanthon*, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus VIII u. p-Toluolsulfonamid in sd. Nitrobenzol über 10 Stdn. unter Zusatz von K-Acetat u. Kupferbronze u. Verseifen der entstandenen p-Toluolsulfamidoxanthonverb. mit konz. H_2SO_4 bei 90°, aus A. tiefgelbe Krystalle, F. 139 bis 140°; *Acetylverb.*, aus A. fast farblose Krystalle, F. 175—176°. — *1-Methylamino-4-methylxanthon*, $C_{15}H_{13}O_2N$, aus VIII durch mehrstd. Erhitzen mit alkohol. Methylamin-Lsg. im Rohr auf 180—190°, aus Bzl. + Ligroin (1 : 2) gelbe Krystalle, F. 133—134°. — *1-[β-Oxyäthylamino]-4-methylxanthon*, $C_{16}H_{15}O_3N$, aus VIII durch mehrstd. Erhitzen

mit β-Aminoäthanol unter Zusatz von Pyridin u. Kupferbronze im Rohr auf 170°, aus A. gelbe Krystalle, F. 187—188°, Ausbeute fast 90%. — *1-[β-Chloräthylamino]-4-methylxanthon*, $C_{16}H_{14}O_2NCl$, aus der vorst. Verb. durch 2std. Erwärmen mit $POCl_3$ auf 90°, aus A. gelbe Nadeln, F. 145—146°, Ausbeute 60%. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methylxanthon*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (I), durch 6std. Erhitzen von VIII mit Diäthylaminoäthylamin im Rohr auf 170°, aus A. gelbe Krystalle, F. 76—77°, Ausbeute 90% (*Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, aus A. gelbe Krystalle, F. 190—191°; *Pikrat*, aus A. rötlichgelbes Krystallpulver, F. 136—137°), oder durch ½std. Erhitzen von 1-Amino-4-methylxanthon mit Diäthylaminoäthylchlorid auf 150° oder durch 6std. Erhitzen von 1-[β-Chloräthylamino]-4-methylxanthon mit Diäthylamin in Toluol im Rohr auf 150° oder in mäßiger Ausbeute durch Ringschluß der 5-[Diäthylaminoäthylamino]-2-methyldiphenyläthercarbonsäure-(2') (erhalten als Na-Salz durch Kondensation von 2-Chlorbenzoesäure mit 4-[Diäthylaminoäthylamino]-2-oxytoluol) mit konz. H_2SO_4. — *4-[Diäthylaminoäthylamino]-2-oxytoluol*, $C_{13}H_{22}ON_2$ durch Entmethylieren der entsprechenden 2-Methoxyverb. mit konz. HBr, Öl, Kp.$_4$ 178—179°. — *4-[Diäthylaminoäthylamino]-2-methoxytoluol*, $C_{14}H_{24}ON_2$, Öl, Kp.$_3$ 154—155°. — Spaltung von I mit Kaliumhydroxyd in A. bei 170—180° führt zu *2.2'-Dioxy-3-methyl-6-[diäthylaminoäthylamino]-benzophenon*, $C_{20}H_{26}O_3N_2$, gelbes Krystallpulver aus A., F. 88—89°. Kurzes Kochen der essigsauren Lsg. dieser Dioxybenzophenonverb. ergibt nebeneinander *1-Oxy-2-methylxanthon*, $C_{14}H_{10}O_3$, gelbe Nadeln, F. 148—149°, u. I. — *5-Chlor-2.4-dimethyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{15}H_{13}O_3Cl$, durch Kondensation von 2-Chlorbenzoesäure mit 2.4-Dimethyl-5-chlorphenol (F. 92° nach Bamberger u. Rehn, Ber. dtsch. chem. Ges. 46. [1913.] 799), aus verd. A. (4:1) Krystalle, F. 146 bis 147°. — *1-Chlor-2.4-dimethylxanthon*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, aus vorst. Säure durch Ringschluß mit konz. H_2SO_4, aus A. Nädelchen, F. 159—160°. — *1-[Diäthylamincäthylamino]-2.4-dimethylxanthon*, aus 1-Chlor-2.4-dimethylxanthon u. Diäthylaminoäthylamin (*Hydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, aus A. gelbe Krystalle, F. 179—180°). — *5.5'-Dichlor-2-methyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{14}H_{10}O_3Cl_2$, aus 2.4-Dichlorbenzoesäure u. 4-Chlor-2-oxytoluol, aus A. Krystalle, F. 176—177°, Ausbeute 70%. — *1.6-Dichlor-4-methylxanthon*, $C_{14}H_8O_2Cl_2$, Kryställchen aus Eisessig, F. 177—178°. — *6-Chlor-1-[diäthylaminoäthylamino]-4-methylxanthon*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Cl$, aus Ligroin gelbe Krystalle, F. 87—88° (*Hydrochlorid*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Cl \cdot HCl$, gelb, F. 255—256° Zers.; *Methansulfonat*, gelb, F. 142—143°). — *4'.5-Dichlor-2-methyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{14}H_{10}O_3Cl_2$, aus 2.5-Dichlorbenzoesäure u. 4-Chlor-2-oxytoluol, aus A. gelbliche Krystalle, F. 177—178°. — *1.7-Dichlor-4-methylxanthon*, $C_{14}H_6O_2Cl_2$, Krystallpulver aus Eisessig, F. 198°. — *7-Chlor-1-[diäthylamincäthylamino]-4-methylxanthonhydrochlorid*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Cl \cdot HCl$, gelb aus A., F. 243°, Ausbeute 80%. — *5-Chlor-2.5'-dimethyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{15}H_{13}O_3Cl$, aus 2-Chlor-4-methylbenzoesäure u. 4-Chlor-2-oxytoluol, aus A. Krystalle, F. 138—139°. — *1-Chlor-4.6-dimethylxanthon*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, aus A. Nadeln, F. 168°. — *1-[Diäthylamincäthylamino]-4.6-dimethylxanthonhydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, aus A. gelbes Krystallpulver, F. 217—218°. — *5-Chlor-2.4'-dimethyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{15}H_{13}O_3Cl$, aus 2-Chlor-5-methylbenzoesäure (Nadeln, F. 147—148°) u. 4-Chlor-2-oxytoluol, aus A. Krystalle, F. 173 bis 174°. — *1-Chlor-4.7-dimethylxanthon*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, aus A. Krystalle, F. 152°. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4.7-dimethylxanthonhydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 198°. — *5-Chlor-5'-methoxy-2-methyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{15}H_{13}O_4Cl$, aus 2-Chlor-4-methoxybenzoesäure u. 4-Chlor-2-oxytoluol, aus A. Krystalle, F. 174—175°. — *1-Chlor-6-methoxy-4-methylxanthon*, $C_{15}H_{11}O_3Cl$, aus obiger Säure durch Ringschluß nach der Säurechloridmeth. (Ullmann u. Zlokasoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 38. [1905.] 2112), aus Eisessig Krystalle, F. 176—177°. — *1-[Diäthylamincäthylamino]-6-methoxy-4-methylxanthon*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, aus Ligroin gelbe Krystalle, F. 84—85° (*Hydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$, aus A. gelbe Krystalle, F. 225—226° unter Aufschäumen). — *5-Chlor-4'-methoxy-2-methyldiphenyläthercarbonsäure-(2')*, $C_{15}H_{13}O_4Cl$, aus 2-Chlor-5-methoxybenzoesäure u. 4-Chlor-2-oxytoluol, aus A. Krystallpulver, F. 183°. — *1-Chlor-7-methoxy-4-methylxanthon*, $C_{15}H_{11}O_3Cl$, aus A. Krystalle, F. 175—176°. — *1-[Diäthylamincäthylamino]-7-methoxy-4-methylxanthonhydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$, aus A. gelbe Krystalle, F. 189—190°. — *1-[Diäthylamincäthylamino]-4-methylxanthydrol*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (III), durch Red. von I mit Zn-Staub in sd. alkohol. NaOH, aus Ligroin F. 100°. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methylthioxanthon*, $C_{20}H_{24}ON_2S$ (IV), durch 4 std. Erhitzen von 1-Chlor-4-methylthioxanthon (im Gemisch mit dem isomeren nicht reaktionsfähigen 4-Chlor-1-methylthioxanthon vom F. 141—142°) mit überschüssigem Diäthylaminoäthylamin auf 170—180°, aus A. gelbe Krystalle, F. 62—65° (*Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}ON_2S \cdot HCl$, aus A. gelbe Krystalle, F. 195—196°), oder aus 1-Amino-4-methylthioxanthon (Ullmann u. v. Glenck, Ber. dtsch. chem. Ges. 49. [1916.]

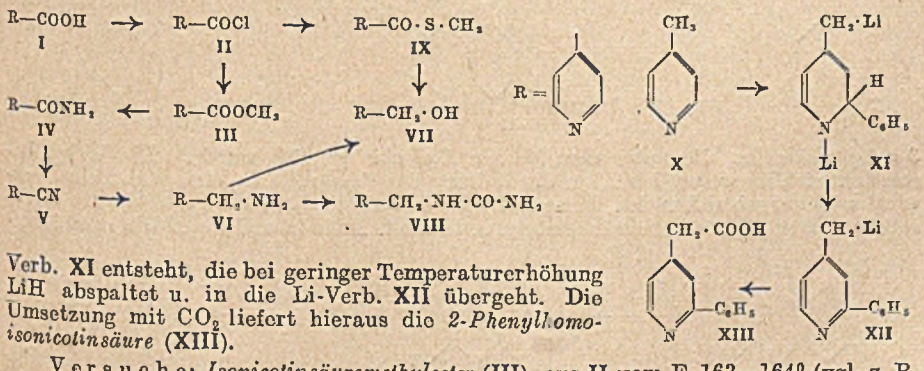
2498) u. Diäthylaminoäthylchlorid bei 150°. — *1-Acetylamino-4-methylthioxanthon*, aus Bzl. gelbe Nädelchen, F. 180—189°. — *1-[β-Oxyäthylamino]-4-methylthioxanthon*, $C_{16}H_{15}O_2NS$, aus 1-Chlor-4-methylthioxanthon (im Gemisch mit 4-Chlor-1-methylthioxanthon) u. β-Aminoäthylalkohol, aus A. orangefarbene Nädelchen, F. 183—184°, Ausbeute 60%. — *1-[β-Chloräthylamino]-4-methylthioxanthon*, $C_{16}H_{14}ONClS$, aus vorst. Verb. u. $POCl_3$, aus A. gelbe Krystalle, F. 146°. Hieraus mit Diäthylamin die Verb. IV. — *1-[Diäthylaminopropylamino]-4-methylthioxanthonhydrochlorid*, $C_{21}H_{26}ON_2S \cdot HCl$ aus dem Isomerengemisch von 1-Chlor-4-methyl- bzw. 4-Chlor-1-methylthioxanthon u. γ-Diäthylaminopropylamin (Öl, Kp.$_{16}$ 59—61°), gelb, F. 173°. — *1-Chlor-2.4-dimethylthioxanthon*, $C_{15}H_{11}OClS$, aus Thiosalicylsäure u. 4-Chlor-1.3-dimethylbenzol in konz. H_2SO_4, aus Eisessig fahlgelbe Krystalle, F. 143—144°. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-2.4-dimethylthioxanthonhydrochlorid*, $C_{21}H_{26}ON_2S \cdot HCl$, aus Methanol + Ae. orangegelbes Krystallpulver, F. 193—194°. — *1-Chlor-4-methoxythioxanthon*, aus Thiosalicylsäure u. 4-Chloranisol, aus Eisessig blaßgelbe Nädelchen, F. 196—197°. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methoxythioxanthonhydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S \cdot HCl$, orangefarben, F. 246—248°. — *1.6-Dichlor-4-methylthioxanthon*, $C_{14}H_8OCl_2S$, im Gemisch mit 4,6-Dichlor-1-methylthioxanthon, aus 4-Chlorthiosalicylsäure u. 4-Chlortoluol, aus Eisessig fast farblose Nädelchen, F. 182—183°. — *6-Chlor-1-[diäthylaminoäthylamino]-4-methylthioxanthon*, $C_{20}H_{23}ON_2ClS$, aus vorst. Isomerengemisch u. Diäthylaminoäthylamin, aus A. gelbe Krystalle, F. 96—97° (*Hydrochlorid*, $C_{20}H_{23}ON_2ClS \cdot HCl$, aus Eisessig gelbe Kryställchen, F. 246—247°. Wiedergewonnen wird: *4.6-Dichlor-1-methylthioxanthon*, $C_{14}H_8OCl_2S$, aus Eisessig gelbliche Krystalle, F. 201°. — *1-Chlor-4-methylbenzophenonsulfon* im Gemisch mit *4-Chlor-1-methylbenzophenonsulfon*, $C_{14}H_9O_3ClS$, aus dem Isomerengemisch von 1-Chlor-4-methyl- u. 4-Chlor-1-methylthioxanthon in Eisessig mit 25%ig. H_2O_2, aus Eisessig Krystalle, F. 177—177,5°. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methylbenzophenonsulfonhydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_3N_2S \cdot HCl$, durch 6std. Erhitzen des vorst. beschriebenen Isomerengemisches mit Diäthylaminoäthylamin unter Zusatz von Pyridin auf 170—180°, orangegelb, aus Methanol F. 230°. Freie Base, $C_{20}H_{24}O_3N_2S$ (V), aus A. orangefarbene Nädelchen, F. 116—117°. Aus den alkohol. Mutterlaugen von V durch Ätherzusatz ein zweites Hydrochlorid (aus Methanol gelbe Krystalle, F. 220°). Entsprechende Base: *4-[Diäthylaminoäthylamino]-1-methylbenzophenonsulfon*, $C_{20}H_{24}O_3N_2S$ (VI), aus A. gelbe, glitzernde Schuppen, F. 128—129°. — *4-Chlor-1-methylbenzophenonsulfon*, $C_{14}H_9O_3ClS$, aus 4-Chlor-1-methylthioxanthon (bei der Darst. von IV als reaktionsunfähiger Rückstand gewonnen, F. 141—142°) durch Oxydation mit H_2O_2 in Eisessig, aus Eisessig gelblichweiße Krystalle, F. 170—171°. Hieraus mit Diäthylaminoäthylamin in Pyridin bei 170—175° VI-*Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_3N_2S \cdot HCl$, aus Methanol auf Ätherzusatz gelbes Krystallpulver, F. 221—222°. — *1-[Diäthylaminoäthylamino]-4-methylthioxanthen*, $C_{20}H_{26}N_2S$ (VII), aus IV durch Red. mit Na in sd. A., aus A. fahlgelbe Krystalle, F. 66—67° (*Hydrochlorid*, $C_{20}H_{26}N_2S \cdot HCl$, F. 142—143°). — *1-Amino-4-methylthioxanthen*, $C_{14}H_{13}NS$, in gleicher Weise aus dem entsprechenden Thioxanthon, aus A. Prismen, F. 96—97°; *Acetylverb.*, $C_{16}H_{15}ONS$, aus A. Krystalle, F. 195—196°. Aus dem freien Amin mit Diäthylaminoäthylchlorid bei 150° entsteht VII. (Chem. Ber. 81. 19—31. Jan. 1948. W.-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten.) 282.3282

Jean Bertrand, *Über das 2.7-Dijodxanthydrol. 2.7-Dijodxanthon*, $C_{13}H_6O_2J_2$, aus 2.7-Diaminoxanthon, das aus Xanthon über 2.7-Dinitroxanthon dargestellt wurde (vgl. Dhar, J. chem. Soc. [London] 109. 746 u. Perkin, J. chem. Soc. [London] 43. 190), durch Diazotierung in H_2SO_4 u. Behandlung mit KJ u. Cu-Pulver, wenig lösl. in A., Aceton u. Bzl., mehr lösl. in Dioxan, F. 240—242°. *2.7-Dijodxanthydrolisopropyläther*, $C_{16}H_{14}O_2J_2$, aus vorigem durch Red. mit Al-Isopropylat, F. 190°. *2.7-Dijodxanthydrolessigsäureester*, aus vorigem u. Essigsäure, F. 220—221°. *2.7-Dijodxanthydrol*, aus vorigem u. K-Alkoholat, Flocken, kondensiert sich in essigsaurer Lsg. mit Harnstoff, Ureiden u. verschied. Alkoholen: *Di-(2.7-dijodxanthyl)-phenyläthylmalonylharnstoff*, F. 241—242°. *2.7-Dijodxanthydrolmethyläther*, F. 151—152°. *2.7-Dijodxanthydroläthyläther*, F. 169—170°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2078—79. 21/6. 1948.) 341.3283

E. Plashek und **Ju. Richter**, *Benzolsulfamidderivate des Pyridins*. Benzolsulfamidderivv., die in der Sulfamidgruppe einen Pyridinrest enthalten, können analog der Darst. von 4-Aminobenzolsulfamid gewonnen werden, wobei die günstigsten Resultate bei Verwendung von Pyridin als Reaktionsmedium erhältlich sind. Vff. gehen von 4-Acetylaminobenzolsulfochlorid u. Aminoderivv. des Pyridins aus u. spalten die Acetylgruppen durch Verseifung mit 15%ig. HCl oder KOH verschied. Konz. ab. Im allg. erwies sich die Gruppe $SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ gegenüber KOH als verhältnismäßig widerstandsfähig. — *3-(4-Acetylaminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, Krystalle,

F. 282°, unlösl. in W. u. A., leicht lösl. in Pyridin. Verseifen durch eine 4fache Menge von 45%ig. HCl gibt *3-(4-Aminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{11}H_{11}O_2N_3S$, Krystalle, F. 262°, unlösl. in W. u. A., wie auch in Essigsäure u. Lsgg. von Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$, dagegen lösl. in 1nNaOH. — *3.5-Di-(4-acetylaminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{21}H_{21}O_6N_5S_2$, Krystalle aus 70%ig. A., F. 285°, gut lösl. in Carbonatlsgg., nicht in verd. HCl. Verseifung führt zu *3.5-Di-(4-aminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{17}H_{17}O_4N_5S_2$, aus einem Gemisch von Pyridin, A. u. W. kleine Blättchen, F. 263°, lösl. in verd. Mineralsäuren u. Alkalilsgg., sogar in verhältnismäßig konz. $NaHCO_3$. — *3-Dimethylamino-5-(4-acetylaminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{15}H_{18}O_2N_4S$, Krystalle aus verd. A., F. 237°. Nach Verseifung *3-Dimethylamino-5-(4-aminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{13}H_{16}O_2N_4S$, aus verd. A., F. 232°, unlösl. in verd. Ammoniak u. Alkalicarbonatlsgg., leicht lösl. in Säuren. — *2.6-Di-(4-acetylaminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{21}H_{21}O_6N_5S_2$, aus A. feinkryst. Nd., F. 281°. In diesem Fall erfolgt die Verseifung leicht durch verd. KOH. *2.6-Di-(4-aminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{17}H_{17}O_4N_5S_2$, aus A.-Pyridin nach Zugabe von etwas W., F. 257°. — *3-[4-(4-Acetylaminobenzolsulfamido)-benzolsulfamido]-pyridin*, $C_{19}H_{18}O_5N_4S_2$, Krystallpulver, F. 231°. Nach Verseifung *3-[4-(4-Aminobenzolsulfamido)-benzolsulfamido]-pyridin*, $C_{17}H_{16}O_4N_4S_2$, Krystalle, F. 268°, lösl. in wss. $NaHCO_3$ u. Ammoniak. — *2.5-Di-(4-acetylaminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{21}H_{21}O_6N_5S_2$, aus A.-W. Krystalle, F. 312°. Unter der Einw. von 50%ig. KOH (20 Stdn. bei Zimmertemp.) entsteht *2.5-Di-(4-aminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{17}H_{17}O_4N_5S_2$, aus A. Krystallpulver, F. 210°, lösl. in wss. $NaHCO_3$ u. Ammoniak. Wird die Acetylverb. mit 15%ig. HCl behandelt, so wird außer der Acetylgruppe auch eine 4-Aminobenzolsulfongruppe abgespalten u. man erhält *2-Amino-5-(4-aminobenzolsulfamido)-pyridin*, $C_{11}H_{12}O_2N_4S$, aus A. F. 214°, unlösl. in wss. Alkalicarbonaten u. verd. Ammoniak. — *2-[4-(4-Acetylaminobenzolsulfamido)-benzolsulfamido]-pyridin*, $C_{19}H_{18}O_5N_4S_2$, feinkrystallines Pulver, Verseifung mit 20%ig. KOH ergibt *2-[4-(4-Aminobenzolsulfamido)-benzolsulfamido]-pyridin*, $C_{17}H_{16}O_4N_4S_2$, aus A.-W. F. 237°, lösl. in wss. $NaHCO_3$ u. Ammoniak. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1154—58. Juni 1948. Lemberg, Polytechn. Inst., Lehrstuhl für organ. Chem.) 146.3331

B. Prijs, A. H. Lutz und **H. Erlenmeyer**, *Über Pyridin-4-derivate.* Im Zusammenhang mit Unterss. über Verbb., die das Wachstum von Mikroorganismen beeinflussen, wurden einige in 4-Stellung substituierte Pyridinderivv. dargestellt. Für das als wichtiges Zwischenprod. auftretende *4-Pyridincarbinol* (VII) wurde eine neue Synth. gefunden. Es entstand durch Entschwefelung von *Isonicotinthiolsäuremethylester* (IX), der durch Umsetzung von *Isonicotinsäurechlorid* (II) mit Methylmercaptan gewonnen werden konnte. Das auf diesem Wege in 93%ig. Ausbeute erhaltene VII erwies sich mit dem aus *4-Aminomethylpyridin* (VI) nach Graf (C. 1936. II. 3419, vgl. auch Niemann, Lewis u. Hags, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1678) dargestellten VII ident.; VI, das durch den Harnstoff VIII charakterisiert wurde, konnte durch die Reaktionsfolge I→V gewonnen werden. — Auf dem Wege, Derivv. der 4-Pyridinessigsäure aufzubauen, wurde *γ-Picolin* (X) mit Phenyllithium umgesetzt, wobei zunächst intermediär die

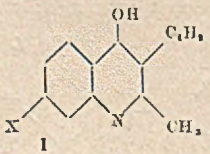


Verb. XI entsteht, die bei geringer Temperaturerhöhung LiH abspaltet u. in die Li-Verb. XII übergeht. Die Umsetzung mit CO_2 liefert hieraus die *2-Phenylhomoisonicotinsäure* (XIII).

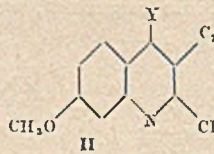
Versuche: *Isonicotinsäuremethylester* (III), aus II vom F. 163—164° (vgl. z. B. Clemo u. Hoggarth, C. 1941. II. 2936) mit absol. Methanol, $Kp._{15}$ 100°, $Kp._{21}$ 104°, Ausbeute 80%. — Hieraus mit konz. wss. Ammoniak durch Schütteln der Komponenten *Isonicotinsäureamid* (IV), aus A. F. 153—155°. — Aus IV durch Verreiben mit P_2O_5 u. Dest. im Säbelkolben 55% *Isonicotinsäurenitril* (V), F. 79°; *Pikrat*, $C_{12}H_7O_7N_5$, aus A. gelbe Nadeln, zers. sich bei 230°. — 5 g V wurden in 100 ccm bei 0° mit NH_3 gesätt. Methanol in Ggw. von Raney-Ni (vgl. Mozingo u. Mitarbeiter, C.

1945. I. 1238) bei 70° u. einem Druck von 85 at H_2 hydriert. Aus der geklärten methanol. Lsg. 70% **VI**, Kp.$_{12}$ 120—125°, als Sirup von eigentümlichem Geruch; *Pikrat*, $C_{12}H_{11}O_7N_5$, aus A. gelbe Krystalle, die sich bei 179—180° zersetzen. — *N-(4-Picolyl)-harnstoff*, $C_7H_9ON_3$ (**VIII**), aus **VI** mit KCNO, aus W., F. 190—192°. — Aus II-*Chlorhydrat* in absol. Bzl. in Ggw. von Pyridin mit Methylmercaptan, erhalten aus Isomethylthioharnstoffsulfat, 70% **IX**, C_7H_7ONS, Kp.$_{14}$ 120—122°, F. 50—51°, *Pikrat*, $C_{13}H_{10}O_8N_4S$, aus A. Nadeln, F. 145—146°. — Aus **VI** in 0,5nHCl mit $AgNO_2$ (aus $AgNO_3$ mit $NaNO_2$) unter gelindem Erwärmen **VII**, Kp.$_{12}$ 140—142°, aus A. F. 41°; *Pikrat*, $C_{12}H_{10}O_8N_4$, aus A. gelbe Spieße, F. 165—166°. **VII** ebenfalls aus **IX** mit Raney-Ni, das in absol. A. 24 Stdn. unter 100 at H_2 geschüttelt worden war, in exothermer Rk.; Kp.$_{12}$ 140—142°, F. 40—41°. — **XIII**, $C_{13}H_{11}O_2N$, aus einer Lsg. von Phenyllithium u. **X** in sd. Ae. u. anschließender Umsetzung des Reaktionsprod. mit CO_2, aus A. Krystalle vom F. 243—246°. **XIII**-*Methylester*, $C_{14}H_{13}O_2N$, aus **XIII** mit Diazomethan in Ae., aus Ligroin F. 78—79°. (Helv. chim. Acta **31**. 571—77. 15/3. 1948. Basel, Univ., Anst. für anorgan. Chem.) 179.3344

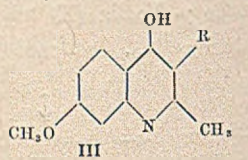
Walter Salzer, Helmut Timmler und **Hans Andersag**, *Über einen neuen, gegen Vogelmalaria wirksamen Verbindungstypus*. Synthet. gewonnene Verbb., die in der Chemotherapie der Malaria bes. wichtig geworden sind, wie Plasmochin, Atebrin u. Certuna, haben ausgeprägt bas. Charakter. Ihnen gemeinsam ist die alkylierte, an einem Heterocyclus kernständige Aminogruppe. Überraschend war daher die Beobachtung, daß auch 4-Oxychinoline — am 4-Oxy-2-methyl-3-allylchinolin wurde die erste Beobachtung gemacht — bei der chemotherapeut. Prüfung beim mit Plasmodium praecox infizierten Kanarienvogel wirksam waren. Die tierexperimentellen Ergebnisse des Roehl-schen Testes gaben die weitere Arbeitsrichtung. So wurde gefunden, daß eine Methoxygruppe in 7-Stellung eine wesentliche Verbesserung des chemotherapeut. Index bedingt. Andere Substituenten in 7-Stellung oder Methoxyl an anderer Stelle des Benzolkerns wirken ungünstig u. führen teilweise zu völlig unwirksamen Verbindungen. Abänderung der Oxygruppe in 4-Stellung ist mit Wirkungslosigkeit der Verb. verbunden, ausgenommen der Ersatz der Oxy- durch eine Mercaptogruppe. Bei Veränderungen der Substituenten in 3-Stellung zeigte sich, daß die Methyl- u. Äthylverbb. wertlos waren, von der Propyl- bis zur n-Heptylverb. der Index dauernd verbessert wurde, von dort aber zur Dodecylverb. wieder abfiel. — Chemotherapeut. Index im Roehlschen Test: X in I: H, 1:2; OCH_3, 1:16; OC_2H_5 1:2; SCH_3 u. C_7H_{15} in 3-Stellung, 1:8; OC_4H_9, $OC_{16}H_{33}$, OH, $OCH_2{\cdot}CH_2{\cdot}N(C_2H_5)_2$ ohne Werte. — Y in II: OH, 1:120; SH, 1:16; Cl, SO_3H, $NH{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}N(C_2H_5)_2$ ohne Werte. — R in III: Propyl u. Allyl, 1:8; n-Butyl u. Crotyl, 1:16; n-Amyl, 1:30; n-Hexyl 1:120; n-Heptyl, 1:120; n-Octyl, 1:30; n-Decyl, 1:2; n-Dodecyl, 1:2. — Verzweigungen in der Alkylkette setzen die Wirksamkeit stark herab, O- oder S-Atome im aliphat. Rest dagegen nicht. Substitution in der 2-Stellung kann nicht geändert werden, da die Methylverbb. die wirksamsten Präpp. sind. Wertvollste Verb. ist *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-*



I

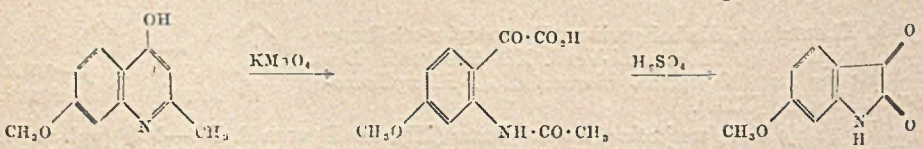


II



III

3-n-heptylchinolin, die unter dem Namen *Endochin* geprüft wurde. Die Wrkg. beschränkt sich im wesentlichen auf die Heilung der Vogelmalaria, eine prakt. klin. Verwertbarkeit ergab sich nicht. Hergestellt wurden die Verbb. im allgemeinen aus mesosubstituierten β-Ketocarbonsäureestern u. aromat. Aminen u. Ringschluß nach Kon-



rad-Limbach (Ber. dtsch. chem. Ges. 64. [1931.] 969). Substituenten in 3-Stellung wurden auch durch Allylumlagerung der Äther von 4-Oxychinolin eingeführt. Bei 7-substituierten Verbb. geht die Synth. nach Konrad-Limbach von metasubstituierten Anilinen aus, wobei Gemische von 5- u. 7-substituierten Chinolinen mit Bevorzugung der 7-Stellung entstehen. Der Nachw. der 7-Stellung wurde durch Abbau zur Meth-

oxyanthranilsäure erbracht. Hierbei wurde eine neue Bildungsweise substituierter Isatine entsprechend dem vorst. Formelbild gefunden.

Versuche: *4-Allyloxy-2-methylchinolin*, $C_{13}H_{13}ON$, aus 4-Oxychinolin u. Allylbromid in sd. Aceton in Ggw. von geglühtem Kaliumcarbonat, Kp.$_{0,5}$ 153°. — *4-Oxy-2-methyl-3-allylchinolin*, $C_{13}H_{13}ON$, durch Erhitzen des Allyläthers in α-Methylnaphthalin auf 215° (Innentemp.), aus Aceton, F. 271°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methylchinolin*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (IV), aus m-Anisidin u. Acetessigester in sd. Bzl. u. einem Tropfen konz. HCl über 2 Stdn., aus Aceton Nadeln, F. 249°; Hydrochlorid, F. 275° Zers. — *4-Oxy-5-methoxy-2-methylchinolin*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (V), neben IV, aus Aceton Krystalle, F. 292°. — *7-Methoxy-4-[(3'-methoxyphenyl)-amino]-2-methylchinolin*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (III), aus der Chlornaphthalinmutterlauge von I durch Eindampfen u. mehrmalige Extraktion mit verd. NaOH, aus Aceton Krystalle, F. 208°. — *4-Chlor-7-methoxy-2-methylchinolin*, $C_{11}H_{10}ONCl$, aus I in sd. Phosphoroxychlorid, Kp.$_5$ 150°; aus Ligroin Nadeln, F. 90°; durch Erhitzen mit m-Anisidin auf 180° entsteht ebenfalls III. — [*4-Methoxy-2-acetylaminophenyl*]-*glyoxylsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$, durch Oxydation von I mit $NaMnO_4$ bei 70° in W. bei Ggw. von $MgSO_4$, Krystalle aus Essigester + Bzl., F. 182°; Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 90° führt zum *6-Methoxyisatin*, $C_9H_7O_3N$, aus Eisessig schön orangefarbenes Krystallpulver, F. 230°. Durch leichtes Erwärmen in 10%ig. NaOH mit 3%ig. H_2O_2 entsteht *4-Methoxy-2-aminobenzoesäure*, $C_8H_9O_3N$, aus Aceton, F. 176°. — *7-Methoxy-4-allyloxy-2-methylchinolin*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus I mit Allylbromid in sd. Aceton in Ggw. von K_2CO_3, Kp.$_{0,5}$ 146°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-allylchinolin*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus dem Allyläther in α-Methylnaphthalin bei 200—210° über 5 Stdn., aus Aceton, F. 249°. — *4-Oxy-5-methoxy-2-methyl-3-allylchinolin*, $C_{14}H_{15}O_2N$, in gleicher Weise aus dem Allyläther von II (die Herst. erfolgt wie beim 7-Methoxyderiv.), aus Aceton Krystallpulver, F. 263°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-crotylchinolin*, $C_{15}H_{17}O_2N$, F. 233°. — *2.6-Dimethyl-4-allyloxypyridin*, $C_{10}H_{13}ON$, Kp.$_{5-6}$ 98°. — *4-Oxy-2.6-dimethyl-3-allylpyridin*, $C_{10}H_{13}ON$, aus Aceton, F. 158—159°. — *2.6-Dimethyl-4-crotyloxypyridin*, $C_{11}H_{15}ON$, Kp.$_{1,5}$ 94°. — *4-Oxy-2.6-dimethyl-3-crotylpyridin*, $C_{11}H_{15}ON$, aus Aceton, F. 152°. — *2.6-Dimethyl-3-allyl-4-[β-diäthylaminoäthoxy]-pyridin*, $C_{16}H_{26}ON_2$, aus IV u. β-Diäthylaminoäthylchlorid in sd. Aceton in Ggw. von K_2CO_3, farbloses Öl, Kp.$_{0,5-0,6}$ 132—134°. — *4-Oxy-2-methyl-3-propylchinolin*, $C_{13}H_{15}ON$, aus Propylacetessigester u. Anilin in CCl_4 u. 1 Tropfen HCl, aus A., F. 253°. — In ähnlicher Weise: *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-propylchinolin* aus m-Anisidin u. Propylacetessigester, F. 265°, oder durch Hydrierung von I (Na-Salz) in Methanol–W. nach Zusatz von Platinoxyd. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-butylchinolin*, aus m-Anisidin u. n-Butylacetessigester, aus Methanol, F. 242°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-isobutylchinolin*, aus m-Anisidin u. Isobutylacetessigester, F. 251°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-isoamylchinolin*, aus m-Anisidin u. Isoamylacetessigester, F. 219°. — *4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-3-butylchinolin*, aus p-Anisidin u. Butylacetessigester, F. 247°. — *4-Oxy-2-äthyl-3-butylchinolin*, aus Anilin u. Butylpropionylessigester, F. 185°. — *4-Oxy-2.7-dimethyl-3-butylchinolin*, aus Butylacetessigester u. m-Toluidin, F. 230°. — *4-Oxy-2.8-dimethyl-3-butylchinolin*, aus o-Toluidin u. Butylacetessigester, F. 215°. — *4-Oxy-7-methoxy-2.6-dimethyl-3-butylchinolin*, aus Butylacetessigester u. 3-Methoxy-1-amino-4-methylbenzol, F. 200°. — *4-Oxy-7-äthoxy-2-methyl-3-butylchinolin*, aus m-Phenetidin u. Butylacetessigester, F. 250°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3n-hexylchinolin*, aus m-Anisidin u. n-Hexylacetessigester, F. 215°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3n-heptylchinolin* (V), aus m-Anisidin u. n-Heptylacetessigester, F. 218°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3n-octylchinolin*, aus m-Anisidin u. n-Octylacetessigester, F. 207°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-benzylchinolin*, aus m-Anisidin u. Benzylacetessigester, F. 270°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-[γ-carbäthoxypropyl]-chinolin*, aus m-Anisidin u. γ-Carbäthoxypropylacetessigester (aus Acetessigester u. Brombuttersäureester), F. 179°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-[δ-phenoxybutyl]-chinolin*, aus m-Anisidin u. δ-Phenoxybutylacetessigester (aus δ-Phenoxybutylbromid u. Acetessigester), F. 200°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-[β-butoxyäthyl]-chinolin*, aus m-Anisidin u. β-Butoxyäthylacetessigester (aus β-Butoxyäthylbromid u. Acetessigester), F. 192°. — *4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-3-[γ-äthoxybutyl]-chinolin*, aus m-Anisidin u. γ-Äthoxybutylacetessigester (aus γ-Äthoxybutylbromid u. Acetessigester), F. 204°. — *4-Oxy-7-methylmercapto-2-methyl-3-heptylchinolin*, aus m-Thioanisidin u. n-Heptylacetessigester, F. 178°. — *7-Chlor-4-oxy-2-methyl-3-butylchinolin*, aus m-Chloranilin u. Butylacetessigester, F. 163°. — *4-Oxy-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridin*, aus m-Anisidin u. Cyclohexanon-(2)-carbonsäureester, F. 265°. — *4.7-Dioxy-2-methyl-3-heptylchinolin*, $C_{17}H_{23}O_2N$, aus V in sd. HBr (D. 1,5) über 4 Stdn., aus A., F. 290°. — In analoger Weise *4.7-Dioxy-2-methyl-3-butylchinolin*, $C_{14}H_{17}O_2N$, F. 265°; hieraus mit 1 Mol Butylbromid in sd. Aceton in Ggw. von Na_2CO_3 *4-Oxy-7-butoxy-2-methyl-3-butylchinolin*, $C_{18}H_{25}O_2N$, F. 263°. —

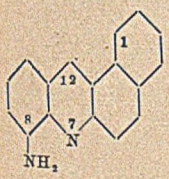
2-Methyl-3-butylchinolincarbonsäure-(4), $C_{15}H_{17}O_2N$, aus Isatin, NaOH u. Methylamylketon in wss.-alkohol. Lsg., F. 136°. — *4-Chlor-7-methoxy-2-methyl-3-heptylchinolin*, $C_{18}H_{24}ONCl$ (VI), aus V mit sd. Phosphoroxychlorid über 3 Stdn., $Kp._8$ 220°. — *7-Methoxy-4-acetoxy-2-methyl-3-heptylchinolin*, $C_{20}H_{27}O_3N$, aus V mit Acetylchlorid, F. 94°. — *7-Methoxy-4-[β-carbomethoxypropionyloxy]-2-methyl-3-heptylchinolin*, $C_{23}H_3O_5N$, aus V durch kurzes Erwärmen mit Bernsteinsäuremonomethylesterchlorid, F. 75°. — *7-Methoxy-2-methyl-3-heptylchinolinsulfonsäure-(4)*, $C_{18}H_{25}O_4NS$, aus VI in sd. wss.-methanol. $NaHSO_3$-Lsg. über 6 Stdn., F. 280°. — *4-Methoxy-4-mercapto-2-methyl-3-heptylchinolin*, $C_{18}H_{25}ONS$, aus V mit P_2S_5 in Dioxan 12 Stdn. bei 100°, aus Methanol, F. 203°. Mit 1-Chlor-2-diäthylaminoäthan in sd. Aceton in Ggw. von K_2CO_3 entsteht *7-Methoxy-4-[diäthylaminoäthylmercapto]-2-methyl-3-heptylchinolin*, $C_{24}H_{28}ON_2S$. (Chem. Ber. 81. 12—19. Jan. 1948. W.-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten.)
282.3378

B. R. Brown und **D. Ll. Hammick**, *Eine Spaltung von Mepacrin [2-Chlor-5-(δ-diäthylamino-α-methylbutylamino)-7-methoxyacridin]*. Durch Spaltung von *d.l-Mepacrin* (I) mit *d-4.6.4'.6'-Tetranitrodiphensäure* (II) wurden die Antipoden in größerer opt. Reinheit erhalten als bisher (vgl. Tschelinzew u. Ossetrowa, C. 1941. II. 38 u. Brown u. Hammick, C. 1948. I. 331). — Siedende alkohol. Lsgg. von *d.l-I-Monohydrat* u. II wurden vereinigt, nach 4 Wochen bei Zimmertemp. war der Nd. von *d-Tetranitrodiphensäuren-l-I* durchkryst., $C_{11}H_6O_{12}N_4 \cdot C_{23}H_{30}ON_3Cl \cdot H_2O$, Zers. bei 170°, gelbe Nadeln, $[\alpha]_D^{14} = -162 + 5°$ (c 0,08 in 10,4 n Essigsäure). *l-I-Dihydrochlorid*, aus vorst. Verb. mit NaOH über I u. Umsetzung mit HCl in A., Abtrennung von d.l-I-*Dihydrochlorid* u. Fällung der Mutterlauge mit Ae., feine gelbe Nadeln, Zers. bei 244—245°, $[\alpha]_D^{14} = -379 + 6°$ (c 0,1 in W.). Daraus *l-I*, gelbes Öl, $[\alpha]_D^{17} = -197 + 5°$ (c 0,4 in A.). — Analog *d-I-Dihydrochlorid* aus der Mutterlauge des obigen Diastereomerengemisches, gelbe Nadeln, Zers. bei 244—245°, $[\alpha]_D^{10} = +388 + 7°$ (c 0,2 in W.). — *d-I*, gelbes Öl, $[\alpha]_D^{10} = +205 + 5°$ (c 0,2 in A.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 99—100. Jan. Oxford, Dyson Perrins Labor.)
173.3424

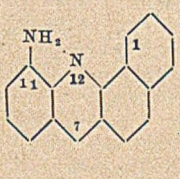
G. Bryant Bachman und **Frank M. Cowen**, *Weitere Untersuchungen von Aminobenzacridinen*. (Frühere Veröffentlichungen von Bachman u. Picha, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1599 sowie Bachman u. Wetzel, J. org. Chemistry 11. [1946.] 454.) Von den 5 isomeren Aminobenzacridinen, bei denen sich die Aminogruppe in peri-Stellung zum Hetero-N-Atom befindet, lassen sich diejenigen der Formel I u. II durch Kondensation von 2-Brom-3-nitrobenzoesäure mit 2- bzw. 1-Naphthylamin, anschließende Cyclisierung mittels $POCl_3$ u. Red. der gebildeten Nitrobenzacridone herstellen. Der Strukturbeweis läßt sich durch Diazotieren der als Zwischenprodd. auftretenden Aminobenzacridone erbringen, wobei die entsprechenden Triazolobenzacridine erhalten werden. Eine Alkylierung von I oder II gelang nicht. — Der Vers., durch Kondensation von 3-Amino-2-naphthoesäure mit 2-Bromnitrobenzol in analoger Weise zum 4-Aminobenz-(b)-acridin zu gelangen, schlug fehl. Die Ausbeute an dem beim Cyclisieren entstandenen Nitrobenzacridon der Formel III war für eine weitere Verarbeitung nicht groß genug. — Führt man in 3-Phenylamino-2-naphthoesäure (IV) in 4-Stellung eine Aminogruppe ein, so läßt sich zwar durch Diazotieren eine N-Phenyltriazolonaphthoesäure der Formel V gewinnen, aber beim Cyclisieren ist die Ausbeute an Aminobenzacridon der Formel VI so gering, daß nicht einmal eine Analyse des Prod. möglich war. — Verss. zur Herst. von 6-Aminobenz-(a)-acridin wurden nicht unternommen. — Durch Cyclisieren von IV mit $POCl_3$ erhält man 12-Chlorbenz-(b)-acridin, dessen Cl-Atom durch bas. Reste ersetzt werden kann. Auf diese Weise entstehen Abkömmlinge des 12-Aminobenz-(b)-acridins der Formel VII, also solche, bei denen sich die Aminogruppe in p-Stellung zum Hetero-N-Atom befindet. Keine dieser Verbb. ist akt. gegen Malaria.

Versuche: *2-(2'-Naphthylamino)-3-nitrobenzoesäure*, $C_{17}H_{12}O_4N_2$, durch Erhitzen von K-2-Brom-3-nitrobenzoat mit 2-Naphthylamin in Ggw. von K_2CO_3, Cu u. Butanol, gelbe Nadeln aus verd. A. u. Methanol, F. 190—192°, Ausbeute 78%. [Liefert beim Hydrieren in Ggw. von PtO_2 u. A. *2-(2'-Naphthylamino)-3-aminobenzoesäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 216—218°.] — *8-Nitro-12-(7)-benz-(a)-acridon*, $C_{17}H_{10}O_3N_2$, durch 2std. Kochen des vorigen mit $POCl_3$, hellorangefarbige Nadeln aus Pyridin, F. 293,5—294,5°, Ausbeute 84%. [Gibt bei weiterem Erhitzen mit $POCl_3$ *12-Chlor-8-nitrobenz-(a)-acridin*, $C_{17}H_9O_2N_2Cl$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 218—219°.] — *8-Amino-12-(7)-benz-(a)-acridon*, $C_{17}H_{12}ON_2$, durch Red. des vorigen mit $SnCl_2$ u. HCl in Ggw. von A., gelbe Nadeln aus A., F. 317—318° Zers., Ausbeute 48%. [Geht beim Diazotieren über in *13-Triazolo-(f.g)-benz-(a)-acridon*, $C_{17}H_9ON_3$, hellgelbe Blättchen aus Bzl., F. 226—228° Zers.] — *8-Aminobenz-(a)-acridin*, $C_{17}H_{12}N_2$ (I), durch Red. des vorigen mit Al-Amalgam u. Oxydation des entstandenen Aminobenzacridans mit

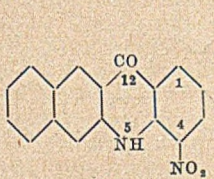
$FeCl_3$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 175—177°, Ausbeute 7%. — Auf analoge Weise: *2-(1'-Naphthylamino)-3-nitrobenzoesäure*, $C_{17}H_{12}O_4N_2$, aus 1-Naphthylamin, hellorangefarbige Blättchen aus verd. A. u. Methanol, F. 219—220°, Ausbeute 62%. [Daraus *2-(1'-Naphthylamino)-3-aminobenzoesäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, hellbraune Blättchen aus Bzl.-Heptan, F. 153,5—154,5°.] — *11-Nitro-7-(12)-benz-(c)-acridon*, $C_{17}H_{10}O_3N_2$, orangefarbige Nadeln aus Pyridin, F. 272—274°, Ausbeute 73%. [Daraus *7-Chlor-11-nitrobenz-(c)-acridin*, $C_{17}H_9O_2N_2Cl$, hellgelbe, grün fluorescierende Nadeln aus Bzl., F. 252,5 bis 253,5°.] — *11-Amino-7-(12)-benz-(c)-acridon*, $C_{17}H_{12}ON_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 325—326° Zers. [Daraus *7-Triazolo-(f.g)-benz-(c)-acridon*, $C_{17}H_9ON_3$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 212—213° Zers.] — *11-Aminobenz-(c)-acridin*, $C_{17}H_{12}N_2$ (II), gelbe Nadeln aus A. + Heptan, F. 150—151°, Ausbeute 32%. — *3-(2'-Nitrophenylamino)-2-naphthoesäure*, $C_{17}H_{12}O_4N_2$, durch Erhitzen von 3-Amino-2-naphthoesäure mit 2-Bromnitrobenzol in Ggw. von K_2CO_3, Cu u. Cyclohexanol, orangefarbige Nadeln aus A., F. 247—248°, Ausbeute 70%. [Liefert bei der Red. mit $SnCl_2$ u. HCl in Ggw. von A. *3-(2'-Aminophenylamino)-2-naphthoesäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 219,5—220° Zers., die beim Erhitzen auf 230° ein *inneres Amid*, $C_{17}H_{12}ON_2$, gelbe Platten aus Methanol, F. 255,5—256,5°, bildet.] — *4-Nitro-12-(5)-benz-(b)-acridon* $C_{17}H_{10}O_3N_2$ (III), durch 2std. Kochen der vorigen mit $POCl_3$, dunkelrote, grün fluorescierende Platten aus verd. Pyridin, F. 309—310°, Ausbeute 11%. — *3-N-Phenylamino-2-naphthoesäure*, $C_{17}H_{13}O_2N$ (IV), durch Erhitzen von 3-Oxy-2-naphthoesäure mit Anilin u. Verseifen des gebildeten Anilids mit alkohol. KOH, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 239 bis 240° (Sintern bei 236,5°), Ausbeute 43,5%. — *4-Amino-3-N-phenylamino-2-naphthoesäure*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, durch Kuppeln von IV mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. des gebildeten Farbstoffs mit $NaHSO_3$; Hydrochlorid-Äthanolsalz, hellgelbe Nadeln aus A.-Isopropyläther, F. 233—236° Zers., Ausbeute 94%. [Geht beim Diazotieren über in *N-Phenyltriazolonaphthoesäure*, $C_{17}H_{11}O_2N_3$ (V), Nadeln aus Eisessig, F. 325—327° Zers.] — *6-Amino-12-(5)-benz-(b)-acridon* (VI), durch Erhitzen des vorigen mit P_2O_5 u. H_3PO_4, gelbbraune, grün fluorescierende Platten, F. 308—309°, Ausbeute sehr gering. — *12-Chlorbenz-(b)-acridin*, $C_{17}H_{10}NCl$, durch Kochen von IV mit $POCl_3$, orangefarbige Nadeln aus Bzl., F. 173,5—174,5°, Ausbeute 71%. [Liefert mit verd. HCl *5-(12)-Benz-(b)-acridon*, $C_{17}H_{11}ON$, goldgelbe, grün fluorescierende Platten aus verd. Pyridin, F. 305—306°.] — *12-(6'-Methoxy-8'-chinolylamino)-benz-(b)-acridin*, $C_{27}H_{19}ON_3$ (VIIa), durch Erhitzen des vorigen mit 6-Methoxy-8-aminochinolin in Ggw. von Phenol, orangefarbige Nadeln aus verd. Pyridin, F. 292—293°, Ausbeute 79%. — *3-N-(4'-Methoxyphenylamino)-2-naphthoesäure*, $C_{18}H_{15}O_3N$, durch Erhitzen von 3-Brom-2-naphthoesäure mit p-Anisidin in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu, gelbe Nadeln aus A., F. 237—239°, Ausbeute 26%. — *12-Chlor-2-methoxybenz-(b)-acridin*, $C_{18}H_{12}ONCl$, durch Kochen des



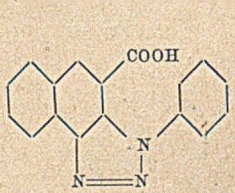
I



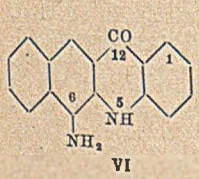
II



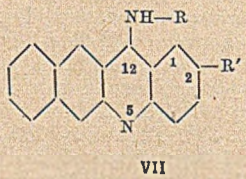
III



V

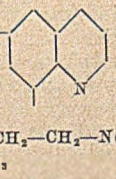


VI



VII

VIIa R = CH_3—O—
R' = H



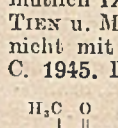
VIIb R = —CH_2—CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_2$
R' = —O—CH_3

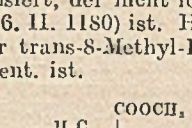
vorigen mit $POCl_3$, hellorangefarbige Nadeln aus Bzl., F. 211,5—212°, Ausbeute 78%. [Liefert mit verd. HCl u. Eisessig *2-Methoxy-5-(12)-benz-(b)-acridon*, $C_{18}H_{13}O_2N$, orangefarbige, grünlich fluorescierende Platten aus Pyridin, F. 335—337°.] — *12-(γ-Diäthylaminopropylamino)-2-methoxybenz-(b)-acridin*, $C_{25}H_{29}ON_3$ (VIIb), durch Erhitzen des vorigen mit γ-Diäthylaminopropylamin in Ggw. von Phenol; Dihydrochlorid, tiefrote hygroskop. Krystalle aus A.-Dioxan-Isopropyläther, F. 234—235° Zers., Ausbeute 46%. (J. org. Chemistry 13. 89—96. Jan. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

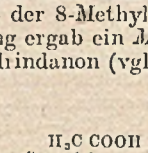
132.3425

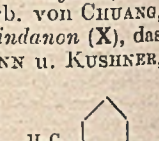
Gustave Vavon und **Bernard Gastambide**, *Abtrennung der isomeren cis- und trans-Cyclanole durch Chromatographie. Fall des Borneol–Isoborneols und des Menthol–Neomenthols.* In den Mischungen Borneol–Isoborneol u. Menthol–Neomenthol wurden die Formen mit geringerer ster. Hinderung, das *Borneol* u. das *Menthol*, die die OH-Gruppe in *trans*-Stellung zur Isopropylgruppe bzw. zur Brücke tragen, bei der Chromatographie über Al_2O_3 in stärkerem Maße adsorbiert. Die Desorption erfolgte durch aufeinander folgende Behandlung mit PAe., Bzl. bzw. CCl_4, Ae. u. Chlf. bzw. Methanol. Es ergibt sich somit für diese Paare ein Parallelismus zwischen Reaktivität u. Adsorptionsvermögen. Aus der durch Al_2O_3 adsorbierten Mischung von *Acetophenon* u. *Pseudobutylphenylketon* wird das letztere zuerst abgegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1201—03. 12/4. 1948.) 240.2170

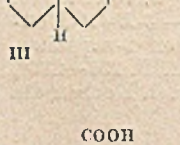
J. W. Cook und **R. Philip**, *Synthetische Studien in der Steroidreihe.* I. Mitt. *Verwendung von γ-Bromcrotonsäuremethylester bei der Synthese annellierter hydroaromatischer Ketone.* Die Synth. hydroaromat. Ketone mit γ-Bromcrotonsäuremethylester (I) nach der REFORMATSKI-Rk. (vgl. COOK u. SCHOENTAL, J. chem. Soc. [London] 1945. 288) wurde nun auf *2-Methylcyclohexanon* (II) ausgedehnt. In 20%ig. Gesamtausbeute wurde *cis-9-Methyl-1-dekalon* (III) aus I u. II über *γ-(1-Oxy-2-methylcyclohexyl)-crotonsäuremethylester* (IV), *γ-(1-Oxy-2-methylcyclohexyl)-buttersäuremethylester* (V) u. *γ-(2-Methylcyclohex-1-enyl)-buttersäure* (VI) als wertvolles Zwischenprod. für Synthesen in der Ätiocholanreihe gewonnen u. durch analoge Rkk. in *1-Keto-13-methyl-$\Delta^{11,12}$-dodekahydrophenanthren* (VII) verwandelt. Als Modell der Angliederung eines 5-Ringes wurde II mit Bernsteinsäureäthylester nach einer modifizierten STOBBE-Rk (W. S. JOHNSON, H. C. E. JOHNSON u. J. W. PETERSEN, C. 1947. 194) zu β-Carbäthoxy-β-(2-methylcyclohex-1-enyl)-propionsäure (VIII) u. dann sauer zu einem Bicyclus, vermutlich IX, kondensiert, der nicht ident. mit der 8-Methyl-1-ketoverb. von CHUANG, TIEN u. MA (C. 1936. II. 1180) ist. Hydrierung ergab ein *Methylhydrindanon* (X), das nicht mit cis- oder trans-8-Methyl-1-ketohydrindanon (vgl. BACHMANN u. KUSHNER, C. 1945. I. 770) ident. ist.

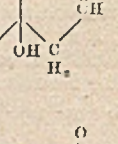

III

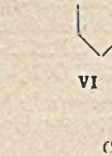

IV

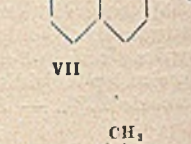

VI


VII


VIII


IX


XI


XII

Versuche: *γ-[1-Oxy-2-methylcyclohexyl-(1)]-crotonsäuremethylester* (IV), aus 2-Methylcyclohexanon (II) u. γ-Bromcrotonsäuremethylester (I) mit Zn in sd. Bzl. (30 Min.) über Ae., Öl, $Kp._{15}$ 170—175°. Daraus *γ-[1-Oxy-2-methylcyclohexyl-(1)]-buttersäuremethylester* (V) in A. mit H_2 (+ Pd, n.Druck, 13 Stdn.), Öl, $Kp._{12}$ 144—160°. Daraus *γ-[1-Oxy-2-methylcyclohexen-1-yl-(1)]-buttersäure* durch Erhitzen mit wenig Jod fast bis zum Sieden, oder mit $NaHSO_4$ (30 Min., 180°) u. Verseifung mit wss.-methanol. NaOH (24 Stdn., 20°), Rohprod. F. 39°. Daraus *9-Methyloktalon* nach COOK u. LAWRENCE (C. 1936. I. 2565; 1937. II. 1579); *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}ON_3$, F. 225 bis 226°. — *cis-9-Methyl-1-dekalon* (III), aus dem Oktalon in A. mit H_2 (+ Pd, n.Druck; bei großen Ansätzen besser + Pd auf $SrCO_3$, 50°, 115 at Anfangsdruck, 6 Stdn.), Öl, $Kp._{12}$ 108—112°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$, F. 221—222°, Nadeln aus A. — *γ-[1-Oxy-9-methyldekalyl-(1)]-crotonsäuremethylester*, aus III u. I, Öl. Daraus ein Gemisch, vermutlich von *γ-[9-Methyloktalyl-(1)]-buttersäure* (XI) u. *γ-[1-Oxy-9-methyldekalyl-(1)]-buttersäurelacton* (XII), durch Hydrierung in A. mit H_2 (+ Pd-Schwarz, 12 Stdn., 20°), Dehydratisierung mit Jod u. Verseifung, zähe Schmiere aus den sauren Reaktionsprodukten. Daraus vermutlich *1-Keto-13-methyl-$\Delta^{11,12}$-dodekahydrophenanthren* (VII) durch Behandlung mit $SOCl_2$ u. Pyridin in Ae., weiterhin mit $SnCl_4$ in CS_2 (vgl. COOK u. LAWRENCE, l. c.), dann mit wss. HCl, wobei ein amorphes Prod., vielleicht XII, aus-

fällt, u. schließlich nach Entfernung des CS_2 mit Dimethylanilin (3 Stdn., 200°), gelbes Öl, $Kp._{0,25}$ 105—108°; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{25}ON_3$, F. 245—246°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{21}H_{26}O_4N_4$, F. 225°, rote Nadeln aus Eisessig. Dieselbe Verb. entstand auch aus amorphem **XII** mit Eisessig, Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ ($4^1/_2$ Stdn., Rückfluß) u. Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin. — *β-Carbäthoxy-β-(2-methylcyclohex-1-enyl)-propionsäure*, $C_{13}H_{20}O_4$ (**VIII**), aus II u. Bernsteinsäureäthylester in tert.-Butanol mit K-tert.-Butylat unter N_2 (40 Min. kochen, 4 Stdn. 20°), Reinigung u. Isolierung durch Ausäthern der sauer bzw. alkal. gemachten Lsg., F. 99—100°, Blättchen aus Ligroin oder Hexan. — Mit II u. Glutarsäureäthylester gelang die Rk. nicht. — *4-Methylinden-1-on* (**IX**) (Struktur noch unbewiesen), aus **VIII** mit Eisessig, Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ unter N_2, dann mit Eisessig u. konz. HCl (40 Min., Rückfluß), Öl; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, F. 240,5°, Nadeln aus A. — *4-Methylhydrindan-1-on*(?) (X), aus **IX** mit H_2 (+ Pd, n. Druck) in A., Öl; *Semicarbazon*, F. 210—211°, Nadeln aus A. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 162—64. Febr. Glasgow, Univ.) 173.3950

Olaf Broekkan, *Die Chemie der Sexualhormone und verwandter Stoffe*. Zusammenfassende Darstellung. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **8**. 38—44. März 1948.) 185.4000

François Winternitz und **Max Mousseron**, *Untersuchungen über die Synthese östrogener Substanzen*. I. Mitt. In Fortsetzung der Arbeiten von Masson (Rev. canad. Biol. **3**. [1944.] 491) u. Solmssen (Chem. Reviews **37**. [1945.] 481) haben Vff. eine Anzahl neuer Verbb. mit meist alicycl. Substituenten synthetisiert, um die Beziehungen zwischen Mol.-Struktur u. östrogener Wrkg. zu studieren. Die physiol. Wrkg. der beschriebenen Substanzen ist jedoch nicht angegeben.

Versuche (unter Mitarbeit von **Emile Trebillon**): *1.4-Di-[p-oxyphenyl]-1.3-butadien*, $C_{16}H_{14}O_2$, durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Bernsteinsäure in Ggw. von Bleioxyd u. Essigsäureanhydrid auf 140° u. anschließende Entmethylierung mittels C_2H_5—MgJ, schwach violett, F. 290—295°. — *1.6-Di-[p-oxyphenyl]-1.5-hexadien*, $C_{18}H_{18}O_2$, analog aus Anisaldehyd u. Adipinsäure, F. 155—156°. — *2.3-Di-[p-oxyphenyl]-chinoxalin*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus Anisil u. o-Phenylendiamin, braunes Pulver, F. 164 bis 166°, lösl. in Ac. mit blauer Fluorescenz. — *4-Methoxyphenylpropiophenon*, aus Hydrozimtsäurechlorid u. Anisol in Ggw. von $AlCl_3$ u. Nitrobenzol, F. 96°. — *1-Phenyl-3-p-oxyphenyl-3-cyclohexylpropan*, $C_{21}H_{26}O$, aus dem vorigen u. Cyclohexyl–MgCl nebst anschließender Abspaltung von W., katalyt. Hydrierung u. Entmethylierung, Öl. — *1.3-Di-[p-methoxyphenyl]-3-cyclohexylpropanon*, $C_{23}H_{28}O_3$ (I), aus 4.4'-Dimethoxychalkon u. Cyclohexyl–MgCl, Krystalle aus A., F. 93—94°, Ausbeute 85%; *Oxim*, F. 134—135°; *Semicarbazon*, F. 145—147°; *Phenylhydrazon*, F. 126—127°. — *1.3-Di-[p-oxyphenyl]-3-cyclohexylpropan*, $C_{21}H_{26}O_2$, durch Red. von I nach Clemmensen u. Entmethylierung, F. 145°. — *1.3-Di-[p-oxyphenyl]-1-äthyl-3-cyclohexylpropan*, $C_{23}H_{30}O_2$, aus I u. C_2H_5MgJ nebst weiterer Verarbeitung wie oben, schwach gelbes Öl. — *1.3-Di-[p-oxyphenyl]-1-isopropyl-3-cyclohexylpropan*, $C_{24}H_{32}O_2$, aus 4.4'-Dimethoxychalkon, $Kp._{0,1}$ 225°. — *p-Methoxybenzyl-Δ^2-cyclopentenylessigsäure*, $C_{15}H_{18}O_3$, aus Chlormethylanisol u. Na-Cyclopentenylmalonsäurediäthylester, $Kp._{0,5}$ 192°; *Chlorid*, $Kp._{0,1}$ 185°; *Amid*, F. 145°. — *1.3-Di-[p-methoxyphenyl]-2-[Δ^2-cyclopentenyl]-propanon*, $C_{22}H_{24}O_3$, aus dem Chlorid des vorigen u. Anisol, gelbes Öl, $Kp._{0,1}$ 205°. — *1.3-Di-[p-oxyphenyl]-2-[Δ^2-cyclopentenyl]-1-äthylpropan*, $C_{22}H_{24}O_2$, aus dem vorigen, F. 118 bis 120°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **15**. 567—70. Mai/Juni 1948. Montpellier, Fac. des Sci., Inst. de Chim.) 259.4000

René A. Bolomey, *Oxydative Zersetzung von Vitamin A*. I. Mitt. *Beständigkeit von Vitamin A gegen Oxydation und Bestrahlung*. In Anbetracht des Vorliegens widersprechender Ergebnisse wurden systemat. Unterss. an verschied. Haileberölen u. kryst. Vitamin-A-Acetat bei bestimmter Belüftung u. verschied. Tempp. unter Verwendung eines Tocopherolgemisches als Antioxydans durchgeführt. Die Bestimmungsmeth. für Vitamin A u. die Gewinnung der Öle aus frischen Haileber werden beschrieben. Die Beständigkeit des Vitamins A in den verschied. Ölen, ausgedrückt durch die Zeit, in der 50% des Vitamins durch Belüftung mit 2 Liter je Min. u. bei 100° zerstört werden, schwankte zwischen 52 u. 175 Minuten. Der Temp.-Koeff. der Rk. war annähernd 2 für je 10° Temp.-Steigerung zwischen 70 u. 100°. Die Dauer der Induktionsperiode schwankte entgegengesetzt der Höhe der Temp. bei der Belüftung. Verd. Lsgg. (3—4 g je ccm) zeigen beim Stehen bei Zimmertemp. eine höher %ig. Zers. als konzentriertere. Die Zers. scheint eine Oxydation zu sein, die durch Licht u. Wärme katalysiert wird. (J. biol. Chemistry **169**. 323—30. Juli 1947. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem., Biochem. Labor.) 219.4000

René A. Bolomey, *Oxydative Zersetzung von Vitamin A*. II. Mitt. *Absorptionsspektrophotometrie von oxydiertem Vitamin A*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Belüftung

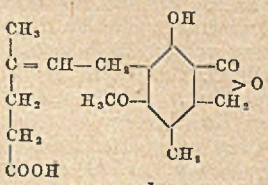
von Vitamin-A-Lsgg., deren Art u. Gewinnung in der vorst. referierten Arbeit beschrieben wurden, sowie durch längeres Stehen von verd. derartigen Lsgg. mit u. ohne Lichtzutritt wurde eine fortlaufende Verschiebung der Maxima nach den niedrigeren Wellenlängen verursacht. Sie lagen bei 326—328, 310—312, 294—296, 284—286 u. 274—275 mμ. Der Verlauf dieser Kurven war von gleicher Art, wie er früher von verschied. Autoren bei bestrahlten Ölen, die Vitamin A enthielten, beschrieben wurde, Es wird daher angenommen, daß durch Bestrahlung eine sek. Photooxydation verursacht wird, durch die die Veränderungen im Absorptionsspektr. des Vitamins A herbeigeführt werden. Durch Belüftung wurden die Banden bei 346 u. 364 mμ nicht hervorgerufen, wie es bei den anderen Arbeiten durch Bestrahlung von Heibuttleberölen der Fall war. (J. biol. Chemistry 169. 331—36. Juli 1947.) 219.4000

Karl Closs, *Über Pteroylglutaminsäure, das zuletzt entdeckte unter den B-Vitaminen.* Übersicht auf Grund der Literatur. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 8. 30—38. März 1948.) 185.4000

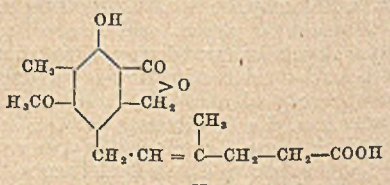
W. Gordon Rose, *Synthese des Cephalins.* Verss., reines Dipalmitocephalin nach der Meth. von Kabashima (vgl. C. 1938. II. 329) darzustellen, wurden aufgegeben, da es nicht gelang, die Monosilberverb. der Dipalmitoglycerinphosphorsäure zu erhalten. Bei Weiterverarbeitung der Rohprodd. wurde nur einmal Cephalin in geringer Ausbeute gefunden, F. 191—193°, während Kabashima 77° angibt. — Nach mißglückten Verss., Glycerinphosphorsäure nach Schotten-Baumann zu acylieren, wurde $\alpha.\gamma$-Dipalmitin aus Glycerin u. Palmitylchlorid bereitet, wobei es wichtig ist, das Reaktionsgemisch innerhalb 2 Stdn. zu verarbeiten. Nach Rk. mi $POCl_3$ kann entweder mit Carbobenzoxyäthanolamin kondensiert werden, wobei die Spaltung des entstandenen Carbobenzoxycephalins (I) nicht mit H_2 u. PtO_2 bzw. Pd-Schwarz, kaum mit Na in fl. NH_3, jedoch gut mit PH_4J nach Harrington u. Mead (vgl. Biochemic. J. 29. [1935.] 1602) vonstatten geht. — Oder man kondensiert mit β-Oxyäthylphthalimid u. spaltet mit Hydrazin nach Ing u. Manske (vgl. J. chem. Soc. [London] 128. [1926.] 2348). — Die Identität der erhaltenen Präpp. mit dem natürlichen Cephalin ist durch Röntgenstrahlenunters. u. Prüfung der opt. u. krystallograph. Eigg. sichergestellt; die Konst. folgt aus den Synthesen u. der Zus. von Derivaten.

Versuche: *Palmitylchlorid*, $C_{16}H_{31}OCl$, Kp.$_1$ 152—154°, aus gereinigter Palmitinsäure u. $SOCl_2$. — *$\alpha.\gamma$-Dipalmitin*, $C_{35}H_{68}O_5$, F. 73,5°, aus dem vorigen u. Glycerin in Chlf. u. Chinolin. — *Carbobenzoxyäthanolamin*, $C_{10}H_{13}O_3N$, F. 62,0—62,5°, aus Äthanolamin u. Carbobenzoxychlorid. — *Carbobenzoxycephalin*, $C_{45}H_{80}O_{10}NP$ (I), F. 39,5—40°, aus dem vorigen u. dem aus Dipalmitin u. $POCl_3$ in Pyridin-Chlf. erhältlichen Dipalmitophosphorsäurechlorid (II). *Dipalmitoglycerinphosphorsäure*, $C_{35}H_{69}O_8P$ (III), F. 62 bis 63°. — *Phthalylcephalin*, $C_{45}H_{76}O_{10}NP$, F. 71—72°, aus II u. dem aus Äthanolamin u. Phthalsäureanhydrid erhältlichen *β-Oxyäthylphthalimid*, $C_{10}H_9O_3N$, F. 126—127°. — *Cephalin(Dipalmitocephalin)*, $C_{37}H_{74}O_8NP$, F. 195—198° (Sintern bei 187°), durch Erhitzen des vorigen mit Hydrazinhydrat in Ggw. von Äthylenglykolmonomethyläther oder durch Spaltung von I mit PH_4J in Eisessig. *Dinitrobenzamidderiv.*, $C_{44}H_{76}O_{13}N_2P$, F. 82—84°, mit Hilfe von 3.5-Dinitrobenzoylchlorid. — *Äthylenglykolester von III*, $C_{37}H_{73}O_9P$, F. 49—51°, durch Desaminierung mit HNO_2. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1384—87. Juni 1947. Albany, Calif., Agric. Res. Administration, USDA.) 392.4050

J. H. Birkinshaw, A. Bracken und **E. N. Morgan**, *Die Konstitution der Mycophenolsäure.* Für die von Clutterbuck u. Raistrick (Biochemic. J. 27. [1933.] 654) unter-



I

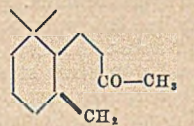


II

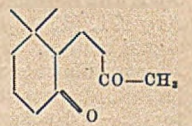
suchte Mycophenolsäure ergibt sich auf Grund von oxydativen Spaltungen eine der beiden Formeln I u. II, wobei Vff. der Formel I den Vorzug geben. (Biochemic. J. 42. Proc. XXXIX—XL. 1948. London W. C. 1, London School of Hyg. and Tropical Med.) 256.4050

L. Ruzicka, C. F. Seidel und **M. Pfeiffer**, *Über die flüchtigen Bestandteile des grauen Ambra. I. Mitt. Isolierung von Dihydro-γ-jonon.* (Vgl. Helv. chim. Acta 29. [1946.] 912; C. 1948. I. 96; II., 74.) Aus den mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteilen

des *grauen Ambra* isolierten Vff. durch Vakuumdest., Behandlung der Mittelfraktion (60° bei 10 mm bis 130° bei 0,1 mm) mit Girard-Reagens T u. Fraktionierung des so abgetrennten Ketongemisches das *Dihydro-γ-jonon* (I). I ist ident. mit der aus Ambrein durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhaltenen Verb. sowie mit dem aus Dihydro-α-jonon erhaltenen Prod. (vgl. Helv. chim. Acta 31. [1948.] 293). Bei der Ozonisation geht I in das Diketon II über, das ebenfalls aus Ambrein durch Ozonisation erhalten worden ist. — I, $C_{13}H_{22}O$; $Kp._{10}$ 116—118°, $D.^{20}_4$ = 0,9347, n_D^{22} = 1,4789, $[\alpha]_D$ = + 1,5°; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}ON_3$, aus PAe. F. 189 bis 190°; *Phenylsemicarbazon*, aus Methanol F. 120—121°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 86—87°. — *Tetrahydrojonon*, durch Hydrierung von I bei Ggw. von PtO_2 in Essigester; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{27}ON_3$, aus PAe. F. 179—180°. — II, durch Ozonisation von I in CCl_4 neben Formaldehyd; *Disemicarbazon*, $C_{14}H_{26}O_2N_6$, aus Methanol F. 213—214°. (Helv. chim. Acta 31. 827—31. 30/4. 1948. Zürich, ETH.) 218.4050



I



II

M. L. Anson and John T. Edsall, Advances in Protein Chemistry. Vol. 4. London: H. K. Lewis and Co. Ltd. 1948. (IX+575 S.)

Circular of the National Bureau of Standards C 461, Selected Values of Properties of Hydrocarbons. Washington: U. S. Government Printing Office. 1947. (XIII+483 S.) $ 2,75.

Josef Goubeau, Die Raman-Spektren von Olefinen. Weinheim, Berlin: Verlag Chemie. 1948. (24 S.) 4°. = Zeitschrift für angewandte Chemie. Beih. Nr. 56. DM 4,—.

A. I. Oparin und A. G. Passynski, „Eiweißtagung". Sammlung von Abhandlungen der 5. Konferenz über hochmolekulare Verbindungen. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (272 S.) 14 Rbl. [in russ. Sprache].

Conrad Weygand, *Organisch-chemische Experimentierkunst*. 2. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1948. Gr.-8°. (XII+824 Seiten mit 258 Abb. i. T.) Geb. DM 53,40. — Das für den organ. Chemiker unentbehrlich gewordene Werk des am 18/4. 1945 im Alter von 54 Jahren gefallenen Prof. Dr. Conrad Weygand ist nunmehr in 2. Auflage auf Grund des im Nachlaß befindlichen überarbeiteten Manuskripts erschienen. Es berücksichtigt die Literatur bis zum Jahre 1945. Auch diese Auflage wird dem prakt. arbeitenden Chemiker im Labor. ausgezeichnete Dienste leisten. 1.400

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

M. Vogt, *Mutationsauslösung bei Drosophila durch Äthylurethan*. Die Befunde Oelkers (Biol. Zbl. 65. [1946.] 176) über Chromosomen- u. Chromatidtranslokationen durch *Äthylurethan* (I) in Verb. mit KCl bei Önothera u. Campanula veranlaßten die Prüfung der mutationsauslösenden Wrkg. bei Drosophila. Zur Auslösung geschlechtsgebundener Letalmutationen wurde bei adulten Drosophila melanogaster-Männchen I in 0,956% KCl abdominal injiziert u. nach 24 Stdn. mit unbefruchteten ClB-Weibchen gekreuzt. Die Männchen aller Urethanserien zeigten eine Erhöhung der Mutationsrate von 0,6 auf 3,4%. Außerdem wurde eine Reihe sichtbarer rezessiver u. dominanter Mutationen in der Urethanserie erhalten, die in der Kontrollserie fehlte. Es scheint das Chromosomenbrüche bewirkende I bei Drosophila alle jene Mutationstypen auszulösen, die nach Einw. von Strahlen u. Senfgasen auftreten. Bisher läßt sich eine Auslösung spezif. sichtbarer Mutationen durch Urethan nicht erkennen. (Experientia [Schweiz] 4. 68—69. 15/2. 1948. Neustadt, Schwarzwald, Hirnforschungsinst.) 130.4101

Hans H. Pfeiffer, *Messungen polarisationsoptischer Temperaturabhängigkeit an Chromatin- und Thymonucleinsäuregallerten*. Als Erweiterung früherer Unterss. zur Ermittlung des Streuungsgrades der Leptonen in Chromomeren der Speicheldrüsenchromosomen von Chironomus vor u. nach Ausführung mikrurg. Dehnungen hat Vf. Messungen der opt. Temp.-Abhängigkeit an Gallertfäden der α-Thymonucleinsäure durchgeführt; n_α u. n_ω verringern sich unabhängig von der Wellenlänge mit steigender Temp., $n_\alpha - n_\omega$ steigt dagegen an. Die Dispersion der Doppelbrechung sinkt mit wachsender Temperatur. Die Meßergebnisse werden diskutiert u. mit den wichtigsten opt. Meßbefunden an den zur Zeit am besten bekannten biolog. Objekten (Cellulosefasern, Stärkekörnern, Chloroplasten, Chromatin der Chromomeren) verglichen. (Z. Naturforsch. 3b. 11—13. Jan./Febr. 1948. Bremen, Polarisationsmikroskop. Kabinett für Biophysik.) 251.4150

A. H. M. Kirby, *Die carcinogene Wirksamkeit von N-Äthyl-3.4.5.6-dibenzcarbazol*. Durch N-Äthylierung wird die carcinogene Aktivität von Dibenzcarbazol im Mäusetest

ähnlich geschwächt wie durch die Methylierung (Brit. J. exp. Pathol. 27. [1946.] 179). — *N-Äthyl-3.4.5.6-dibenzcarbazol*, $C_{22}H_{17}N$, Nadeln aus A., F. 98,5°. (Biochemic. J. 42. Proc. LV. 1948. Glasgow, Royal Cancer Hosp.) 107.4160

Christopher Carruthers und **V. Suntzeff**, *Cytochrom c bei epidermaler Carcinogenese bei Mäusen durch Methylcholanthren.* (Vgl. C. 1947. 60.) Die früher (vgl. J. biol. Chemistry 171. [1947.] 641) beschriebene polarograph. Meth. des Nachw. von *Cytochrom c* (I) eignet sich gut zum Nachw. in Herz, Leber, Niere u. Skelettmuskel der Maus. In der Mäuseepidermis wird I von einer störenden schwer abtrennbaren Verunreinigung begleitet, die zweimalige Adsorption der Extrakte an Aluminiumoxyd u. Elution bei p_H 6,8—7,0 notwendig machte. Schließlich konnten jedoch mit polarograph. u. spektrometr. Messung übereinstimmende Resultate erzielt werden. Sowohl n. als auch mit *Bzl.* oder *Methylcholanthren* behandelte noch nicht malignen entarteten Haut hatte gleichen I-Geh., während ein transplantables durch I entstandenes Hornzellencarcinom einen um 30% geringeren I-Geh. aufwies. Das Verhältnis I-Geh. zu Geh. an *Succinodehydrase* u. *Apyrase* war im Tumorgewebe gegenüber n. oder hyperplast. Gewebe stark verkleinert, das Verhältnis zum *Cytochromoxydase*geh. nur unbedeutend herabgesetzt. (Arch. Biochemistry 17. 261—67. Mai 1948. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Barnard Free Skin and Cancer Hosp.) 120.4160

Felix Haurowitz, Fortschritte der Biochemie, 1938—1947. Basel: S. Karger, Ltd. 1948. (VIII + 364 S.) 40 sfr.

T. D. Lyssenko, Über die Lage in der biologischen Wissenschaft. M. Sselchosgis. 1948. (64 S.) 1 Rbl. [in russ. Sprache].

E_2. Enzymologie. Gärung.

E. Gorter und **H. A. Dieu**, *Über die Ausbreitung von Saccharaselösungen.* Bei dieser Meth. wird die Lsg. des Enzyms auf die Oberfläche einer Pufferlsg. aus einer Mikropipette geblasen (vgl. auch C. 1935. II. 388). Bei Lsgg. von *Saccharase* weisen die Erscheinungen beim Ausbreiten der Lsgg. darauf hin, daß dieses Enzym möglicherweise ein *Mucoprotein* ist. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 325—31. 1947. Leiden, Kinderklinik; Lüttich, Univ.) 256.4210

Didier Bertrand, *Vergleich der Wirkung des 2.3-Dimercaptopropanols auf die Catechinoxydase und auf die Laccase. 2.3-Dimercaptopropanol* hemmt die *Catechinoxydase* ziemlich schnell u. stark abhängig vom p_H, die *Laccase* langsamer u. weniger sowie entgegengesetzt abhängig vom p_H. Die inakt. Prodd. der Rk., die von höherer als 2. Ordnung ist, werden unspezif. reaktiviert durch Überschüsse von z. B. N, Cu, Mg oder Mn, wobei jedoch die Annahme der Hemmung als Folge einer Blockierung eines Cofermentmetalls noch nicht möglich ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 91—93. 5/7. 1948.) 107.4210

F. Gowland Hopkins und **E. J. Morgan**, *Studien über Glyoxalase.* I. Mitt. *Ein neuer Faktor. Glyoxalase* wird von Ca-Phosphat gut adsorbiert, so daß das Filtrat auch in Ggw. von Glutathion ohne Wrkg. auf Methylglyoxal ist. Setzt man aber eine proportionale Menge des Filtrates zu der Elution aus dem Adsorbat, so wird deren Wrkg. wesentlich erhöht. Diese Trennung des Enzyms von dem neu aufgefundenen Faktor wird weiter ausgebaut. Das Adsorbat wird mit Phosphatpuffer (p_H 5,4) gewaschen u. dann mit Phosphatpuffer (p_H 7,8), welcher Ammonsulfat (I) enthält, zweimal eluiert. Die beiden Elutionen werden vereinigt u. dialysiert. — Der in der Restlsg. von der Adsorption verbliebene Faktor wird gereinigt durch Fällen mit I, Dialyse, Erwärmen auf 55° für 1 Min. bei p_H 7,3, Abfiltrieren vom inakt. Nd., Adsorption weiterer inakt. Anteile bei p_H 5,4 an Ca-Phosphat. Aus der gereinigten Lsg. kann der Faktor mit I (63% Sättigung) gefällt werden. — Zur Wrkg. bedarf der Faktor der Ggw. von Glutathion. Die Beschleunigung der Wrkg. der Glyoxalase tritt nur bei Methylglyoxal als Substrat ein. Phenylglyoxal, das ohne Faktor gespalten wird, hemmt die Wrkg. des Faktors vollständig. (Biochemic. J. 42. 23—27. 1948. Cambridge, Univ.) 256.4210

Leon L. Miller, *Änderungen in der Wirksamkeit der Enzyme der Rattenleber bei akuter Entkräftung. Verhältnis des Verlustes an Enzymwirksamkeit zum Verlust an Leberprotein.* (Vgl. J. biol. Chemistry 152. [1944.] 603.) Ein 7 Tage langes Fasten führt zu einem Verlust an *Katalase*, *Phosphatase*, *Xanthinoxydase* u. *Kathepsin* der Leber, welcher parallel geht mit dem Verlust an Protein oder ihn übersteigt. Dies kann nicht erklärt werden durch Verlust von prosthet. Gruppen oder von Enzymaktivatoren oder durch Anhäufung von Hemmungsstoffen, sondern resultiert aus einem Verlust an Enzymprotein per se. (J. biol. Chemistry 172. 113—21. Jan. 1948. Philadelphia, Jefferson Med. Coll.) 256.4210

Cornelius W. Kreke und **Paulette Maloney**, *Beschleunigung der Wirkung von Katalase.* Nach Kreke, Bartlett u. Smalt (J. biol. Chemistry 158. [1945.] 469) beschleunigt

ein durch alkohol. Extraktion von Hefezellen erhaltenes Konzentrat die enzymat. Zers. von H_2O_2. Diese beschleunigende Wrkg. (die absichtlich nicht als aktivierende Wrkg. bezeichnet wird) konnte von Sumner u. Sisler (J. biol. Chemistry 165. [1946.] 7) nicht bestätigt werden. Vff. wiederholen ihre Verss. mit gleichem Ergebnis, wobei die Spaltung sowohl durch Titration mit Permanganat als auch volumetr. nach Perlmann u. Lipmann (Arch. Biochemistry 7. [1945.] 159) verfolgt wurde. Die volumetr. Meth. hat den Vorzug, daß bei ihr die Störung wegen der Rk. zwischen Permanganat u. den Extraktbestandteilen fortfällt. — Herst. des Extraktes: 7 lbs. frische Hefe wurden mit 2,5 Liter 95%ig. A. 4 Stdn. bei 60—70° gerührt, das Filtrat (Büchner-Trichter) im Vakuum bei 60° auf etwa 400 ml eingeengt. Durch Behandlung mit Noritkohle bei p_H 6,2 wurde eine teilweise Reinigung u. Konzentrierung erzielt. (J. biol. Chemistry 172. 317—24. Jan. 1948. Cincinnati, Inst. Divi Thomae.) 256.4210

M. A. M. Abul-Fadl und **E. J. King**, *Die Hemmung der sauren Phosphatase durch d-Tartrat.* Im Anschluß an King, Wood u. Delory (Biochemic. J. 33. [1945.] Proc. XXIV), welche die Zerstörung von *Phosphatase* durch A. beschreiben, wird die Einw. von organ. Säuren auf die „saure" Phosphatase von n. Plasma (I), von Prostata (II) sowie von roten Blutkörperchen (III) untersucht. Oxalate hemmen alle drei Phosphatasen. Gallensäuren hemmen II u. III, sind aber ohne Einfl. auf I. Tartrate sind ohne Einfl. auf I u. III, hemmen aber II stark. Andere Säuren (Ameisen-, Essig-, Milch-, Brenztrauben-, Äpfel-, Bernstein-, Citronen- u. Salicylsäure) hemmen nicht so stark wie Weinsäure. Von den Stereoisomeren der Weinsäure hemmen nur die d- u. d,l-Form, nicht aber die *l*- u. die Meso-Weinsäure. Mit dieser stereoisomeren Hemmung kann man also I u. III scharf von II unterscheiden. — Die Hemmung durch Weinsäure hängt vom p_H ab. Phosphatase der Leber, Niere u. Milz wird im sauren Gebiet gehemmt, im alkal. Gebiet nicht beeinflußt. Die Phosphatase der Blutkörperchen wird bei p_H 3,8—4 gehemmt; bei $p_H > 4{,}8$ erfolgt entweder keine Hemmung oder eine schwache Aktivierung. Das läßt auf Ggw. von zwei Phosphatasen schließen. (Biochemic. J. 42. Proc. XXVIII—XXIX. 1948. London W. 12, Postgraduate Med. School.) 256.4210

Bernard Axelrod, *Eine neue Art von enzymatischer Phosphatübertragung.* Nach Green u. Colowick (Annu. Rev. Biochem. 13. [1944.] 155) wird allg. angenommen, daß die enzymat. Übertragung von Phosphat eine intermol. Teilnahme von Adeninnucleotid erfordere. Es wird gezeigt, daß dies nicht notwendig ist u. daß eine entsprechende „*Phosphotransferase*" (I) in Citronen, Äpfeln, menschlichem Urin u. in Takadiastase, nicht aber in Zwiebel, süßer Kartoffel, Birne oder Phosphatase aus Hundeniere vorhanden ist. Dieses Enzym konnte nicht frei von saurer *Phosphatase* erhalten werden; es kann eine integrale Eig. einiger, aber sicher nicht aller *Phosphatasen* sein. Die Übertragung erfolgt zwischen Arylphosphaten u. aliphat. OH-Verbindungen. Ausgezeichnete Donatoren sind: Phenol, Phenolphthalein u. Nitrophenol. Als Acceptoren sind prim. Alkohole (n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Allylalkohol) besser als sek. (Isobutylalkohol, Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol). Tert. Alkohole sind ungeeignet. Säure oder bas. Gruppen in einem Alkohol machen diesen weniger geeignet. Nitrat- oder Cl-Ion in einem Alkohol oder Ggw. einer Olefinbindung heben die Acceptorfähigkeit nicht auf. Polyalkohole (einschließlich Mannit) wirken als schwache Acceptoren, nicht aber Inosit. Pyridoxal wird mit dieser Meth. nicht in Codecarboxylase übergeführt. — Die Wrkg. der I kann nicht als Umkehrung der Phosphatabspaltung aufgefaßt werden. — Unter dem Einfl. des p_H wächst das Verhältnis von übertragenem Phosphat zu freigesetztem Substrat (z. B. Nitrophenol aus Nitrophenylphosphat) ständig mit abnehmendem p_H; dagegen erreicht die absol. Menge von übertragenem Phosphat ein Optimum nahe bei dem p_H für das Freisetzen von Nitrophenol (ca. 5), aber entfernt von dem für das Freisetzen von Phosphat (ca. 6). — Steigende Menge Acceptor erhöht die übertragene Menge Phosphat. Die absol. übertragene Menge wird erhöht, bis die Konz. an Acceptor groß genug ist, um eine Hemmung zu bewirken. — Die Transphosphorylierung zwischen Methanol u. Nitrophenylphosphat durch Citronensaftphosphatase führt zur Bldg. von *Monomethylphosphat*, welches als Ba-Salz isoliert u. identifiziert wurde. — Vf. erinnert an die Ergebnisse von Rabaté (C. 1936. I. 362), wonach in ähnlicher Weise durch β-Glucosidase aus β-Oxyacetophenonglucosid in Ggw. von Methanol β-Methylglucosid gebildet wird. (J. biol. Chemistry 172. 1—13. Jan. 1948. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Enzyme Res. Labor.) 256.4210

J. J. Gordon und **J. H. Quastel**, *Wirkungen von organischen Arsenverbindungen auf Enzymsysteme.* Noch nicht veröffentlichte Ergebnisse aus den Jahren 1938—40. *Urease* (I) ist hochempfindlich gegen 3-wertige Arsenoxyde, wie *Phenylarsenoxyd*, *m-Amino-p-oxyphenylarsenoxyd*, *p-Acetamidophenylarsenoxyd* u. *m-Acetamido-p-carboxyphenylarsenoxyd*. Sie wird ferner gehemmt durch die Prodd. der Kondensation

von Thioglykolat mit Phenylarsenoxyd sowie durch die Oxydationsprodd. von Atoxyl u. Tryparsamid. Die Wrkgg. sind im allg. größer als die mit Natriumarsenit bei gleichen Konzentrationen. — I ist ebenfalls empfindlich gegen Stabilarsan, das Diglucosid von Arsphenamin, aber diese Substanz ist weniger giftig als Natriumarsenit. — Die Wrkg. der As-Verbb. wird aufgehoben durch Überschuß von Thiolverbb. (Cystein oder Glutathion) oder in Ggw. von Proteinen, welche mit der As-Verb. um die I konkurrieren. — 5-wertige As-Verbb. (Atoxyl oder Tryparsamid) haben nur geringe Giftwirkung. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Annahme, daß I ein SH-Enzym ist. Dasselbe gilt für die beobachteten Rkk. der *Cholinesterase* mit As-Verbb. sowie für *Cholindehydrogenase*, welche außer durch As-Verbb., deren Wrkg. durch SH-Gruppen aufgehoben wird, auch durch Natriumtetrathionat, Alloxan u. oxydiertes Glutathion gehemmt wird. *Brenztraubensäureoxydase* wird durch m-Amino-p-oxyphenylarsenoxyd gehemmt, was durch Überschuß an Glutathion unterdrückt wird. Hier handelt es sich ebenso um ein Thiolenzym wie bei den Lactat u. Glucose oxydierenden Systemen im Gehirn. *Milchsäuredehydrogenase* ist anscheinend kein Thiolenzym. — Nicht beeinflußt durch organ. Arsenoxyde werden: Cytochromoxydase, Katalase u. Saccharase. — 5-wertige As-Verbb. hemmen von allen untersuchten Enzymen nur die *Leberesterase*, werden aber starke Gifte für die Thiolenzyme, wenn sie durch Ggw. von SH-Verbb. zu 3-wertigen As-Verbb. red. werden. — Offenbar besteht ein reversibles Gleichgewicht zwischen den Thiolenzymen u. den As-Verbindungen. — Während Succinat sein Enzym vollständig u. Cholin sein Enzym bis zu einem gewissen Grade schützt, wird solche Schutzwrkg. durch Harnstoff gegen I nicht ausgeübt. — m-Amino-p-oxyphenylarsenoxyd wird als Mittel zum Nachw. von SH-Enzymen empfohlen. (Biochemic. J. 42. 337—50. 1948. Bristol — Fishponds, Bristol Mental Hosp.; Montreal, McGill Univ.) 256.4210

Margaret Kerly, *Die Hexokinasewirksamkeit von Extrakten der Retina.* Extrakte aus Retina (vgl. C. 1940. II. 2903) enthalten *Hexokinase*, die sich bei kühler Aufbewahrung mehrere Tage hält. Aus den rohen Extrakten können Verunreinigungen durch Fällen mit Aceton oder Ammoniumsulfat entfernt werden. (Biochemic. J. 42. Proc. XX. 1948.) 256.4210

G. T. Mills, *Die β-Glucuronidasewirksamkeit von Ochsenmilz.* Inhaltlich ident. mit der C. 1948. I. 1023 referierten Arbeit. (Biochemic. J. 42. Proc. XXI. 1948. London S. E. 1, St. Thomas's Hosp. Med. School.) 256.4210

G. A. Levvy, Lynda M. H. Kerr und **J. G. Campbell**, *Vermehrte β-Glucuronidase als Folge von Gewebeverletzung. Glucuronidase* (I) (vgl. C. 1947. 1284) erfährt nach Fishman (C. 1941. I. 908) durch Injektion von *l-Menthol* eine Erhöhung in der Leber, nicht aber in der Niere u. Milz von Mäusen. Die Leber erleidet fettige Degeneration u. Nekrose. Ein gewisser Ansatz zur Wiederherstellung wurde beobachtet. Ähnlich verhalten sich CCl_4 u. *l-Menthol-β-glucuronid*. $CHCl_3$ wirkt ähnlich auf die Leber, bewirkt aber Nierenschäden ohne Erhöhung des Enzymgehaltes. Quecksilbernitrat bewirkt starke Nierenschäden, gefolgt von rascher Wiederherstellung, ohne Erhöhung der Enzymwrkg.; es ist von geringer Wrkg. auf Leber u. Milz. — *Phenylarsinoxyd* u. gelber P verursachen starke Leberschäden ohne Tendenz zur Wiederherstellung; I wird von Phenylarsinoxyd nicht beeinflußt, von P erniedrigt. Anscheinend hängt die Erhöhung der Wrkg. von I eher mit der Tendenz zur Wiederherstellung als mit den Schädigungen zusammen. (Biochemic. J. 42. Proc. IV. 1948. Edinburgh, Univ.) 256.4210

G. A. Levvy, Lynda M. H. Kerr und **J. G. Campbell**, *β-Glucuronidase und Zellwucherung.* (Vgl. vorst. Ref.) Zu den Substanzen, welche Änderungen im Geh. der Leber an *Glucuronidase* (I) bewirken, werden noch genannt: *Uranylacetat* u. *Sulfathiazol*. — Die Wrkg. von $CHCl_3$ auf Nieren-I ist beschränkt auf männliche Mäuse. — Lebern von erwachsenen Mäusen nach nichttotaler Hepatektomie sowie Milz, Leber u. Niere von kindlichen Mäusen zeigen hohe Werte für I. (Biochemic. J. 42. 462—68. 1948.) 256.4210

A. Kleczkowski, *Proteolytische Wirksamkeit von Präparaten der krystallisierten Ribonuclease.* Kryst. Präpp. von *Ribonuclease* (I) weisen wechselnde Mengen von proteolyt. Wirksamkeit auf. Bei p_H 4—5 ist nur I, nicht aber Protease (II) nachweisbar. Bei höherem p_H sind beide Enzyme nachweisbar. Das Optimum liegt bei etwa p_H 7. — Erhitzt man unter bestimmten Bedingungen bei p_H 7,0—7,5, so kann die proteolyt. Wrkg. ganz oder fast ganz zerstört werden. Dabei bleiben 30—80% I erhalten. — I ist empfindlich gegen Pepsin u. Chymotrypsin u. wird rascher durch Pepsin hydrolysiert. Auch die der I beigemischte II zerstört erstere. (Biochemic. J. 42. 523—27. 1948. Harpenden, Herts., Rothamsted Exp. Stat.) 256.4210

François Gros und **Michel Macheboeuf**, *Wirkung der Adenylsäure und der Ribonuclease auf die Stickland-Reaktion bei Clostridium sporogenes.* Clostridium sporogenes als

obligater Anaerobier zeigt eine positive Stickland-Rk., das heißt bei Vorhandensein von mindestens 2 Aminosäuren im Nährmedium tritt eine starke NH_3-Bldg. auf, die durch die wechselseitige Oxydored. zweier vorhandener Aminosäuren bewirkt wird. Einen hemmenden Einfl. auf die Stickland-Rk. üben Glucose, Brenztraubensäure u. Penicillin aus. Hemmend wirken weiterhin Inhibitoren der Phosphorylierung, wie Fluorid, Monojodessigsäure u. Arsen. Vff. prüfen den Einfl. der *Adenylsäure* (I) auf die Stickland-Rk., u. stellen fest, daß Clostridium sporogenes bei Ggw. von Glykokoll u. Alanin (Konz. mol./50) u. von I (Konz. mol./300) eine sehr starke u. beschleunigte NH_3-Bldg. hervorruft. Das Maximum der NH_3-Bldg. ist in Ggw. von I schon nach $5^1/_2$ Stdn. erreicht, während dies ohne I erst nach 15 Stdn. der Fall ist. Einen ebenfalls sehr starken beschleunigenden Einfl. auf die NH_3-Bldg. bei Anwesenheit von mindestens 2 Aminosäuren besitzt die kryst. *Ribonucleodepolymerase*, dargestellt nach Kunitz. 200 γ Fermentpräp. pro ccm Bakteriensuspension zeigten schon nach 4Stdn. bei 37° eine doppelt so hohe NH_3-Bldg., wie dies ohne Ribonuclease der Fall war. Auch nach 15 Stdn. war mit Ribonuclease die NH_3-Bldg. größer als ohne. Es zeigt sich demnach, daß die gekoppelte Desaminierungsrk. von Aminosäuren bei Clostridium sporogenes eng mit dem Ribonucleinsäurestoffwechsel verbunden ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1318—20. 19/4. 1948.) 343.4210

Herman M. Kalckar und **Hans Klenow**, *Xanthopterinoxydase der Milch und Pteroylglutaminsäure.* Die von Wieland u. Liebig (Liebigs Ann. Chem. 555. [1944.] 146) in Leber u. Milch aufgefundene *Xanthopterinoxydase* (I) wurde durch mehrfaches Fällen von Molke mit Ammonsulfat u. Lösen des Nd. in Pyrophosphatpuffer von pH 8,5 gereinigt. — Vff. beschreiben eine spektrophotometr. u. eine fluorometr. Meth. zur Best. des Enzyms. Mit diesen Methoden kann auch *Xanthopterin* in biolog. Materialien bestimmt werden. — Die aus Milch erhaltene I wird durch kleinste Mengen von Pteroylglutaminsäure (0,05 Mikromol pro Liter) sehr stark gehemmt. Ebenso werden I aus Leber sowie *Xanthinoxydase* gehemmt, nicht aber Uricase. *Pteroinsäure* hemmt ebenfalls; Pteroyldiglutaminsäure (α-Peptid) u. Pteroyltriglutaminsäure (γ-Peptid) sind ohne Wirkung. (J. biol. Chemistry 172. 349—50. Jan. 1948. Kopenhagen, Univ.) 256.4210

Herman M. Kalckar und **Hans Klenow**, *Enzymatische Umwandlung von Pteroylglutaminsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die vorige Arbeit ergibt sich das Vorhandensein eines Enzyms, welches *Pteroylglutaminsäure* in eine Substanz umwandelt, die die Oxydase nicht mehr hemmt. (J. biol. Chemistry 172. 351—52. Jan. 1948. Kopenhagen, Univ.) 256.4210

Mizam Milo. Über die Permeabilität der Hefezellen und die von den permeierenden Stoffen, insbesondere Fluorwasserstoff, bedingten Plasmaveränderungen. Stockholm: Almqvist & Wiksell; Berlin: „Natura" Buchh. 1947. (187 S. m. 57 Fig.) 8°. = Arkiv för kemi, mineralogi och geologi. Bd. 25 A, No. 1. Stockholm, Math.-naturwiss. F., Diss. vom 27/5. 1947.

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Robert Tulasne und **Raymond Minck**, *Die Bildung von Involutionsformen bei Bakterien und ihre Bedeutung.* Vff. erhalten Involutionsformen (I) von Colibakterien durch Züchtung in Ggw. unterschwelliger Penicillinmengen. Die I können mehrere hundert μ lang werden u. in ihrem Innern über hundert Zellkerne enthalten. Die Teilung des Cytoplasmas wird also durch Penicillin viel stärker gehemmt als die Kernteilung. — Ähnliche Erscheinungen wurden, wenn auch weniger regelmäßig, durch andere schädigende Stoffe (z. B. konz. Harnstofflsg.) hervorgerufen, jedoch nicht durch Streptomycin oder Phenol. — Vff. erklären das spontane Auftreten von I durch Änderungen in der chem. Zus. des Nährbodens, die durch die Bakterien selbst verursacht werden. Ebenso wird das von Dienes beobachtete Auftreten von I an der Berührungszone von 2 verschied. Proteuskulturen auf die Wrkg. antagonist. Substanzen zurückgeführt. Nach Ansicht der Vff. sind die I die Folge einer Störung der n. Bakterienstruktur u. keine Glieder eines Lebenscyclus bzw. keine Sexualformen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2186—88. 28/6. 1948.) 249.4310

H. D. Vogelsang, *Über die Wirkungsweise der Salicylsäure.* Die *Salicylsäure* (I) hat neben einer unspezif. Wirkungsweise infolge Eiweißdenaturierung auch eine hemmende Wrkg. auf Bakterienproliferation infolge der Hemmung der wachstumbeschleunigenden Wrkg. vom *Pantothensäure* (II). Diese spezif. Hemmung läßt sich nur bei II selbst bildenden Bakterien nachweisen. Die an lebenswichtigen Enzymvorgängen als Coferment beteiligte II wird schon in ihrem Aufbau durch Störung des Butyrolactonaufbaus in der Bakterienzelle durch I gehemmt. Die bakteriostat. Wrkg. von I läßt sich auch durch andere Stoffe erreichen, z.B. durch Guanin u. aliphat. Dicarbonsäuren

bis zur Pimelinsäure, allerdings in höheren Konzentrationen. I ist nicht als ein nur auf ein ganz bestimmtes Fermentsyst. eingestelltes Gift zu betrachten, u. der Salicylsäureantagonismus ist kein die II spezif. charakterisierendes Phänomen. Halogensubstitution in I führt zur Abnahme der Wrkg., Thiosalicylsäure u. Salicylsäureamid sind unwirksam. (Pharmazie 3. 206—07. Mai 1948. Frankfurt a. M., Chemotherapeut. Forschungsinst. Georg Speyer-Haus.) 130.4320

Lloyd C. Felton und **John H. Brewer**, *Wirkung substituierter Salicylaldehyde auf Bakterien und Pilze. Salicylaldehyd* (I), *5-Chlor-*I, *5-Brom-*I, *5-Jod-*I, *5-tert.-Butyl-*I, *3.5-Dichlor-*I, *3.5-Dibrom-*I, *3-Chlor-5-brom-*I, *3-Chlor-5-tert.-butyl-*I, sowie *3-Brom-5-tert.-butyl-*I besitzen in vitro, in Verdünnungsreihen geprüft, gegenüber grampositiven u. gramnegativen Keimen (Staphylokokken, Shigabacillen, Pseudomonas aeruginosa u. Streptokokken) antibakterielle Eigg. u. außerdem fungicide u. fungistat. Qualitäten gegenüber Trichophyton mentagraphytes. Die Wrkg. wurde durch Serum mehr oder weniger abgeschwächt. Bes. wirksam war 3.5-Dibrom-I (= *„Dalyde"*). Die schlecht lösl. Verbb. wurden entweder durch einen Überschuß Borax oder durch Zusatz von Bisulfit u. ein Mol NaOH in Lsg. gebracht. Beide Lösungstypen waren gleich wirksam. (Science [New York] 105. 409—10. 18/4. 1947. Baltimore, Md., Hynson, Sestcott & Dunning, Inc.) 120.4320

F. Blank und **R. Suter**, *Über die bakteriostatische Wirkung von Anthocyanen und verwandten Stoffen.* Von Anthocyanen wurden *Rubrobrassicin* (aus Rotkohl), *Cyanin*, *Paeonin* u. sein Aglykon *Paeonidin*, ferner von Flavonglykosiden *Quercitrin* u. *Rutin* sowie 3 Flavonole (*Quercetin*, *Rhamnetin* u. *Morin*) auf ihre bakteriostat. Wrkg. an je einem Stamm von Staphylococcus pyogenes aureus, Streptococcus haemolyticus, Pneumococcus, Typ I, Corynebacterium diphtheriae, B. coli comm., B. typhi abdomin., B. paratyphi, B. enteritidis Gaertner, B. dysenteriae Typ E u. Pseudomonas pyocyanea geprüft, wobei in Konzz. von 1/10 u. 1/50 mol. keine bakteriostat. Wrkg. auftrat. (Experientia [Schweiz] 4. 72—73. 15/2. 1948. Basel, Geigy AG.) 130.4320

Boris Rybak, **Pierre Lépine** und **Odile Croissant**, *Biochemische Bedingungen für die Vermehrung eines Bakteriophagen. Nachweis mit dem Elektronenmikroskop.* Aus einem Stamm von *Phytomonas tumefaciens* erhielten Vff. faserige u. schließlich klumpige Agglutinate, indem sie zu einer Suspension von 24 Stdn. alten Bakterien in physiol. Salzlsg. *Adenylmonophosphat* (I), *Cytosin* (II) (je 1 mg/ccm), oder I bzw. II mit Glucose (1 mg/ccm), oder *Adenosintriphosphat* (III) (aus Kaninchenmuskel; 1,7 mg/ccm; p_H 7) zusetzten. Dann bildete sich nach 12 Stdn. bei 20° eine flockige Agglutination, die sich elektronenmikroskop. als leere Bakterien mit Bakteriophagen von 0,21 μ Länge erwies. Die Phagen sind nach 2—3 × 24 Stdn. am besten sichtbar. Vff. glauben, so das Vork. eines Bakteriophagen in einem Stamm von P. tumefaciens entdeckt u. die Notwendigkeit von III oder den Purin- oder Pyrimidinnucleotiden für die Phagensynth. gezeigt zu haben. Der agglutinogene Bakterienstamm eignet sich zum Studium der Bakteriophagenvermehrung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 238—40. 19/7. 1948.) 362.4321

Jacques Pochon und **Yao-Tseng Tchan**, *Die Rolle der Schwefelbakterien bei der Veränderung der Steine von Denkmälern.* Vff. haben aus angegriffenen Steinen Bakterien (I) isoliert, die in Ggw. von anorgan. N-Verbb. Sulfide zu Sulfat oxydieren. Durch Behälter, die nicht angegriffene Steine in einer Salzlsg. enthalten, wird Luft, mit wenig H_2S vermischt, geleitet. Nur in denjenigen Behältern, die mit I beimpft sind, erfolgt eine Erniedrigung des p_H-Wertes von 7,4 auf 6,2. In Kontrollverss. mit Luft ohne H_2S-Beimischung erfolgt keine Änderung des p_H. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2188—89. 28/6. 1948.) 249.4330

Wolrad Schotten, *Gedanken zum Stoffwechsel der Eisenbakterien und ihrer Verwandten, der Strahlenpilze.* (Pharmazie 3. 257—59. Juni 1948. Berlin W 15, Uhlandstr. 147.) 249.4330

Pierre Heitzmann und **Geneviève Bouchard**, *Über den Abbau von Paraffin durch Mikroorganismen.* Vff. stellen fest, daß Paraffin (I) durch einen aus Hasenkot isolierten Mikrococcus 10—20 mal rascher abgebaut wird, wenn die Kultur geschüttelt wird. Die Sauerstoffaufnahme auf einem glucosehaltigen Nährboden wird verglichen mit der auf I als einziger C-Quelle u. festgestellt, daß nach einer Latenzzeit von 2—3 Stdn. die Atmung fast denselben Wert wie auf Glucose erreicht, vorausgesetzt, daß die I-Lamellen eine genügend große Oberfläche haben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2181—82. 28/6. 1948.) 249.4330

Friedrich Bär und **Werner Rothe**, *Über die Konzentrierung und Reinigung des Penicillins.* In eigenen Verss. werden im wesentlichen die Angaben der Literatur hinsichtlich der Säure- u. Alkaliempfindlichkeit von *Penicillin*lsgg. u. hinsichtlich der Einw.

der Temp. auf solche Lsgg. bestätigt. Von Metallionen erwiesen sich Alkali- u. Erdalkalimetallionen, sowie Al, La, Tl u. Ag ohne Einfl. auf die Wirksamkeit von Penicillin, während Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Cr, Mn, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. Ni zerstörend wirkten. Die Auswertungsverff. u. die Reinigungsverss. der Literatur werden kurz besprochen u. anschließend Mitt. über eigene Reinigungsverss. gemacht: die beim Ansäuern der Kulturlsgg. ausfallenden schleimigen Ndd., die zu sehr schwer trennbaren Emulsionen führen, lassen sich durch eine Vorfällung bei p_H 4,5 u. durch Zusatz von Ammonsulfat vorher beseitigen. Die nachfolgende Extraktion bei p_H 2,0 gestaltet sich leichter u. kann ohne störende Niederschlagsbldg. im Gegenstromextraktor (Eintreten der angesäuerten Nährlsg. durch Glasfritte in Äthylenchloridsäule) ausgeführt werden. Äthylenchlorid eignet sich bes. gut zur Extraktion. Anschließend empfiehlt sich Einengen der Äthylenchloridlsg., ihre Behandlung mit Baryt zur Beseitigung von Verunreinigungen, Vorfällung mit $La(NO_3)_3$, Extraktion des auf p_H 2,0 gebrachten Filtrats der La-Fällung mit Ae., Einengen des Ae. u. Extraktion des Penicillin-Na bei p_H 6,5 mit wss. 4%ig. $NaHCO_3$. Ausbeute 35—40%, Reinheitsgrad 80—120 Einheiten je mg. Als Nebenprod. können noch 8—10% in minderer Reinheit isoliert werden. (Pharmazie 3. 15—22. Jan. 1948. Jena, Univ., Hygien. Inst., Abtlg. für Biochem. u. Chemotherapie.) 120.4340

J. Reilly, *Das Tyrothricin. Tyrothricin* (I) wird aus Kulturen von *B. brevis*, einer 4—5 μ langen beweglichen Mikrobe, erhalten u. stellt ein weißes Pulver, unlösl. in W., lösl. in A. u. a. organ. Lösungsmitteln, dar. Die alkohol. Lsg. kann mehrere Monate bei n. Temp. u. bei 100° ohne Wirkungsverlust aufbewahrt werden. Während man früher der Meinung war, I bestehe zu $^1/_5$ aus Gramicidin, das nach Spaltung die Aminosäuren Valin, Leucin, Tryptophan, Glykokoll, Alanin u. außerdem noch Äthanolamin enthält, sowie zu $^4/_5$ aus Tyrocidin, einem Polypeptid, das freie bas. Gruppen besitzt, ist man heute der Ansicht, einen einheitlichen Körper vor sich zu haben. In wss. Emulsion intraperitoneal injiziert, zeigt es die gleichen Wrkgg. wie Streptokokkeninjektionen. Es kann Verwendung finden in der Ophthalmologie, in der Urologie u. Gynäkologie. Es kommt in den Handel als Puder bei einem Geh. von 0,5—5% zusammen mit ZnO oder Wismutsubnitrat oder Borsäure. (Presse méd. 56. 107—08. 14/2. 1948. Paris.) 160.4340

Hans Lineweaver, A. A. Klose und **Gordon Alderton**, *Verändertes Verfahren zur Isolierung von Subtilin.* Die Anwendung des feuergefährlichen PAe. in dem Verf. von Dimick (vgl. Federat. Proc. 6. [1947.] 247) zur Isolierung von *Subtilin* läßt sich umgehen, wenn man den bei p_H 2,0 aus der Kulturfl. hergestellten Butanolextrakt in Ggw. von W., das auf p_H 5,0 eingestellt wird, mit 10% NaCl versetzt. Dabei scheidet sich das Subtilin als Nd. zwischen den beiden Fll. ab u. kann durch Zentrifugieren gewonnen u. weiteren Reinigungsoperationen unterworfen werden. (Arch. Biochemistry 16. 311—13. Febr. 1948. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) 120.4340

Erela Ephrati, *Der Mechanismus der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Bakterientoxine.* Es wird die Einw. von Röntgenstrahlen auf Tetanustoxin (Rohprod. u. gereinigtes Präp.) u. Staphylokokkenhämolysin untersucht. Beide Präpp. werden bei diesem Prozeß völlig zerstört. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß es nicht die Strahlen selbst sind, die die Substanzen schädigen, sondern daß es die bei der Bestrahlung entstehenden Spaltprodd. des W. (Ionen u. Radikale) sind, die sek. durch Oxydation bzw. Red. einwirken. Im untersuchten Falle stellte es sich heraus, daß reduzierende Substanzen (Cystein, Ascorbinsäure usw.) die Schädigung der bestrahlten Präpp. völlig verhindern können. In anderen aus der Literatur bekannt gewordenen Fällen, bei denen Red. einwirkt, kann durch Zusatz von oxydierenden Substanzen wie Cystin die Zerstörung verhindert werden. (Biochemic. J. 42. 383—89. 1948. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Radiol. and Dep. of Hyg. and Bact.) 366.4371

C. H. Cadman und **A. R. Hill**, *Blattlausüberträger der europäischen Himbeerviren.* Amphorophora rubi Kalt. u. Aphis idœi V. d. G. werden an mit *Mosaic 2-Virus* (I) infizierten Pflanzen verschieden lange Zeit gefüttert. Erst nach einer länger als 12 Stdn. währenden Fütterungszeit waren die Läuse für eine andere Himbeersorte (Norfolk Giant) in einem geringen %-Satz der Fälle pathogen. Amphorophora übertrug dabei das I, während Aphis idœi eine bisher unbeschriebene, vorläufig als „*curly dwarf*" bezeichnete Viruserkrankung auslöste. (Nature [London] 160. 837—38. 13/12. 1947. Dundee, Univ., Coll., Scottish Raspberry Investigation.) 120.4374

E. R. Stitt and others, Practical Bacteriology, Hematology and Parasitology. 10th ed. London: H. K. Lewis and Co., Ltd. 1948. (991 S.) 50 s.

E_6. Tierchemie und -physiologie.

Max Hartmann, Fred Graf Medem, Richard Kuhn und **Hans-Joachim Bielig**, *Untersuchungen über die Befruchtungsstoffe der Regenbogenforelle.* In Fortsetzung der Unterss. über Befruchtungsstoffe bei der Regenbogenforelle (Naturwiss. 32. [1944.] 231) gelang die chem. Trennung der Gamone u. die Charakteristik ihrer biolog. Wirkung. Es werden die Bestandteile des Forleneis untersucht u. Methoden zum biolog. Nachw. der Androgamone A_I u. A_{II} sowie der Gynogamone G_I u. G_{II} beschrieben. Als Farbstoffe der Eier von *Salmo irideus* (Regenbogenforelle) wurden *Astaxanthin* (I), *β-Carotin*, *Lutein* u. *Lactoflavin* aufgefunden u. quantitativ bestimmt. I ($C_{40}H_{52}O_4$, F. 216°) ist G_I-wirksam. Es aktiviert die Spermatozoen, wirkt chemotakt. auf sie u. ist Antagonist des im Sperma vorkommenden A_I. Aus den Eiern wurde ferner ein thermolabiles Proteid gewonnen, das aus einem globulinartigen Protein plus Phosphatid besteht. Es agglutiniert die Spermatozoen bis zu einer Verdünnung 1 : 5000 000 000. Das die Wrkg. des Agglutinins G_{II} aufhebende A_{II} des Spermas ist thermostabil. Es werden vergleichende Betrachtungen über die Gamone der Bachforelle (*Salmo fario*), des Flußneunauges (*Lampreta fluviatilis*) u. *Arabacia* angestellt. (Z. Naturforsch. 2 b. 330—349. Sept./Okt. 1947. Hechingen, KWI für Biol.; Heidelberg, KWI für med. Forsch., Inst. für Chem.)
130.4520

Francisco Giral und **Maria Luisa Cascajares**, *Mexikanisches Schildkrötenöl.* I. Mitt. Die vielfache Anwendung der Öle aus verschied. Schildkrötenarten gegen Lepra u. Tuberkulose veranlaßte die Vff., die näheren Bestandteile der Öle zu untersuchen. Die FF. schwanken zwischen 15 u. 34°; die DD. zwischen 0,9218 u. 0,9650; die SZZ. zwischen 0 u. 14,0; die VZZ. zwischen 181,6 u. 198,4; die JZZ. zwischen 73,5 u. 93,3; die Gesamtsäurezahlen zwischen 84,0 u. 93,5; Unverseifbares zwischen 0,84 u. 30. Die Öle wurden sämtlich aus der Fetthaut extrahiert; N, S oder P enthielten die Öle nicht, auch kein Vitamin A; letzteres wurde nur in der Leber vorgefunden. (Arch. Biochemistry 16. 177—79. Febr. 1948. Mexico, D. F., „Hormona"-Labor.) 159.4520

José Giral, Francisco Giral und **Maria Luisa Giral**, *Mexikanisches Schildkrötenöl.* II. Mitt. *Chelone mydas. Linn.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zwei Sorten eines Öles aus *Chelone mydas* von der Pazifikküste Mexikos wurden näher untersucht; die Masse wurde verseift, das Unverseifbare mit Ae. extrahiert, die Säure als Pb-Salz abgeschieden u. die Methylester im Vakuum destilliert. Folgende gesätt. Fettsäuren wurden festgestellt: 0,8% *Caprinsäure*, 10,2% *Laurinsäure*, 9,4% *Myristinsäure* (I), 17,2% *Palmitinsäure* (II), 7,0% *Stearinsäure* (III) u. 1,4% *Arachinsäure* (IV). An ungesätt. Fettsäuren wurden von C_{14} 0,9%, von C_{16} 9,9%, von C_{18} 32% u. von C_{20} 10,8% vorgefunden. Das im Winter gewonnene Öl enthielt noch 8,2% I, 16,7% II, 5,6% III u. 3,5% IV; die ungesätt. Säuren waren im Winter etwas erhöht. Dieser Unterschied wird auf die verschied. Nahrungsquellen u. Jahreszeiten zurückgeführt (vgl. auch C. 1938. II. 1150; 1940. II. 2400). (Arch. Biochemistry 16. 181—86. Febr. 1948.) 159.4520

Francisco Giral und **Andres Marquez**, *Mexikanisches Schildkrötenöl.* III. Mitt. *Caretta caretta, Linn.* (II. vgl. vorst. Ref.) Das Fett dieser Schildkrötenart ähnelt in bezug auf die Mengen an *Palmitin-* u. *Myristinsäure* den in Amphibien u. Reptilien von gefundenen Mengen; niedere Säuren fehlen vollständig, hingegen ist der Geh. an Palmitin- u. *Stearinsäure* (21,8 bzw. 15,5%) am höchsten. Der Geh. an ungesätt. Säuren C_{18} u. C_{20} ist relativ niedrig. (Arch. Biochemistry 16. 187—89. Febr. 1948.) 159.4520

Francisco Giral, *Mexikanisches Schildkrötenöl.* IV. Mitt. *Lepidochelis olivacea Esch.* (III. vgl. vorst. Ref.) Das Fett dieser Schildkrötenart enthält die geringsten Mengen an ungesätt. Säuren, dagegen die höchsten an *Palmitinsäure* (16,7—26,1%) u. der ungesätt. Säure C_{18}. Der Geh. an Palmitin- u. *Myristinsäure* entspricht etwa dem der Schildkrötenart Caretta caretta. (Arch. Biochemistry 16. 191—93. Febr. 1948.)
159.4520

Reginald A. Shipley, Ethel Buchwald Chudzik und **Paul György**, *Die Wirkung der Exstirpation der verschiedenen endokrinen Drüsen auf die Entstehung von Fettleber.* Verss. an männlichen u. weiblichen Ratten von 180—250 g. Die Tiere wurden bei einer proteinarmen, fettreichen Diät bei Mangel an *lipotropen Faktoren* ernährt, sobald sie sich von den operativen Eingriffen unter n. Diät erholt hatten. Thyreoidektomie verminderte die unter der Versuchsdiät bei den Kontrollen eintretende Leberverfettung bei beiden Geschlechtern, Adrenalektomie tat dies nur bei den Männchen, Hypophysektomie wirkte ähnlich, bedeutend stärker bei Männchen, Kastration war bei Männchen ohne Einfl., bei Weibchen wurde die Neigung zur Entstehung von Fettleber begünstigt. Diskussion der Befunde im Hinblick auf die einschlägige Literatur u. auf den früher von Vff. erhobenen Befund des lipotropen Effektes von *Östron*. (Arch. Biochemistry 16.

301—07. Febr. 1948. Cleveland, O., Western Reserve Univ., School of Med.; Philadelphia, Pa., Univ., School of Med.) 120.4558

H. Cramer, *Wachstumssteuerung gefährdeter Epithelialgebiete.* Unterss. über hemmende u. fördernde Faktoren der eine Epithelmetaplasie auslösenden Wrkg. hoher *Follikelhormondosen* [*Progynon* (I)] am jugendlichen Rattenuterus von Inzuchtstämmen ergaben, daß das sympathicotone. *Suprifen* eine Steigerung u. das Vagusmittel *Esmodil* eine Hemmung bedingt. Suprifen allein ist ohne Wrkg. Es wird eine nervöse Beeinflussung der Empfindlichkeit des Epithels dem proliferativen Reiz des I gegenüber angenommen. Die Inzuchttiere wurden im Laufe der Generationen I-empfindlicher. (Zbl. Gynäkol. 69. 1177—79. 1947. Berlin, Allg. Inst. für Geschwulstkrankheiten.) 130.4559

F. H. Malpress, *Der Stoffwechsel von Stilböstrol und Hexöstrol beim Menschen.* Vorläufige Angaben über direkte Bestimmungen der Ausscheidung synthet. Östrogene im Harn. Nach i. m. Injektion werden weniger als 10% in freier Form u. als Glucuronid wiedergefunden, nach peroraler Gabe von täglich 5 mg während 3 Tagen in einem Falle dagegen 71,4% in freier u. 14,4% in gebundener Form. (Biochemic. J. 42. Proc. LVI. 1948. Belfast, Queen's Univ., Dep. of Biochem.) 107.4559

Heinz Budde, *Zur Behandlung der Follikelpersistenz mit Chorionhormon.* Die Annahme, daß das gonadotrope Hypophysenvorderlappenhormon (I) den Follikelsprung bewirkt, legte nahe, durch I bei der Behandlung der Follikelpersistenz die Entw. einer Schleimhauthyperplasie mit anschließender Durchblutung zu verhindern. Es gelang, in 25 Fällen durch ausreichend große u. zeitgerecht verabfolgte Mengen von I eine prophylakt. Luteinisierung des zur Persistenz neigenden Follikels (4000 I. E. *Pregnyl* = Placentapräp.) sowie am bereits cystisch gewordenen Follikel u. in Fällen mit rezidivierender Follikelpersistenz Dauerresultate zu erzielen. (Zbl. Gynäkol. 69. 1169—76. 1947. Neuruppin.) 130.4560

Albert Delaunay, Marcelle Delaunay und **Jacqueline Lebrun,** *Die Hautnekrose durch Adrenalin; Charakter und Mechanismus.* Die Adrenalin (I)-Hautnekrose beruht nicht auf einer direkten tox. Wrkg. des Hormons auf das Gewebe, sondern auf erheblichen Kreislaufstörungen (vasomotor. Störungen u. Verminderung der Permeabilität). Man kann also experimentell mit I lediglich auf vasculären (Gefäß-)Veränderungen beruhende Läsionen hervorrufen. I wurde Kaninchen in physiol. NaCl-Lsg. subcutan injiziert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 314—15. 26/7. 1948.) 362.4561

Chiung-Yun Chiu und **D. M. Needham,** *Der Einfluß von Nebennierenrindenhormon auf die Kohlenhydratsynthese von Leberschnitten in vitro.* Vff. bestätigen den Befund von Seckel (C. 1940. I. 3536), daß Nebennierenrindenhormon (*Eschatin* Parke Davis) (I) die Glykogenolyse von Leberschnitten in vitro hemmt. Diese Hemmung tritt in N_2-Atmosphäre nicht ein. Unter Bedingungen, die den Aufbau von *Glykogen* (II) begünstigen, wurde in Ggw. von I eine erhöhte Bldg. von II beobachtet: 100 mg Ratten- bzw. Kaninchenleberschnitte wurden in 3 ccm Bicarbonat-Ringer-Lsg., mit m/150 Phosphat auf p_H 7,4 gepuffert, in Ggw. von 6 Ratteneinheiten I 1 Std. bei 37° bebrütet. Mit verschied. Substraten wurden folgende Mengen II gebildet (Ausgangswert → Endwert in mg/g; in Klammern: Kontrolle ohne Zusatz von I): 0,45% d-Lactat (III) 0,76 → 1,75 (1,06); 0,45% brenztraubensaures Na (IV) 1,77 → 4,32 (1,92); 1% Glucose 6,39 → 13,20 (11,00); 0,4% d.l-Alanin: 1,09 → 1,18 (0,79); ohne Substrat: geringe Erhöhung oder Abnahme, aber 20% Zunahme des Nichteiweiß-N gegen die Kontrolle (Bldg. von II aus dem Protein). Mit 10 γ Desoxycorticosteronacetat statt I u. IV als Substrat: 1,31 → 3,05 (1,37), mit III als Substrat: 1,34 → 1,85 (1,40). — Da alle geprüften Substrate eine Erhöhung der Synth. von II bewirken, nehmen Vff. an, daß eine allg. Rk., vielleicht die Rückbldg. von Adenosintriphosphorsäure durch oxydative Prozesse, durch I gefördert wird. (Biochemic. J. 42. Proc. XIX. 1948. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.) 356.4561

Jacqueline Berthier, *Lokalisation von Erythrocruorin bei Planorbisarten und Limneen.* Die Ggw. von *Erythrocruorin* (I) außerhalb des Blutkreislaufs konnte mikrospektroskop. u. durch die Rk. von Prenant bei *Planorbis corneus L., Pl. vortex L.* u. *Pl. contortus L.* in den Muskeln des Pharynx u. der Radula sowie in den roten Muskeln des Magens in diffuser Form nachgewiesen werden, ferner in dem das Nervensyst. umgebenden Bindegewebe in Form von Granulationen. Das Absorptionsspektr. ist dasselbe wie das des Blutes von Pl. corneus (α-Bande bei 565—585 mμ, β-Bande bei 525—553 mμ). Auf die gleiche Weise konnte I in den gleichen Organen bei *Limnaea stagnalis L., L. auricularia L. L. limora L.* u. *Limora palustris M.* nachgewiesen werden, bei denen es bisher durch Prenant nur in der Muskulatur von Pharynx u. Radula bekannt war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 957—59. 17/11. 1947.) 121.4572

H. Munro Fox, *Chlorocruorin und Hämoglobin.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über seine Forschungen über *Chlorocruorin* (I), das dem *Hämoglobin* (II) nahe verwandt ist (Oxydation der einen der 2 Vinylgruppen am Pyrrolringsyst. zur Formylgruppe). Vork. in marinen Polychaeten in der Gruppe Serpulimorpha, bestehend aus den Familien Serpulidae u. Sabellidae, jedoch nicht in allen Spezies. I wurde gefunden in Spirorbis borealis, ferner zusammen mit II in Serpula vermicolaris u. lobiancoi Rioja. Spirorbis corrugatus enthielt nur II, Sp. militaris enthielt weder I noch II. Hier fehlte auch die *Benzidin-Rk.* im Blut. Nur ein Genus der Gruppe Serpulimorpha: Potamilla mit I im Blut enthielt II in den Muskeln. P. reniformis hatte reichlich, P. stichopthalmos wenig II in den Muskeln. Sabella spallanzanii (Spirographis) zeigte im Gewebe nur *Protohäm* (III), das dem I *entsprechende Häm* fehlte in den Zellen. *Cytochrom* fehlte ebenfalls. Auch in der Schleimdrüse von Sabella fand sich III. Der Weg des Abbaus u. der Ausscheidung von I wird diskutiert. (Nature [London] 160. 825. 13/12. 1947. London, Univ.) 120.4572

Q. H. Gibson, *Die Reduktion des Methämoglobins in den roten Blutkörperchen und Untersuchungen über die Ursache der idiopathischen Methämoglobinämie.* Besprechung früherer Befunde anderer Autoren sowie eigener Unterss. über die enzymat. Red. des *Methämoglobins* (MHb) in menschlichen *Erythrocyten* (Unterss. am Blut von 6 MHb-ämie-Kranken aus 2 Familien). Die MHb-Red. in n. Erythrocyten kommt durch Oxydation von Triosephosphat u. Lactat zustande. Sie bedarf neben den *Enzymen* u. dem *Coenzym I* der Mitwrkg. des *Coenzymfaktors I*, bes. der *Lacto- u. Triosephosphorsäuredehydrogenase.* Vff. weisen eine Unfähigkeit der MHb-ämie-Kranken zu einer ausreichenden Red. des nach Peters u. van Slyke im Blut laufend in kleinen Mengen gebildeten MHb zu Hämoglobin (Hb) nach. Sie nehmen auf Grund ihrer Befunde an, daß die Störung im Enzymmechanismus beim Coenzymfaktor I liegt, der bei MHb-ämie-Kranken in nicht ausreichender Menge vorhanden ist. Im Blut von MHb-ämie-Kranken konnte eine gegenüber Gesunden erheblich schwächere *Coenzymfaktor I-Aktivität* nachgewiesen werden. Die hierdurch bedingte Verschiebung des n. Gleichgewichtes $Hb \rightleftharpoons MHb$ zu Ungunsten des Hb bedingt eine Überladung des Blutes mit MHb. Diese durch eine Coenzymfaktor I-Schwäche bedingte Anomalie im Enzymmechanismus bei der MHb-Red. tritt familiär auf u. scheint erblich bedingt (wie etwa die Cystinurie). Als Stütze für die Richtigkeit ihrer Annahme nehmen Vff. die Tatsache, daß *medikamentöse MHb-Ämien* nach Abklingen der Medikamentschäden zum Verschwinden kommen, da die Erythrocyten als solche n. bleiben. (Biochemic. J. 42. 13—23. 1948. Belfast, Queen's Univ., Dep. of Biochem.) 401.4573

Léon Binet und **M. Marquis**, *Über die Wirkungen einer längeren chlorfreien Diät.* Infolge der Bedeutung des Cl in der n. Physiologie sowie der chirurg. Pathologie stellten Vff. in Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 128. [1938.] 449) Unterss. bei Ratten an, die längere Zeit eine so gut wie Cl-freie Diät (mit < 0,015% Cl) erhielten. Die Normaldiät enthielt 0,5% Cl. Die Versuchsdauer betrug 16 Wochen. Danach wurde das Blut auf Glucose, Harnstoff und Cl untersucht. Cl wird nach der Meth. von Saint-Rusnyak in 0,1 ccm, Glucose nach Hagedorn-Jensen in der gleichen Menge u. Harnstoff nach der Xanthydrol-Meth. bestimmt. Die Versuchstiere zeigten ein langsameres Wachsen als die Testtiere. Glucose u. Harnstoff sind ohne Einfluß. Der Cl-Geh. des Blutes liegt kaum feststellbar unter den n. Werten. (Presse méd. 56. 105. 14/2. 1948. Paris.) 160.4596

Dietrich Roeder, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Schmelzorgans mit Hilfe von künstlichem radioaktiven Phosphor* (^{32}P) (Vgl. auch C. 1948. II. 1206.) Die Indicatorenmeth. ermöglicht, Vorgänge des Stoffaustausches in ektodermalen Strukturen (z. B. des Schmelzorgans) messend zu verfolgen. 19 Meerschweinchen (10 μCurie), 12 Kaninchen (40 μCurie) u. 4 Hunde (160—180 μCurie) erhielten die angeführten Mengen radioakt. P intramuskulär in einer physiol. Salzlsg. u. wurden nach 72 Stdn. durch Dekapitieren bzw. elektr. getötet. In den entnommenen Zahnproben (Schmelz, Dentin, Pulpa) u. Kieferknochen wurde nach Veraschung das Verhältnis von radioakt. P (mit Hilfe des Geiger-Müller-Zählrohrs) zum Gesamt-P (Eikonogenmeth bestimmt. Bei Meerschweinchen fällt auf, daß der Zahnschmelz eine nicht unbeträchtliche Menge akt. P aufgenommen hat, sogar etwa 30% mehr als das Dentin. Wird die Aktivität zum Gesamt-P in Beziehung gesetzt, so verhält sich die spezif. Aktivität sehr ähnlich. Das Schmelzorgan stellt keineswegs ein im Stoffaustausch des Organismus unbeteiligtes Gebiet dar, sondern die Höhe der spezif. Aktivität des Schmelzes weist auf einen recht erheblichen Phosphataustausch hin, der für die Erhaltung der Struktur bedeutsam ist. Auch in den Kaninchen- u. Hundeversuchen wurde eine deutliche Aufnahme von radioakt. P durch den Schmelz nachgewiesen. (Naturwiss. 34. 125—26. 1947 [ausg. Jan. 1948]. Göttingen, Univ., Zahnärztl. Inst.) 130.4596

John M. Buchanan, Warwick Sakami und **Samuel Gurin**, *Eine Untersuchung über den Mechanismus der Fettsäureoxydation mit isotopischer Acetessigsäure.* Das Auftreten von ^{13}C sowohl als *Carbonyl-* als auch als *Carboxyl-C* in *Acetessigsäure* (I), die durch biolog. Abbau von *Octansäure* (II) mit isotop. gekennzeichneten Carboxyl-C entsteht, kann auf sukzessive β-Oxydation der Fettsäuren mit anschließender Kondensation der C_4-Bruchstücke beruhen. Andererseits gibt auch ein alternierender Mechanismus mit resultierenden gleichen Anteilen an carboxylgezeichneten u. -ungezeichneten Moll. I, die anschließend in 2er-Ketten zerfallen u. wieder rekombinieren, eine Erklärung dieser Tatsache. Zur Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wurden carbonylbeladene u. carboxylbeladene I mit Schnitten aus Rattenleber bebrütet. Dabei konnte keine Verschiebung des ^{13}C weder vom CO zum COOH noch umgekehrt festgestellt werden. Unter diesen biolog. Bedingungen finden also keine Spaltung u. Rekondensation von I statt. — Weiterhin wurden carboxylisotop. II u. nichtisotop. I gemeinsam mit Leberschnitten unter aeroben Bedingungen behandelt. Im Gegensatz zu Weinhouse, Medes u. Floyd (J. biol. Chemistry 155. [1944.] 143) wurde eine geeiche ^{13}C-Konz. in CO u. COOH von I nicht gefunden, sondern 0,62 Atom-% bzw. 0,94 Atom-%; wohl aber wurde erneut bewiesen, daß das C-Atom des Carboxyls der Fettsäuren im Stoffwechsel sich sowohl im Carbonyl- als auch im Carboxyl-C von I wiederfindet. — Eine Bldg. von C_2-Einheiten noch ungeklärter Natur u. ihre Rekondensation zu einer C_4-Einheit spielen somit eine Rolle im Fettsäurestoffwechsel. (J. biol. Chemistry 169. 411—18. Juli 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med.) 392.4596

G. Popják, *Synthese von Phospholipoiden im Foetus.* Inhaltlich ident. mit der C. 1948. II. 1100 referierten Arbeit. (Nature [London] 160. 841—42. 13/12. 1947. London, St. Thomas's Hosp., Med. School.) 120.4596

Frances A. Schofield und **Howard B. Lewis**, *Eine vergleichende Untersuchung des Stoffwechsels von α-Alanin, β-Alanin, Serin und Isoserin.* II. Mitt. *Glykogengehalt der Leber nach oraler Gabe der Aminosäuren.* (I. vgl. J. biol. Chemistry 168. [1947.] 439.) Um die Abhängigkeit der Glykogenbldg. durch Aminosäuren von stereoisomerer Veränderung, Verschiebung der NH_2-Gruppe von α- in β-Stellung, sowie der Einführung einer 2. reakt. Gruppe (-OH) zu untersuchen, wurden junge weiße Ratten nach Fasten mit *d*-(I), *l*-(II) u. *d.l-Alanin* (III), *β-Alanin* (IV), *d.l-Serin* (V) u. *d.l-Isoserin* (VI) gefüttert. Nach 3 Stdn. wurden die Tiere getötet, der Glykogengeh. der Leber untersucht u. mit dem von Kontrolltieren verglichen. Außer bei IV stieg er an, am stärksten bei III, weniger in der Reihenfolge I, V, II, VI. — Die Ergebnisse werden diskutiert u. mit denen anderer Autoren verglichen. Bes. bleibt die größere Wirksamkeit der d-Form gegenüber dem natürlichen *l*-Alanin ungeklärt, ebenso das positive Verh. von VI. (J. biol. Chemistry 169. 373—78. Juli 1947. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. of Biol. Chem.) 392.4596

Cosmo G. Mackenzie und **Vincent du Vigneaud**, *Die Quelle des Harnstoffkohlenstoffs.* Verss. an Ratten, die mit Methionin gefüttert wurden, dessen Methylgruppe durch ^{14}C markiert war. Der Vgl. des in der Atemluft erscheinenden markierten CO_2 u. des im Harn ausgeschiedenen markierten Harnstoffs (Nachw. nach Isolierung des durch Ureaseeinw. entstandenen CO_2) spricht für die schon früher aufgestellte Hypothese (vgl. Rittenberg C. 1941. I. 1985), daß der C des Harnstoffs quantitativ von CO_2 herzuleiten ist. (J. biol. Chemistry 172. 353—54. Jan. 1948. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) 120.4596

Helen Y. Zimmerberg, *Die Umwandlung verschiedener Phthaleinfarbstoffe durch Rattenleberschnitte.* Nach Verss. von Di Somma (J. biol. Chemistry 133. [1940.] 277) wird *Phenolphthalein* (I) bei Kaninchen zu 45% im Harn als Glucuronid ausgeschieden, nur ein kleiner Teil erscheint in den Fäces; *Tetrachlorphthalein* (II) dagegen wird hauptsächlich in Galle u. Fäces ausgeschieden; andererseits erscheint z. B. *Phenolsulfophthalein*, das zur Nierenfunktionsprüfung dient, rasch im Harn. Es wurde nun untersucht, wie sich diese Stoffe in vitro verhalten. Die Schnitte wurden in Bicarbonatlsg. (pH 7,4), die mit O_2 gesättigt war, bei 37° mit dem Farbstoff behandelt u. bei 37° geschüttelt. Es wurde nun gefunden, daß I u. II hierbei rasch (68—99%) verschwinden. Verbb. mit Sulfogruppen (wie Phenolrot u. Thymolblau z. B.), werden weniger rasch umgewandelt; hierbei spielt die Konz. auch eine Rolle; wahrscheinlich werden die Farbstoffe mit Glucuronsäure gepaart. (Arch. Biochemistry 16. 195—98. Febr. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) 159.4596

Pierre Gavaudan, Hélène Poussel, Georges Brebion und **Marcel-Paul Schutzenberger**, *Betrachtung der thermodynamischen Bedingungen für die Geruchserregung und die Geruchstheorien.* Die bisherigen Unterss. befaßten sich mit der Best. der Konzentrations-

grenzen in Gewicht oder Grammmoll. pro Liter. Ein neuer Weg wurde bereits im Falle der Narkose u. der Geschmackserregung von GAVAUDAN u. Mitarbeitern (Mém. Serv. chim. Etat 31. [1944.] 384; 32. [1946.] 388 u. C. 1949. I. 83) beschritten. Die Geruchsgrenzen werden hierbei in thermodynam. Aktivitäten (p/p_0 = Partialdruck/Sättigungsdruck) ausgedrückt. Zahlenmäßig betragen diese Aktivitäten für: *Methanol* $1000 \cdot 10^{-6}$, *Butanol* $6 \cdot 10^{-6}$, *Octylalkohol* $30—60 \cdot 10^{-6}$. Ähnliche Schwankungen scheinen auch bei den Säuren nach den Ergebnissen von PASSY (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 116. [1893.] 1(0.) vorhanden zu sein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1395—96. 26/4. 1948.) 259.4597

Marcel Guillot, *Teilweise Geruchsunempfindlichkeiten (Anosmien) und Grundgerüche.* Vf. stellt folgende Reihenfolge für Geruchsunempfindlichkeiten auf, die jedoch erst der Beginn einer langen Kette ist: 1. *Exaltolide* (u. Moschusverbb. mit großem Ring), 2. *steroide Moschusverbb.* von RUŽICKA, 3. *Blausäure* (Bittermandelgeruch), 4. graue *Ambra*, 5. *Benzylsalicylat*, 6. *Methyljonon* (Veilchenblütengeruch), 7. *Farnesol* (Lindenblütengeruch), 8. *Sclareol* (Holzgeruch). Auf Grund von Beobachtungen über Unempfindlichkeit für verschied. Gruppen dieser Reihenfolge schließt er, daß es Grundgerüche geben muß, die nur einen einzigen Typ der sensoriellen Zellen anregen, der dann bei den teilweise Geruchsempfindlichen fehlt. Er ergänzt die Liste noch durch *Lewisit* (Chlorvinylarsin, Geranienblattgeruch) u. *Skatol*, um permanente Parosmien als teilweise Anosmien zu erklären. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1307—09. 19/4. 1948.) 259.4597

Marcel Guillot, *Über die Beziehungen zwischen Geruch und Molekularstruktur.* (Vgl. vorst. Ref.). Einer allg. Theorie über Molekülbau u. Geruch steht die Tatsache entgegen, daß strukturell absol. verschied. Verbb. starke Analogie im Geruch zeigen, wie bei *Blausäure* u. *Benzaldehyd* oder den *Moschusverbb. mit großem Ring* u. *nitrierten Moschusverbindungen*. Diese Typen verschied. Struktur entsprechen einander jedoch im Falle der sensoriellen Rezeptoren. Verschied. Moll. können gleichzeitig mehrere verschied. Typen von Zellen anregen (Gerüche mit mehreren Grundkomponenten). Man kann annehmen, daß das Mol. z. B. im Augenblick seiner Adsorption leicht deformierbar ist u. daß diese Form des Mol. die Vereinigungsmöglichkeit mit dem akt. Element des sensoriellen Organs gibt. Auch kann die Frage gestellt werden, ob die sensoriellen Zellen der Schleimhaut nicht nur spezialisiert, sondern auch sichtbar morphолog. für die verschied. Gerüche differenziert sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1472 bis 1474. 3/5. 1948.) 259.4597

L. Auber und **Marca Burns**, *Haarersatz beim Schaf.* Histolog. Unterss. an Haarfollikeln des Schafes zeigen, daß nicht, wie angenommen, das ausfallende Haar von dem nachfolgenden neuen ausgestoßen wird, sondern, daß es schon meist ausgefallen ist, wenn das neue erst in den Kanal des Follikels hineinwächst. Oberhalb der Spitze des vordringenden neuen Haares wird eine Lage von granularen Zellen nachgewiesen, die den STÖHRschen „Kanalzellen" entsprechen. (Nature [London] 160. 836. 13/12. 1947. Torridon, Headingley, Wool Industries Research Assoc., Biol. Dep.) 120.4597

Arthur K. Anderson, Laboratory Experiments in Physiological Chemistry. London: Chapman and Hall, Ltd. 1948. (VII+236 S.) 13 s. 6 d.

B. A. Kudrjaschow, Die biologischen Grundlagen der Lehre von den Vitaminen. M. „Sovj. Wissenschaft" 1948. (544 S.) 16 Rbl. [in russ. Sprache].

Karl Lohmann, Anleitung zum physiologisch-chemischen Praktikum. Weinheim, Berlin: Verl. Chemie. 1948. (202 S. m. 13 Abb.) 8°. DM 7,—.

John Plesch, Blood Pressure and its Disorders, including Angina Pectoris. 2nd ed. London: Baillière, Tindall and Cox. 1947. (XIV+307 S. m. 15 Taf.) 21 s.

Society for Experimental Biology, Growth in relation to differentiation and morphogenesis. London: Cambridge Univ. Press. 1947. 35 s.

E_8. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Richard Fleischmann, *Die chemotherapeutische Wirksamkeit des Goldes.* Zusammenstellung über die Ergebnisse der Goldtherapie bei experimenteller Infektarthritis sowie experimenteller Spirochäten-, Streptokokken- u. Pneumokokkeninfektion. Beschreibung der wirksamen Goldpräpp. unter besonderer Berücksichtigung der Goldkeratinate u. Überblick über die mit diesen erzielten klin. Ergebnisse. (Pharmazie 3. 241—47. Juni 1948. Gronau i. Hann., Chem. Fabrik Johann A. Wülfing.) 249.4606

Erwin Kniss, *Die Bedeutung des Cystins in der Physiologie und Therapie.* Kurzer Überblick über die physiol. Rolle des *Cystins* u. seine therapeut. Anwendung, bes. bei hypalbuminot. Ödemen, Lebercirrhosen u. akuten Leberatrophien. (Pharmazie 3.

256—57. Juni 1948. Bad Homburg v. d. H., Ludwig Brunner K. G., Fabrik pharm. Präparate.) 249.4608

Martin Schenck, *Über Guanidin und Guanidinderivate.* Eingehende Übersicht über *Guanidin* u. seine Derivv. hinsichtlich ihrer Bedeutung in der physiol. Chemie u. Pharmakologie. (Pharmazie 3. 5—15. Jan. 1948. Leipzig, O 27, Gletschersteinstr. 53.) 120.4608

G. S. Pendse und **B. V. Bhide**, *Die Pharmakologie der Phosphanilsäure.* Resorptions- u. Toxizitätsverss. mit *Phosphanilsäure* (I), von der antibakterielle Eigg. beschrieben sind (vgl. Kanitkar u. Bhide, Current Sci. 16. [1947.] 223). Nach peroraler Zufuhr von 50 mg/100 g Meerschweinchen bzw. 20 mg/20 g Maus war im Blut I nicht nachweisbar, wohl aber in Harn u. Kot. Ein Hund zeigte nach 4 g per os auf nüchternen Magen keine Zeichen lokaler Reizwirkung. Im Blut waren nach 1, 2, 5 u. 24 Stdn. 1,12, 0,56, 0,42 u. 0 mg% nachweisbar. 3mal 15 mg täglich durch 10 Tage an Mäuse verfüttert, ergaben nur Appetitverlust, keinerlei histolog. Veränderungen. (Current Sci. 17. 125—26. April 1948. Poona, Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.) 130.4608

René Hazard, **Jean Cheymol** und **Klaudia Smarzewska**, *Krampf erhütende Wirkung und Molekularstruktur einiger heterocyclischer Fünfringe.* III. Mitt. *Dimethyldithiohydantoin: Einfluß der Methylierung und Jodmethylierung am Schwefel.* (II. vgl. C. 1949. I. 87.) Die anticonvulsive Wrkg. des *5.5-Dimethyl-2.4-dithiohydantoins* (I) gegen den *Cardiazol*schock wurde mit der Wrkg. seiner durch Alkylierung, Kondensation u. Hydrolyse erhaltenen Derivv. verglichen. Im Vgl. zu I (=100%) zeigte das *4-Jodmethylat* 60% Schutzwirkung. Die H-Atome des heterocycl. Ringes scheinen sehr beweglich zu sein. Jede Änderung des heterocycl. Ringes durch Substitution der H-Atome oder durch Änderung der Wertigkeit des S führt zu Verbb., die nicht mehr die Wrkg. von I haben. Das *5.5-Diäthyl-2.4-dithiohydantoin* (II) (100%ig. Schutzwrkg.) u. seine Derivv. verhalten sich analog. 0,5 g/kg u. mehr wurden von I angewandt. Folgende durch Methylierung bzw. Jodmethylierung der Thiolform erhaltenen Verbb. waren unwirksam: 2-Methyläther, 4-Methyläther, 2.4-Dimethyläther u. 4-Jodmethyl-2-methyläther von I sowie 2-Jodmethyläther von II. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 312—13. 26/7. 1948.) 362.4608

M. Saviano, *Experimentelle Gicht nach Alloxan bei Tauben. Befunde an Gelenken und serösen Membranen.* Bei Tauben erzeugt intravenös verabreichtes *Alloxan* (I) bekanntlich Veränderungen, die denen der Eingeweidegicht ähneln. Chem. u. mkr. Unterss. zeigten eine große Menge von Uraten an Pericard, Peritoneum u. Pleura. Der Anstieg der Harnsäurewerte im Blut, der von andern Autoren colorimetr. festgestellt wurde, wird durch die Uricasemeth. bestätigt. In der vorliegenden Mitt. wird auch noch über ein der Gelenkgicht ähnliches Bild bei I-vergifteten Tauben berichtet (200 mg/kg). Verschied. Tierarten mit einem „ureotelic-proteic-metabolism" (Hund, Ziege, Ratte, Teleostier) zeigen nach I weder eine nennenswerte Harnsäurezunahme im Blut noch eine Gicht der Eingeweide oder der Gelenke. (Experientia [Schweiz] 4. 76. 15/2. 1948. Naples, Univ., Physiol. Labor.) 130.4608

A. C. Roy, **B. H. Iyer** und **P. C. Guha**, *Studien über Antimalariastoffe: Biguanidoarylarsenikalien.* Es wurden einige Biguanidoarylarsenikalien vom Typ: *N^5–R–(N')–p-Biguanidophenylarsonsäure* synthetisiert, wobei R bedeutet: H–, C_6H_5–, p-$CH_3 \cdot C_6H_4$–, p-$OCH_3 \cdot C_6H_4$–, p-$Cl \cdot C_6H_4$–, p-$NH \cdot Ac \cdot C_6H_4$–. Mit Rücksicht auf die therapeut. Bedeutung der 3wertigen Arsenverbb. wurden einige der Substanzen mit unterphosphoriger Säure u. KJ zu den entsprechenden 3wertigen, sehr stabilen u. prakt. wasserunlösl. p.p'-Di-(N^5-R-biguanido)-arsenobenzolen red., wobei R bedeutet: p-$CH_3 \cdot C_6H_4$–, p-$OCH_3 \cdot C_6H_4$–, p-$Cl \cdot C_6H_4$, C_6H_5–, H–. (Current Sci. 17. 126—27. April 1948. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Organic. Chem. Labor.) 130.4616

René Hazard, **Élisabeth Corteggiani** und **Simone-Hélène Renard**, *Vergleich der pharmakologischen Wirkungen von kürzer- und längerkettigen Homologen des N-Diäthyl-β-phenyläthylamins und entsprechender Morpholine.* In der Reihe der untersuchten Substanzen (vgl. C. 1947. 742) mit *Antinicotinwrkg.* weist das *N-Diäthyl-β-phenyläthylamin* (I) gleichzeitig eine *adrenolyt.* u. *antinicotin.* Wrkg. auf. Besprochen werden außer I: *N-Diäthylbenzylamin, N-Morpholylbenzylamin, N-Morpholyl-β-phenyläthylamin, N-Diäthyl-γ-phenylpropylamin* u. *N-Morpholyl-γ-phenylpropylamin.* Die Amine sind sirupöse Fll. mit etwas größerer D. als W., lösl. u. a. in A., Aceton u. Chlf., unlösl. in Wasser. Sie wurden den Versuchshunden intravenös injiziert. Die *Morpholine* hatten einen etwas höheren Kp. u. etwas schwächere Wirkung. — I unterscheidet sich in der Gesamtheit seiner Wrkgg. von seinen Homologen mit kürzerer Kette, während sein längerkettiges Homologes ihm in der Wrkg. nahekommt. — Bei dem längerkettigen Homologen von I findet sich die gleiche, allerdings etwas schwächere doppelte Fähigkeit,

nämlich die Hochdruckwrkg. des *Adrenalins* sowohl zu vermindern als auch umzukehren u. die Wrkg. des *Nicotins* auf den arteriellen Druck aufzuheben oder umzukehren. Das kürzerkettige Homologe beweist, daß die adrenolyt. Wrkg. von der antinicotin. getrennt sein kann; denn es erhöht die Adrenalinwrkg., wohingegen es den Nicotinhochdruck senkt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 95—96. 5/7. 1948.) 401.4623

P. Rössing, *Über die Wirksamkeitssteigerung der Digitalis durch Nitrate. Triäthanolamintrinitratbiphosphat* (= *Nitrotabletten* Schering) bewirkte in Kombination mit *Digitalis* oder *Strophanthin* Verstärkung der Digitaliswrkg. oder Eintreten der Digitaliswrkg. bei vorher refraktären Fällen von Herzinsuffizienz. In einigen Fällen gelang auch die Ausschwemmung cardialer Ödeme durch Nitrotabletten allein. Orientierende Tierverss. machen eine direkte Herzwrkg. der Nitrotabletten wahrscheinlich. Anwendung einer 1%ig. Lsg. der Base am Menschen führte zu langdauernden Blutdrucksenkungen ohne unangenehme Nebenerscheinungen, die die Möglichkeit einer Dauerbehandlung der Hypertonie nahelegen. (Aerztl. Wschr. 1/2. 941. 30/9. 1947. Berlin, Städt. Krankenhaus Friedrichshain.) 120.4623

Friedrich Bär, *Chemotherapie der Trypanosomeninfektionen.* In einem Übersichtsreferat wird unter Verknüpfung biochem. Fragestellung mit der Beobachtung der biolog. Eigg. der Parasiten eine Deutung des Wirkungsmechanismus der in Betracht kommenden Chemotherapeutica gegeben. *As-* u. *Sb-Verbb.*, in ihrer 3wertigen Form als Atmungsgifte bekannt, greifen an dem besonderen Atmungssyst. der Trypanosomen an, u. zwar an der Stelle, an der der Antagonismus von Redoxsubstanzen zu Tage tritt. Die Wrkg. der Farbstoffe (z. B. Trypaflavin) hängt mit ihrem Färbevermögen u. ihren Redoxeigg. zusammen. *Germanin* u. die *Guanidine* sind spezif. Kohlenhydratstoffwechselgifte der Trypanosomen. Es handelt sich um Hemmung der Dismutation der Triosephosphorsäure u. Anhäufung der Hexosediphosphorsäure. Die Unterbrechung der Kohlenhydratverwertung geht mit charakterist. morpholog. Veränderungen einher. Die geschwächten Erreger werden aus der Blutbahn durch Phagocytose in Leber u. Milz beseitigt. (Pharmazie 3. 193—205. Mai 1948. Jena, Univ., Hygien. Inst.) 130.4627

J. R. Currie and A. G. Mearns, Manual of Public Health Hygiene. 3rd ed. Edinburgh: E. and S. Livingstone, Ltd. 1948. (742 S.) 35 s.

Bernhard Meinert, Beitrag zur Behandlung der Fohlenlähme mit den Sulfonamidpräparaten Prontosil, Eleudron und B 1105 bei gleichzeitiger Anwendung von Carboxol II Bengen zur Umstimmung der Darmflora. (48 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Hannover, Tierärztl. H., Diss. vom 7/5. 1948.

E. Merck's Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie. Jg. 57—60. 1943—1946. Darmstadt: E. Roether. (425 S.) 8°.

Hansjörg Weber, Die Trichloräthylenvergiftung. (66 S.) 8°. Zürich, Med. F., Diss.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Charlotte Kröger, *Vaccinium Myrtillus L., die Heidelbeere.* Auszug aus einer demnächst erscheinenden Monographie über die Heidelbeere mit botan., chem. u. pharmakol. Angaben, sowie über die techn. Verwendung (als Färb- u. Gerbmittel) u. den pharmazeut. Gebrauch. (Pharmazie 2. 555—57. Dez. 1947. Wentorf, Karlshöhe.) 121.4782

E. Mühle, *Krankheitserscheinungen und Schadbilder an weiteren Lippenblütlern und ihre Erreger.* Beschreibung der tier. u. pflanzl. Schädlinge an *Ocimum basilicum L., Satureja hortensis L., Mentha spicata L. en Huds., Lavandula officinalis Chaix, Majorana hortensis Moench* u. *Mellissa officinalis L.* — 20 Literaturzitate. (Pharmazie 2. 563—64. Dez. 1947. Leipzig.) 121.4782

H. A. Mangouri und **L. Milad,** *Die Bestimmung von Barbitursäurederivaten.* Vff. besprechen krit. die bekannten Bestimmungsmethoden, die auf der Anwesenheit eines sauren H in der Gruppierung –CO–NH–CO– beruhen. Sie geben eine generell brauchbare Meth. an. Dabei versetzen sie die Barbitursäure mit einem Überschuß von $AgNO_3$ u. titrieren nach der Filtration des Ag-Salzes das verbliebene $AgNO_3$ mit n/10 NH_4SCN u. Eisenammoniumsulfat als Indicator. Dann entsprechen den verschied. Barbitursäuren bestimmte Äquivalente Ag. Angabe der Analyse von 6 Barbitursäurederivaten. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 109—13. April/Juni 1947. Kairo, Fac. of Med., Chem. Dep.) 425.4880

Aktiebolaget Ferrosan, übert. von: **Karl-Gustaf Rosdahl,** Malmö, Schweden, *Herstellung von 4-Aminosalicylsäure* als *Therapeuticum gegen Tuberkulose.* Man diazotiert 2-Amino-4-nitrobenzoesäure (I) durch Lösen in konz. H_2SO_4 unter Kühlung u. Einw. von HNO_2, verd. die erhaltene Lsg. mit W., kocht die verd. Lsg. in Ggw. von einem

Kupfersalz u. red. hierauf die gebildete 2-Oxy-4-nitrobenzoesäure (II) zur 2-Oxy-4-aminobenzoesäure (III). Z. B. löst man 1 kg I unter Rühren in 6 Liter gut gekühlter konz. H_2SO_4, fügt 400 g fein gepulvertes $NaNO_2$ portionsweise hinzu u. setzt das Rühren $1^1/_2$ Stdn. fort. Die Diazoniumsulfat enthaltende Lsg. wird nun in eine 80° warme, $CuSO_4$-Lsg. gegossen, wobei die Temp. auf 110—120° ansteigt. Unter N_2-Abspaltung tritt Zers. ein. Nach Kühlung wird die kryst. Substanz abfiltriert, mit W. gewaschen u. umkryst., es wird II erhalten, welches für die weitere Umsetzung in III geeignet ist. (A. P. 2 445 242 vom 26/2. 1947, ausg. 13/7. 1948. Schwed. Prior. 7/12. 1945.) 819.4806

Myer Coplans, Hendon, London, England, *Acetylsalicylsäurepräparat*, bestehend aus Mg-Acetylsalicylat, dem 2—3% $MgCl_2$ u. 0,25—0,4% $MgCO_3$ zugemischt sind. Statt der Mg-Salz-Zusätze können auch die Ca-Salze verwendet werden. Die Herst. erfolgt auf nassem Wege über die Fällung des Mg-Salzes aus der Säurelsg. mittels $MgCl_2$ unter Zusatz der geringen $MgCO_3$-Menge. Der die gewünschte Menge $MgCl_2$ enthaltende Nd. wird bei 45—50° getrocknet. Das Präp. ist prakt. geschmacklos. (A. P. 2 447 396 vom 10/9. 1946, ausg. 17/8. 1948; E. Prior. 17/5. 1946.) 823.4806

National Drug Co., übert. von: **Harold Urist** und **Gustay J. Martin**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Salicyloyl-β-alanid* (I). I ist ein *Chemotherapeuticum* mit einer größeren Wirksamkeit gegenüber Bakterien als Sulfanilamid u. Antibiotin. Man erhält es, wenn man β-Alanin auf Salicyloylchlorid einwirken läßt. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 18 g Acetylsalicylsäure, 20 ccm Thionylchlorid u. 2 Tropfen Pyridin (wasserfrei) 1 Stde. auf 50°, der Thionylüberschuß wird dann im Vakuum abdest., im Rückstand verbleibt Acetylsalicyloylchlorid. Zu einer Lsg. von 17,6 g β-Alanin in 50 ccm W. fügt man innerhalb 15 Min. langsam unter Rühren u. Kühlung 15,6 g Salicyloylchlorid u. 25 ccm 50%ig. NaOH, rührt 45 Min. weiter, bis die Lsg. sich auf Raumtemp. erwärmt hat. Jetzt säuert man an, worauf ein Öl bzw. ein fester Körper ausfällt. Die Mutterlauge wird dekantiert u. der Rückstand in einem Überschuß von Natronlauge gelöst u. auf einem Dampfbade 15 Min. erhitzt. Jetzt wird die Lsg. angesäuert u. der Nd., welcher sich dabei bildet, gesammelt, getrocknet, mit Ae. gut gewaschen, um etwa nicht umgesetzte Salicylsäure zu entfernen, u. aus W. zweimal umkrystallisiert. Man erhält ca. 10 g I, weiße Nadeln, F. 152—153°. Pyridin wirkt nur katalytisch. (A. P. 2 440 658 vom 29/4. 1946, ausg. 27/4. 1948.) 819.4806

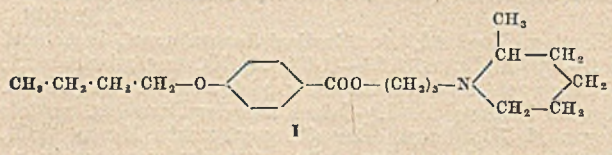
Sun Chemical Corp., übert. von: **Alexander H. Popkin**, Bronec, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Sulfonamiden.* Man läßt unterhalb 7° auf Aminobiarylhydrochlorid (I) Chlorsulfonsäure (II) im Verhältnis von ca. 1 Mol I zu ca. 5 Mol II einwirken, behandelt das gebildete Monosulfonylchlorid mit NH_3 u. trennt das Aminobiarylsulfonamid von dem Reaktionsgemisch ab. So erhält man z. B. *2-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid* aus 2-Aminobiphenylhydrochlorid durch Einw. von Chlorsulfonsäure über das 2-Aminobiphenyl-4'-sulfonylchlorid, ferner *4-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid* u. *o-Tolidin-p-sulfonamid.* (A. P. 2 441 671 vom 11/3. 1944, ausg. 18/5. 1948.) 819.4806

* **Herts Pharmaceuticals Ltd.**, übert. von: **Donald E. Seymour, Eric Reid** und **Joan A. Reynolds**, *p-(β-Carboxypropionylamino)-benzolsulfonylchlorid und die daraus erhältlichen Amide.* Behandelt man Succinanilsäure, $HO_2CCH_2CH_2CONHC_6H_5$ (I), mit $ClSO_3H$ (II), so erhält man p-(β-Carboxypropionylamino)-benzolsulfonylchlorid, das mit verschied. Aminen behandelt die entsprechenden Sulfanilamide ergibt. — 33 ccm II versetzt man bei 10—12° unter beständigem Rühren mit 19,3 g I, schickt N durch die Lsg. u. hält die Temp. bei 40—50°. Nach beendeter Umsetzung kühlt man ab, gießt auf 200 g Eis u. wäscht den Nd. mit 100 ccm eiskaltem Wasser. Nach 2 Umkrystallisationen (wss. Aceton u. Aceton–Bzl.) erhält man 6 g *N-(β-Carboxypropionyl)-sulfanilylchlorid* (III), F. 147—148° unter Zersetzung. Wird III mit überschüssigem eiskaltem wss. NH_4OH behandelt u. läßt man danach nach dem Ansäuern mit verd. HCl mehrere Stdn. stehen, so scheidet sich N^4-*(β-Carboxypropionyl)-sulfanilamid*, F. 209—210°, ab. In ähnlicher Weise erhält man N^1-*Methyl-*N^4-*(β-carboxypropionyl)-sulfanilamid*, F. 204 bis 205°, u. N^1-*Phenyl-*N^4-*(β-carboxypropionyl)-sulfanilamid*, F. 223—224°. (E. P. 595 038, ausg. 25/11. 1947.) 813.4806

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **G. D. Buckley** und **T. I. Elliot**, *2-Aminopyrrolin-1-oxyde*, brauchbar als Zwischenprodd. für *Heilmittel*, erhält man durch Hydrieren eines Nitronitrils der Zus. $O_2NCR^1R^2CR^3R^4CR^5R^6CN$, worin R^1—R^6 H-Atome oder substituierte oder unsubstituierte KW-stoff-Reste bedeuten oder irgendein R-Paar auch an denselben oder benachbarten C-Atomen Bestandteil eines cycloaliphat. Ringes sein kann, in Ggw. eines Metallkatalysators der Gruppe VIII des Period. Syst., z. B. Raney-Ni, Pd oder Pt. An 2-Aminopyrrolin-1-oxyden werden beschrieben: das *5.5-Pentamethylen*-Deriv., F. 206°; das *5.5-Dimethyl*-Deriv., F. 238°; das *3-Phenyl-*

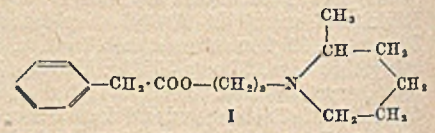
4.4-dimethyl-Deriv., F. 189—190°, u. das *5-Methyl*-Deriv., F. 206°. (E. P. 596 539, ausg. 6/1. 1948.) 813.4806

Samuel M. Mc Elvain, Madison, Wis., und **Thomas P. Carney**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von 3-(2'-Methylpiperidino)-propyl-p-n-butoxybenzoat* von der Formel I aus 55 (g) *p-n-Butoxybenzoesäure* u. 49,5 *3-(2'-Methylpiperidino)-propylchlorid* durch Lösen in 300 ccm trocknem Isopropylalkohol u. Kochen 12 Stdn. unter Rückfluß. Danach wird etwa die Hälfte des Isopropylalkohols abdest. u. die zurückbleibend Lsg. auf 0° gekühlt. Es scheidet sich das salzsaure Salz vom *3-(2'-Methylpiperidino)-propyl-p-n-butoxybenzoat* ab. Es kryst. aus Isopropylalkohol, F. 147—149°. Das freie Benzoat ist ein farbloses Öl. Das Prod. besitzt *therapeut. Eigenschaften*. Es dient zur Anästhesie von langer Dauer. (A. P. 2 448 996 vom 30/6. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 808.4806



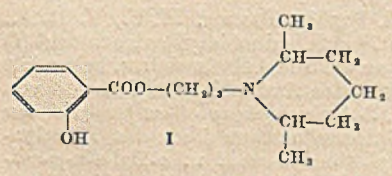
I

Samuel M. Mc Elvain, Madison, Wis., und **Thomas P. Carney**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von 3-(2'-Methylpiperidino)-propylphenylacetat* von der Formel I aus 13 (g) *3-(2'-Methylpiperidino)-propylalkohol* durch Lösen in 70 ccm trocknem Bzl. u. Kochen unter Rückfluß, wobei 12,8 *Phenylacetylchlorid* innerhalb einer halben Stde. eingetragen werden. Es wird danach noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kryst. das *3-(2'-Methylpiperidino)-propylphenylacetathydrochlorid* aus. Es wird aus Isopropylalkohol umkryst., F. 129—131°. Es findet als *Anästheticum* therapeut. Verwendung u. besitzt geringe tox. Wirkung. In geringer Konz. dient es für kurzdauernde Anästhesie. (A. P. 2 448 997 vom 30/6. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 808.4806



I

Samuel M. Mc Elvain, Madison, Wis., und **Thomas P. Carney**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von 3-(2'.6'-Dimethylpiperidino)-propylsalicylat* von der Formel I aus 11 (g) *3-(2'.6'-Dimethylpiperidino)-propylchlorid*, 8 *Salicylsäure* u. 75 ccm Isopropylalkohol durch Kochen unter Rückfluß etwa 20 Stdn. lang. Danach wird die Hälfte des Isopropylalkohols abdest. u. auf 0° abgekühlt. Dabei scheidet sich das *3-(2'.6'-Dimethylpiperidino)-propylsalicylathydrochlorid* als weißes Krystallprod. aus. Es wird aus Isopropylalkohol umkryst., F. 151—153°. Es wird als starkes *Anästheticum* verwendet. (A. P. 2 448 998 vom 30/6. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 808.4806



I

* **Therapeutic Research Corp. of Great Britain Ltd.**, übert. von **Jan M. Heilbron** und **Arthur H. Cook**, *Thiazoline*. Es wird ein Verf. zur Herst. neuer Thiazolinverbb. vom Aufbau $R'RC \cdot CH(CO_2R'') \cdot N : C(CH_2CO_2C_2H_5) \cdot S$ beschrieben. R, R' u. R'' sind niedrige Alkylgruppen. — Gibt man 3,2 g $(CH_3)_2C(SH)CH(NH_2)CO_2CH_3$ u. 5 ccm $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ (I) tropfenweise bei 175° zu 10 ccm I, so erhält man 2,5 g *2-(Carbäthoxymethyl)-4-carbomethoxy-5.5-dimethylthiazolin*, $Kp._{0,018}$ 156°, F. 109—111°. (E. P. 590 040, ausg. 7/7. 1947.) 813.4806

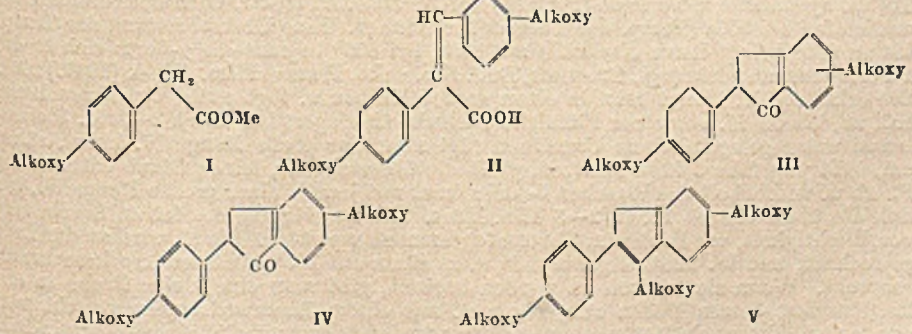
Sandoz Ltd., Freiburg, übert. von: **Arthur Stoll** und **Albert Hofmann**, Basel, Schweiz, *Herstellung von d-Lysergsäurediäthylamid*. Man kondensiert Azide der d- oder d.l-Lysergsäure mit Dialkylaminen, wobei Dialkylamide der d-Lysergsäure entstehen. Geeignete Dialkylamine sind z. B. Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Methyläthyl-, Äthylallyl- u. Butylamylamin. Die Kondensation wird in Ggw. eines inerten organ. Lösungsm. bei Raumtemp. ausgeführt. 3 (Teile) Isolysergsäurehydrazid werden zunächst in üblicher Weise in einer salzsauren Lsg. durch Behandlung mittels $NaNO_2$ bei 0° in das entsprechende Azid umgewandelt. Nach Neutralisierung mit $NaHCO_3$ wird das gebildete Azid mit 300 Ae. ausgeschüttelt. Die äther. Lsg. wird dann mit frisch calciniertem K_2CO_3 getrocknet u. mit 3 Diäthylamin behandelt. Unter häufigem Umschütteln wird die Lsg. bei Raumtemp., vorzugsweise im Dunkeln, stehen gelassen, nach 24 Stdn. wird der Ae. im Vakuum abgetrieben, der Rückstand mit 30 W. zerrieben u. abgesaugt. Das dunkle amorphe Prod. besitzt die spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = ca. +100° (in Pyridin) u. besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von

nahezu gleichen Teilen d-Lysergin- u. d-Isolysergінsäurediäthylamid, die nach der chromatograph. Adsorptionsmeth. voneinander getrennt werden. Daraus Lysergінsäurediäthylamid mit Kp. 80—85° unter Zers. u. spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +30°$ u. Isolysergінsäurediäthylamid mit F. 182° unter Zers. u. spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +217°$. Die Verbb. besitzen eine sehr hohe spezif. Wirkg. auf das Zentralnervensystem. (**A. P. 2 438 259** vom 28/4. 1944, ausg. 23/3. 1948. Schwz. Prior. 30/4. 1943.) 819.4806

Schering Corp., Bloomfield, N. J., übert. von: **August I. Ryer** und **Marie Frisch**, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Oleandrin* aus Oleanderblättern. Nach einem Beispiel werden 1 kg Blätter 24 Stdn. mit 7 Liter W. perkoliert. Nach Entfernen des Extraktes wird mit 5 Liter Methanol perkoliert u. anschließend nochmals mit 5 Liter Wasser. Die Extrakte werden vereinigt, mit Pb-Acetat behandelt u. das überschüssige Pb mit Na_2SO_4 entfernt. Das Filtrat wird 3 Stdn. mit 0,5 kg Al_2O_3 gerührt u. nach Absetzen filtriert. Das Filtrat wird mit Chlf. ausgezogen u. dann letzteres verdampft. Das erhaltene Öl kryst. nach etwa 1 Woche u. kann aus Methanol u. Ae. umkryst. werden. F. 250°; $[\alpha]_D = -54°$ in $CHCl_3$. (**A. P. 2 438 418** vom 22/6. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 823.4806

American Dairies Inc., Kansas City, Mo. und **Quaker Oats Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Charles W. Turner**, Columbia, Mo., und **Ezra P. Reineke**, East Lansing, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Thyroxin aus Dijodtyrosin.* 21,6 g Dijodtyrosin (I) werden in 700 ccm n/10 NaOH gelöst u. einer 10—72std. Incubation bei 60° unter Zusatz von 2 g Mn_3O_4 als Katalysator u. unter Rühren mit 600 Umdrehungen/Min. unterworfen. Die Ausbeute an Thyroxin beträgt nur 183 mg, jedoch lassen sich daneben 15,2 g I wiedergewinnen. Als Katalysator lassen sich auch Mn_2O_3, MnO u. $MnSO_4$ in Mengen von 0,1—20% vom Gewicht des Ausgangsprod. verwenden; das Rühren hat den Zweck, eine möglichst starke Einw. von Luft-O_2 zu erzielen. Das Thyroxin wird durch Ansäuern der Lsg. mit H_2SO_4 auf p_H 5,0 ausgefällt u. abfiltriert. (Aus dem Filtrat kryst. nach einigen Stdn. das unverbrauchte I von selbst aus.) Der Nd. wird in 300 ccm n/10 NaOH gelöst, die Lsg. mit HCl bis zur Gelbfärbung von Bromkresolgrün angesäuert, Thyroxin mit Butanol extrahiert, das Extrakt mit NaOH ausgewaschen u. das Butanol verdampft. Der Nd. wird in NaOH gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt u. in möglichst wenig heißer Na_2CO_3-Lsg. gelöst. Beim Abkühlen fällt dann *Mono-Na-Thyroxin* aus. Dieses wird in A. gelöst, das freie Thyroxin mit Essigsäure ausgefällt u. wiederholt durch Lösen in NaOH u. Ausfällen mit Essigsäure gereinigt, F. 230—231°. (**A. P. 2 435 947** vom 21/11. 1945, ausg. 10/2. 1948.) 805.4809

Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, übert. von: **Ulrich Volckmar Solmssen**, Essex Fells, N. J., V. St. A., *Herstellung von Phenylindenderivaten.* Man läßt auf ein Alkalisalz der p-Alkoxyphenylessigsäure der Formel I m-Alkoxybenzaldehyd einwirken u. erhält α-(p-Alkoxyphenyl)-m-alkoxyzimtsäure der Formel II, die durch katalyt. Hydrierung in Ggw. eines edlen oder bas. Metalls oder durch Verwendung von Na-Amalgam in die entsprechende Dihydrozimtsäure übergeht. Letztere gibt mittels eines sauren Kondensationsmittels, wie HF oder P_2O_5 in Bzl., Ringschluß; man erhält ein Gemisch zweier isomerer 2-(p-Alkoxyphenyl)-bz-alkoxyindanone der Formel III. Aus dem



Gemisch trennt man die Verb. IV ab u. behandelt diese mit Alkylmagnesiumhalogenid (RMgX), so daß der Alkyläther V erhalten wird. Diesen hydrolysiert man zu dem entsprechenden Phenol, welches wiederum acyliert, z. B. mit Essigsäureanhydrid, Polyvinylchlorid oder Benzoylchlorid umgesetzt werden kann, so daß die entsprechenden Mono- bzw. Diacylderivv. gebildet werden. Die letzteren liefern durch teilweise Hydrolyse die Monoacylderivate. Auf diese Weise werden z. B. erhalten: *2-p-Methoxyphenyl-*

3-äthyl-6-methoxyinden, 2-p-Oxyphenyl-3-äthyl-6-oxyinden, 2-p-Acetoxyphenyl-3-äthyl-6-acetoxyinden, 2-p-Propoxyphenyl-3-äthyl-6-propoxyinden u. *2-p-Acetoxyphenyl-3-äthyl-6-methoxyinden.* Die Verbb. besitzen eine bemerkenswerte östrogene Aktivität, sie lassen sich (z. B. 2-p-Oxyphenyl-3-äthyl-6-oxyinden) durch H_2 in Ggw. von einem bas. oder edlen Metallkatalysator in die entsprechenden Indane (z. B. *2-p-Oxyphenyl-3-äthyl-6-oxyindan*) überführen. (**A. P.** 2 447 099 vom 23/8. 1944, ausg. 17/8. 1948.) 819.4809

Abbott Laboratories, übert. von: **Fred J. Helgren**, Waukegan, Ill., V. St. A., *Desinfizierende Paste* zum Füllen von Höhlen nach der Zahnextraktion, bestehend aus 55—58% eines Sulfonamidpulvers, 25—35% Glycerin u. 5—7% Akaziengummi. (**A. P.** 2 448 180 vom 30/6. 1943, ausg. 31/8. 1948.) 823.4823

Georg Fischer, Heilkräuter und Arzneipflanzen. Benennung, Vorkommen, Heilwirkung und Anwendung der Heilpflanzen der europäischen, subtropischen, tropischen und überseeischen Flora. 2. Aufl. Berlin, Tübingen, Saulgau: Karl F. Haug. 1947. (308 S.) gr. 8°. DM 20,—.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Willenberg und **W. Fritz**, *Einfaches Verfahren und Meßgerät zur Untersuchung des Fließverhaltens sehr zäher Flüssigkeiten.* Es wird ein Viscosimeter beschrieben, mit dem man zähe Fll. (z. B. Schmierfette u. Öle bei tiefen Tempp.), sowie strukturviscose Schmierstoffe untersuchen kann. Das Gerät besteht im wesentlichen aus zwei Pumpen mit gewichtsbelasteten Kolben, deren Zylinder durch eine Capillare verbunden sind. Das ganze Gerät kann in einen Regelthermostaten, der z. B. mit fl. Luft gekühlt werden kann, hängen, wofür ein Gestell vorgesehen ist. Der Meßbereich beträgt im Extremfalle 10^1—10^6 P, die Fehlergrenze ist etwa die gleiche wie die der konventionellen Viscosimeter, das heißt ca. 1—2%. Es werden Angaben gemacht, wie das Gerät konstruktiv weiterentwickelt werden kann. (Angew. Chem., Ausg. B **20**. 134 bis 139. Mai/Juni 1948. Weida i. Thür., Amt für Maß u. Gewicht.) 147.5040

W. A. Pokrowski, *Ein neues Laboratoriumsrheometer.* An Stelle der üblichen U-förmigen Rheometer, die leicht zu Unzuträglichkeiten bei einem starken Wechsel der Gasgeschwindigkeit führen u. noch andere Nachteile besitzen, empfiehlt Vf. eine Neukonstruktion, bestehend aus einem 330 mm langen Glasrohr von 15 mm Durchmesser, in dessen Inneren sich ein 2. Rohr von 4 mm Durchmesser befindet, das eine Verengung von 1—1,5 mm besitzt. Die Gaszufuhr erfolgt durch eine Zuleitung am oberen Ende des Außenrohres, Gasaustritt am oberen Ende des Innenrohres. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 633—34. Mai 1948.) 146.5048

Je N. Gapon und **T. B. Gapon**, *Die chromatographische Analyse von Ionen.* Erschöpfende, zusammenfassende Darst. der Grundlagen u. der Anwendungsmöglichkeiten der chromatograph. Methoden an Hand der Literatur. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] **17**. 452—67. Juli/Aug. 1948. Moskau.) 146.5052

G. Dupont, **R. Dulou** und **M. Vilkas**, *Herstellung von Tonerde für die Chromatographie.* Techn. hydratisierte Tonerde (Prolabo) wird 1 Stde. im elektr. Ofen oder einem Gasmuffelofen bei 500° (Temp. der Tonerde!) calciniert. Eine Überschreitung der Temp. bis zu 800° bringt keine Nachteile mit sich; bei 800° beginnt die γ-Form sich in die α-Form umzuwandeln (vgl. Travers, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. [1947.] 207). Die erkaltete M. bringt man in einen großen Kolben u. fügt unter Umrühren konz. HCl zu, bis die M. von einer Flüssigkeitsschicht überlagert ist. Nach 2—3std. Stehenlassen unter gelegentlichem Umrühren fügt man eine große Menge W. hinzu, rührt um, läßt ungefähr 5 Min. absitzen, gießt die überstehende, feinen Staub enthaltende Fl. ab u. wiederholt das Waschen 5- oder 6mal mit jeweils einer großen Menge W., bis sich die überstehende Fl. in 2—3 Min. klärt. Die Beseitigung des feinen Staubes ist von Wichtigkeit, um Fehler im Chromatogramm zu verhüten. Die M. wird an der Luft getrocknet, mit W. neutral gewaschen u. in einen auf 105° erhitzten Trockenschrank gebracht. Wenn sie trocken zu werden beginnt, gibt man eine kleine Probe in ein Reagensglas, dessen Boden ausgezogen u. mit einem Baumwollstopfen verschlossen worden ist. Dann schüttet man eine Lsg. von 2 passenden Azofarbstoffen in Ligroin-Bzl. darauf u. beurteilt das Adsorptionsvermögen der Tonerde nach der Höhe der sich einstellenden gefärbten Zonen. Einzelheiten über diese Messungen, die nach festgelegten Bedingungen erfolgen müssen, sind von Brockmann angegeben (vgl. C. 1941. I. 2422). Die Trocknung der Tonerde wird fortgesetzt, wobei ihre Adsorptionsfähigkeit von Zeit zu Zeit in der angegebenen Weise geprüft wird, bis diese befriedigend ist. Die Tonerde wird in Flaschen mit Glasschliff aufbewahrt. — In Abänderung der üblichen Zurich-

tung des Adsorptionsrohres wird empfohlen, dessen unteres Ende zu verschließen, das Rohr zu $^2/_3$ mit dem anzuwendenden Lösungsm. zu füllen u. die trockene Tonerde durch einen aufgesetzten, spitz ausgezogenen Trichter einzufüllen, wobei das Rohr langsam gedreht wird. Das Absinken der Tonerde wird durch das Lösungsm. gebremst; sie lagert sich in gleichmäßiger Schicht ab, u. in $^1/_2$ Stde. ist das Adsorptionsrohr gebrauchsfertig. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 785—86. Juli/Aug. 1948.) 397.5052

J. O. Ely und **M. H. Ross**, *Eine Methode der ultravioletten Mikrophotographie.* Mikrophotograph. Aufnahmen von ungefärbten Zellen u. Gewebeschnitten mit UV-Licht von etwa 2600 Å gestatten bei verfeinerter Technik quantitative Bestimmungen von *Purin* u. *Nucleinsäuren* in den Zellgeweben. Für solche Unterss. wird die Konstruktion einer Quarzquecksilberlampe ausführlich beschrieben in Verb. mit einem einfachen Monochromator u. einem Mikroskop mit Quarzoptik (Zeiss Optical Co.) u. angeschlossener Leica-Kamera. (J. Franklin Inst. 246. 87—91. Juli 1948. Biochem. Res. Foundation.) 345.5063

Bernard Lyot, *Über ein integrierendes photoelektrisches Polarimeter mit Elektronenvervielfacherzellen.* Das vom Vf. früher (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 25) beschriebene photoelektr. Polarimeter wird mit Elektronenvervielfacherzellen ausgerüstet, deren opt. u. elektr. Daten angegeben werden. Die Empfindlichkeit des Gerätes wird berechnet. Bei einem Flux von 1 Mikrolumen wurden pro Sek. $0{,}623 \cdot 10^8$ Elektronen ausgelöst. Modulator, Röhrenverstärker u. mechan. Gleichrichter werden beschrieben; die eigentliche Messung des polarisierten Anteiles erfolgt nach einer Kompensationsmethode. Die Meßfehler werden rechner. erfaßt, desgleichen die Verluste. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 137—40. 12/1. 1948.) 194.5063

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

N. Schurmowskaja und **L. Kuprijanowa**, *Ein Verfahren zur Bestimmung des Wasserdampfes und des Sauerstoffs in Gasen, die keine Sauerstoffverbindungen enthalten.* Eine Gasmischung, die 0,02—0,2% O_2 oder 0,04—0,4% *Wasserdampf* enthielt, wurde bei 1000° durch ein Quarzrohr mit Birkenkohle geleitet. Es entstand nur CO (CO_2 mit 10^{-6}% war zu vernachlässigen), das in ein Rohr mit granuliertem J_2O_5 (bei 140° im elektr. vorgewärmten Xylolbad) eingeleitet wurde, in welchem äquivalente Mengen CO_2 u. $^1/_5J_2$ entstanden. Die Gasmischung wird mit 10%ig. KJ-Lsg. vom J befreit u. das durchstreichende CO_2 in eine $Ba(OH)_2$-Lsg. geleitet, deren veränderte Elektrolyt. Leitfähigkeit (nach Kohlrausch) gemessen wird. Blindverss. mit reinem trocknem O_2-freiem Gas ergaben eine nur geringfügige Leitfähigkeitsänderung der $Ba(OH)_2$-Lsg., von der Größe 0,007—0,01% O_2 (vgl. Bruhns, Braude u. Ziklis, Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 46. [1933.] 30; ferner Schütze, C. 1940. I. 1715 u. Zimmermann, C. 1940. I. 1715). (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 41—44. Jan./Febr. 1948. Staatl. wiss. Forsch.- u. Projekt-Inst. der Stickstoffindustrie.) 261.5110

E. A. Osstroumow und **B. N. Iwanow-Emin**, *Bestimmung des Pyritschwefels in Gegenwart von Sulfaten.* Verbesserung der *Pyrit-S-Best.* von Bartsch (Chemiker-Ztg. 43. [1919.] 33). Die Rk. wird unter Zusatz eines Stanniolbecherchens (0,2 g), das die Einwaage enthält, eingeleitet. Der Reaktionskolben soll ca. 160 ccm fassen u. langhalsig sein, damit keine Hg- u. HgS-Tröpfchen in den Rückflußkühler eindringen. Damit diese Tröpfchen sich nicht im Kolben absetzen, werden zur HBr (50 ccm, D. 1,49) 1—1,5 ccm A. zugesetzt. Lösl. Sulfate werden durch $BaBr_2$ in $BaSO_4$ verwandelt, man muß jedoch 5 ccm W. zu den 50 ccm HBr zwecks besserer Löslichkeit des $BaBr_2$ zufügen. Elementarer S muß vorher durch CS_2 entfernt werden, da er H_2S entwickelt. Im übrigen wird nach Bartsch verfahren. Sind lösl. Sulfide anwesend, so werden diese erst mit HBr (D. 1,48; 1: 2) zers., dann wird abfiltriert u. nochmals mit HBr der Pyrit-H_2S (l. c.) bestimmt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 314—22. Nov./Dez. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.) 261.5118

G. Pannetier, *Fehler bei der Phosphorsäurebestimmung infolge Anwendung des Verfahrens von Lorentz-Scheffer.* Nach dem Verf. von Lorentz-Scheffer (C. 1901. I. 644) wird H_3PO_4 durch einen Überschuß von Sulfatmolybdänreagens bei 90° als Ammoniumphosphormolybdat (I) gefällt. Lorentz wägt diesen Nd., Scheffer löst ihn in NaOH, deren Überschuß er zurücktitriert. Nur wenn Fällungstemp. u. -geschwindigkeit, Menge u. Art der Waschfl. genau eingehalten werden, erhält man durch Multiplikation der verbrauchten ccm 0,5nNaOH mit 1,2685 die angewandte Phosphatmenge; der sich stöchiometr. ergebende Faktor 1,3361 ergibt zu hohe Werte. Der Nd. von I enthält

stets Molybdänsäure; ihre Menge hängt von mehreren schwer bestimmbaren Arbeitsbedingungen ab. Sicher aber steigt ihre Menge mit der Temp., bei welcher der Nd. entstanden ist. (Chim. analytique 30. 15—16. Jan. 1948. Paris, Sorbonne.) 397.5146

N. Ja. Chlopin, N. A. Rafalowitsch und **G. P. Axenowa**, *Polarographische Bestimmung kleiner Arsenmengen.* Wegen der Kompliziertheit der polarograph. Welle beim *As* nutzen Vff. die auf den VAmp-Kurven auftretenden Maxima zur quantitativen Best. des As aus. Die Höhe des Maximums innerhalb der angelegten Spannung (—1,2 bis —1,5 V) ist der As-Konz. proportional. Das Auftreten dieses Maximums ist jedoch an 3 Bedingungen gebunden: Anwesenheit einer schwachen Säure, der Kationen des Co, Fe oder Ni, u. eines indifferenten Elektrolyten (Na, K, NH_4, Mg als Sulfat, Chlorid oder Salz einer schwachen Säure). Ameisen-, Essig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Milch-, Wein-, Citronen-, Benzoe-, Salicyl-, Monochloressig- u. Orthophosphorsäure ergeben ein Maximum, nur Anthranil- u. Borsäure zeigten kein Maximum. Von den Kationen der Fe-Gruppe gab Co die höchsten Maxima, die Kalibrierkurven mit Mohrschem Salz sind jedoch bequemer für die Messung. Der indifferente Elektrolyt (0,01—0,8 Mol/l) bewirkt ein Lostrennen der As- von der H-Welle. Die Tropfzeit (u. Capillarenwahl) ist am besten im Intervall 2—2,5 Sekunden. Die Vorbehandlung der Proben erfolgt am besten nach Schulek-von Willez (1929), die Abscheidung als bas. As^V–Fe-Salz (Lendel-Hofman-Bright, Schwarzmetallanalyse 1934) u. Dest. im App. von Fellenberg (1930). Prakt. haben sich bei 0,01—0,05 mMol As_2O_3/l folgende Kombinationen bewährt: 1. 0,5 Mol/l NaCl, 15 mMol Essigsäure + 0,15 mMol Mohrsches Salz; 2. 0,4 Mol/l Na_2SO_4 + 0,35 Mol NaCl + 15 mMol Essigsäure + 0,15 mMol Mohrsches Salz; 3. 0,4 Mol/l $MgSO_4$ + 0,35 Mol $MgCl_2$ + 15 mMol Essigsäure + 0,15 mMol Mohrs hes Salz. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 16—20. Jan./Febr. 1948. Molotow, Pharmazeut. Inst. u. Sanitär-hygien. Gebietslabor.) 261.5147

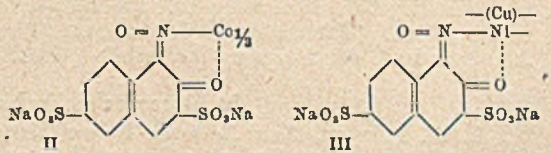
M. A. Portnow und **A. A. Koslowa**, *Systematische Analyse der Kationen nach dem polarographischen Verfahren.* I. Mitt. *Zur Bestimmung der Untergruppen Kupfer und Eisen.* Galvanometerempfindlichkeit $1 \cdot 10^{-9}$ Amp/mm/m, T = 6,5 Sek., R = 468 u. 1900 Ω, Tropfenperiode 2—3 Sek., polarograph. Prüfung der Reinheit der Reagenzien bei $^1/_5$—$^1/_2$ Empfindlichkeit, Best. des Reduktionspotentials nach üblichem potentiometr. Verf. mit 15—20 mV Genauigkeit. Der Austausch der Capillare wurde nach $m^{2/3}t^{1/6}$ korrigiert. Die auf E_k u. h (vgl. Heyrowski) einwirkenden Faktoren wurden untersucht u. zwar bei *Cu, Bi, Pb, Cd, Fe, Al* u. *Cr.* — Allgemeine Ergebnisse: $E_{1/2}$ ist bis zur Konz. 10^{-2} n von der Konz. des betreffenden Ions unabhängig. Der Grundelektrolyt u. seine Konz. wirken auf $E_{1/2}$ ein, können es sogar um hunderte mV verschieben; auch h zeigt, davon abhängig, verschied. Werte bei äquivalenten Konzz. (Al, Cd, Pb, Bi). (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 345—52. Nov./Dez. 1947. Staatl. Inst. für angewandte Chem.) 261.5160

W. I. Kusnetzow, *Eine (Rhodanid-)Farbreaktion auf Zink mit Methylviolett.* 1. In Abwesenheit von Fe u. Edelmetallen werden zu 2 ccm neutraler oder schwachsaurer Prüflsg. je 1 Tropfen HCl (D. 1,12) u. 0,06%ig. wss. Lsg. von Methylviolett (I), sodann 5 Tropfen gesätt. Weinsäure (II)-Lsg. zugesetzt (falls Nichtedelmetalle anwesend); zur klaren bläulichgrünen Fl. werden nun 2 Tropfen 20%ig. KCNS oder NH_4CNS (III) zugesetzt: in Abwesenheit von Zn wird die Lsg. etwas gelber, bei geringen Zn-Mengen blau, bei mehr Zn violett gefärbt. Empfindlichkeit: 1: 10 Mill. (reine Zn-Lsg.), 2. In Ggw. von Fe, Cu u. Edelmetallen werden je 1 Tropfen HCl u. III zugegeben, dann ein Blättchen Pb, u. man erwärmt 2—3 Min. bis zur Entfärbung u. setzt 1 Tropfen HCl (D. 1,12), 5 Tropfen II, 1 Tropfen I u. 1 Tropfen III zu. Empfindlichkeit: 1 Teil Zn in mehr als 10 000 Teilen Fe, Cu, Cd, Pb, Mo, Ni. Bei Abwesenheit von Cu kann Fe mit Hydrazin oder Hydroxylamin (statt mit Pb) red. werden. — Eine Farbrk. in saurer Lsg. geben Au, Ir, Mo, W u. Heteropolysäuren mit I schon ohne III, mit III ferner noch: Cd, Hg, Cu, Ag, Sn^{IV}, Fe^{III}, Co, Rh, Pd, Pt. Die unedlen Metalle werden durch II-Zusatz unschädlich gemacht, die edlen bei der Red. des Fe elementar ausgeschieden. Die Prüflsg. soll nicht über 0,1—0,5% Schwermetallsalze, 3—5% Alkalisalze enthalten. Wichtig ist das Verhältnis der Konzz. 0,06% I u. 20% III (vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 41. [1943.] 113 u. Porow, Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. [1947.] 618). (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 373—76. Nov./Dez. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.) 261.5225

I. W. Tananajew und **M. I. Lewina**, *Physikochemische Analyse von Systemen, die in der analytischen Chemie Bedeutung besitzen.* XIII. Mitt. *Das System $CoSO_4$–$K_4Fe(CN)_6$–H_2O.* (XII. vgl. Известия Академии Наук СССР. Отделение

Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 391; vgl. auch Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 1. [1946,] 224.) Die Titer einer $CoSO_4$-Lsg. u. einer $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. wurden bestimmt. Es wurden 23,84 ccm $CoSO_4$ (= 0,1320 g Co) in einem Meßkolben mit ca. 150 ccm W. verd. u. tropfenweise mit wechselnden Mengen 0,08320 mol. $K_4Fe(CN)_6$ versetzt, endlich 8 Stdn. mechan. bei 25 ± 0,1° gerührt. Nach dem Absitzen wurde abfiltriert u. im Filtrat das Co elektrolyt. oder colorimetr. bestimmt. — Ferner wurden 4 Versuchsreihen durchgeführt, deren jede eine bestimmte Konz. der Summe $CoSO_4 + K_4Fe(CN)_6$ besaß, die 4 Serien jedoch verschied. Summen $CoSO_4 + K_4Fe(CN)_6$ aufwiesen, wobei jede Mischung auf ihre Lichtdurchlässigkeit in Dawydows photoelektr. Colorimeter geprüft wurde. Die Versuchstechnik siehe Tananajew (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 1945. 246 u. Mitt. des Platin-Sektors 1948. Heft 21). Außerdem wurde das Co phototurbidimetr. bestimmt: 0,0012—0,012 g Co (in 50 ccm) wurden mit 0,01 mol. $K_4Fe(CN)_6$ titriert; diese Titration war nur möglich, da die Extinktionsverss. bei 0,6 $Fe(CN)_6/(CN)^{\cdot\cdot}$ ein Maximum ergeben hatten, das der Bldg. der Verb. $5Co_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$ entspricht. Die erstgenannten Löslichkeits-(Fällungs-)versuche hatten diese Verb. gleichfalls ergeben, außerdem die Existenz der Verb. $4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$ nachgewiesen, welch letztgenannte noch durch Koagulationsverss. aufgezeigt werden konnte. Beim Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ zu 0,1320 g Co koagulierte der Nd. wieder bei der doppelten theoret. Menge $K_4Fe(CN)_6$ die dann konstant blieb. Diese Verb. $4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$ kann zur Best. großer Co-Mengen analyt. empfohlen werden, bei geringen Co-Mengen ist dazu die Verb. $5Co_2Fe(CN)_6 \cdot K_6Fe(CN)_6$ geeignet. Die Individualität beider Doppelsalze konnte röntgenograph. nachgewiesen werden. Eine potentiometr. Co-Titration mit $K_4Fe(CN)_6$ gelang nicht. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 31—40. Jan./Febr. 1948. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für analyt. Chem.) 261.5231

D. P. Maljuga, *Der Mechanismus der chemischen Reaktionen bei der colorimetrischen Bestimmung des Kobalts mit Nitroso-R-Salz.* Bei der colorimetr. Titration von *Ni*, *Co* u. *Cu* mit *Nitroso-R-Salz* (I) in Ggw. von Na-Acetat binden Co 3 Moll., Ni u. Cu nur 1 Mol. I. Na-Acetat übt Pufferwrkg. aus (beim Cu- u. Fe-Salz nur bei gewöhnlicher Temp.); beim Erhitzen fallen Co-Komplex (II) u. Ni- u. Cu-Komplex (III) aus. II u. III sind auch beim Kochen stabil, III scheidet sich bei Sodazusatz aus. Fe, Ni u. Cu stören bei der Co-Best. mit I, ihre Komplexe werden durch HNO_3 (1: 1) zerstört, während II stabil bleibt. II entsteht schon bei p_H 0,1—0,2 bei einer Co-Konz. von 0,1 mg (volle Farbenentw. in neutraler oder schwach alkal. Lsg. bei kurzem [<1 Min.] Kochen). Zur Entfernung der störenden Fe–Ni–Cu-Komplexe wird mit überschüssigem Na-Acetat gekocht, Fe, Ni u. Cu fallen aus, Co bildet dabei $(Ac)_3[Co_3Ac_6]$ (vgl. Schall u. Thiem-Widmarkter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35. [1929.] 337); Zusatz von I u. HNO_3 (1: 1) (3 Äquivalente auf 2 Äquivalente Acetat). Bei geringem Co-Geh. (<10^{-4}%) wird die Prüflsg. nach Zusatz von I u. Na-Acetat geteilt, zur 1. Hälfte 1 ccm Standard-Co-Lsg. + 1 ccm I zugesetzt, beide Lsgg. mit einigen Tropfen HNO_3 gekocht. Dann werden Standard-Co-Lsg., Prüflsg. mit u. ohne Zusatz colorimetriert, Berechnung des Co-Geh. nach gegebener Formel. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 323—27. Nov./Dez. 1947. Wernadski-Labor. für geochem. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.5231



I. P. Alimarin, *Fällung von Niob und Tantal in Gegenwart von Oxysäuren durch Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Phenolen.* Das Fällungsreagens wird jedesmal frisch hergestellt durch Mischen gleicher Voll. *Pyrogallol* u. *Urotropin* u. Lösen des kryst. Nd. in HCl. Die schwachsaure Lsg. der Pentoxyde des *Nb* u. *Ta* in Oxalsäure wird mit 10 ccm Reagens u. 2,5 ccm HCl (D. 1,12) versetzt, auf 60—70° erwärmt, mit NH_3 bis auf schwach alkal. Rk. (Lackmus) u. tropfenweise mit HCl bis zur schwach sauren Rk. versetzt, einige Min. gut umgerührt, der grell gefärbte Nd. (Ta gelb, Nb orangerot) abfiltriert u. bei 900—1000° geglüht. Die Trennung des Nb u. Ta kann vor der Fällung durch Na-Hyposulfit erfolgen; die Ergebnisse sind gut, auch zum qualitativen Nachw. ist die Rk. brauchbar; die Oxysäuren stören die Fällung nicht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 547—48. Mai 1947. All unions wiss. Forschungs-Inst. für Mineralrohstoffe.) 261.5267

D. P. Sossimowitsch, W. A. Zimmergakl und R. Ss. Chaimowitsch, *Polarographische Bestimmung des Zinks im Cadmium, ausgehend von einer selektiven Auflösung der Legierungen.* 1 g *Cd*-Legierung, 0,5 ccm gereinigtes Hg, 5 ccm 10nKOH u. ~0,1 g HgCl werden in ein weites Reagensglas gegeben. HgCl wird rasch schwarz (Hg_2O). Das Reagensglas wird in ein kochendes Wasserbad eingesetzt u. nach gutem Durchwärmen (Auflösen des Cd im Hg) mit Elektrorührer (1500 Umdrehungen/Min.) 1 Stde. gerührt. Bei genügend HgCl zum Lösen des Zn wird der Nd. weiß [$Cd(OH)_2$]. Dann wird gewaschen, filtriert, 0,5 g NH_4Cl zugefügt, auf 50 ccm aufgefüllt u. polarographiert, wobei die Alkalikonz. 1 n nicht übersteigen soll. Der störende O_2 wird durch Na_2SO_3-Zusatz oder H_2-Durchleiten (20 Min.) entfernt; durch Evakuierung erhielten Vff. die besten Ergebnisse. Für Gleichmäßigkeit der Galvanometerablesungen sorgt ein Relais. — Die polarographierte Lsg. enthält tatsächlich alles Zn, eine 2. Extraktion des Amalgams mit 10nKOH ergibt nur eine geringe Welle, entsprechend 0,1 mg Zn, was der Blindwelle gleich ist; auch der Nd. des $Cd(OH)_2$ enthält nicht mehr Zn absorbiert, falls nicht mehr als 0,1 g HgCl angewandt wurde. Die geringste bestimmbare Menge beträgt 0,1 mg Zn bei 5 g Einwaage = 0,002%; Analysendauer 1,5—2 Stunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 149—53. Febr. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der Ukrain. SSR.) 261.5285

S. Ss. Muchina, *Polarographische Bestimmung des Kupfers in leichten Legierungen.* Nach der Arbeitsvorschrift des „WIAM" für polarograph. Bestimmungen wird die Einwaage (0,1 g u. mehr) des Leichtmetalls in 5—20 ccm HCl (1: 1) gelöst, auf 5 Tropfen HNO_3 (D. 1,4) trocken eingedampft, mit 2 ccm HCl (1: 1) befeuchtet, 20 ccm W. zugesetzt, bis zur Auflösung erwärmt, im Meßkolben mit NH_3 alkal. gemacht, zur Marke (100 bis 250) aufgefüllt, gemischt u. ein aliquoter Teil mit 10 Tropfen 1%ig. Tischlerleimlsg. versetzt u. polarographiert. Auch Verss. mit 12,5% NH_3 als Grundelektrolyt, 10 Tropfen Leimlsg. u. 3 ccm 25%ig. Na_2SO_3-Lsg. wurden gemacht. Beide Vorschriften führten zu befriedigenden Ergebnissen. 100 Bestimmungen in 8 Stdn. sind möglich. Vf. prüfte auch die Verff. von Kolthof (C. **1947**. 1308) u. Read u. Hammings (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. [1945.] 125). Die beiden Verff. werden als genau befunden, bes. geeignet bei geringen Cu-Mengen (0,05 bis 0,10%), wobei H_2 oder N_2 durchgeblasen werden müssen u. die bas. Grundlsg. auf fremde Elemente (Reststrom) zu prüfen ist. — Bei Mg-Legierungen werden 0,5—1 g in HCl (1: 1) unter Zusatz von HNO_3 (1: 1) gelöst, Al durch 5—10 ccm 25%ig. Citronensäure u. 4—8 g NH_4Cl-Lsg. zugefügt, mit ca. 50 ccm 10 oder 20%ig. NH_3 zur Marke aufgefüllt u. nach Leimzusatz polarographiert. Die Einwaage (0,5—2 g) kann auch in 20 ccm HNO_3 (1: 1) gelöst u. nach Leimzusatz u. Entfernung des O_2 polarographiert werden. Ergebnisse befriedigend. Bei NH_3-Grundlsg. ist Citrat- oder Tartratzusatz zu empfehlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 153—56. Febr. 1948. Allunions-Inst. der Flugzeug-Werkstoffe [WIAM].) 261.5285

b) Organische Verbindungen.

A. W. Pylajew, *Zum Nachweis kleiner Mengen von Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe.* Zum empfindlichen Nachw. kleiner Mengen *Trichloräthylen* (I) in einem Gasgemisch wurde das Gemisch von I + Luft durch Aktivkohle geleitet, dann durch ein Quarzrohr (mit Asbesthülle), das ständig auf 800—900° erhitzt wurde, u. endlich in ein breites Reagensglas mit 15 ccm 0,1%ig. $AgNO_3$-Lsg. + etwas HNO_3. Durch eine seitliche Öffnung in der Umhüllung des Reagensglases fiel ein starker Lichtkegel in das Glas. Beim ersten Auftreten von I erfolgte durch therm. Zers. eine Cl-Ausscheidung, die durch den Tyndall-Kegel 8—12 Min. früher angezeigt wurde, als eine Trübung in einem parallel geschalteten Petri-Rohr bei Tageslicht auftrat. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] **3**. 63—65. Jan./Febr. 1948. Moskau, Allunions Wiss.-Forsch. Inst. für Arbeitsschutz.) 261.5381

D. P. Ssenderichina, *Die Bestimmung von Acrolein in der Luft.* Die vom Vf. angegebene *Acrolein*best. beruht auf der Rk. von Aldehyden mit Fuchsinschwefelsäure (Schiffsches Reagens), welche eine colorimetr. Best. ermöglicht. Zur quantitativen Best. wurde eine colorimetr. Reihe in Reagensgläsern mit Acroleingehh. von 0,005 bis 0,1 mg in 5 ccm dest. W. hergestellt. Die Menge des angegebenen Schiffschen Reagens betrug in allen Fällen 0,5 ccm. Die Colorimetrierung ist nach 20—25 Min. nach Eintritt der Rk. durchzuführen. Für die Standardlsgg. kann statt Acrolein Formaldehyd genommen werden. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 3. 17—19. 1947. Zentrales wiss. Erissman-Untersuchungsinst.) 199.5423

A. P. Kreschkow und Ss. Ss. Wilborg, *Neue Reaktionen auf Rhodanide.* Es werden 2 neue *Rhodan*-Rkk. mitgeteilt: 1. 1 ccm Prüflsg. wird mit 1 ccm gesätt. $KClO_3$-Lsg.

zur Trockne eingedampft u. 5—10 Min. bei 110—140° erhitzt. Das Reaktionsprod. ist orange-, grell- bis hellgelb gefärbt, wobei 4 Säuren entstehen: *Canarin-*, $C_4H_4ON_8S_7$, *Isoperthiocyan-*, $C_2H_2N_2S$, *Hydroperthiocyan-*, $C_3H_3ON_3S_2$, u. *Pseudothiocyansäure*, $C_3HN_3S_3$. Empfindlichkeit: 0,4 mg CNS/ccm (1 : 2500), als Tüpfelrk. auf Filtrierpapier: 0,1 mg CNS/ccm (1 : 10 000). — 2. Mo-Komplex-Rk.: 1 ccm Prüflsg. + 1 ccm gesätt. Ammonmolybdatlsg. in HNO_3 (1 : 5) werden mit 2—5 Tropfen Reduktionsmittel ($SnCl_2$ oder $1nNa_2S_2O_3$) u. 1—2 ccm Ae. versetzt u. geschüttelt: orangegelbe Färbung des Ae. zeigt CNS′ an. Auch in Amylalkohol ist die Verb. löslich. Empfindlichkeit 1 mg CNS/ccm (1 : 1250) ohne Reduktionsmittelzusatz, bei Zusatz: 0,3 mg CNS/ccm (1 : 3500). Als Tüpfelrk. ist diese zweite Rk. bedeutend weniger empfindlich. Große Mengen reduzierender Stoffe, die MoO_4'' in Mo-Blau überführen, mit ihnen Ndd. ($K_4Fe[CN]_6$) oder stabile Komplexe bilden (z. B. Oxalate), stören die Rk., dagegen stören Jodide u. Acetate nicht, die die Fe–CNS-Rk. behindern. Vorzüge der beiden Rkk.: genügende Empfindlichkeit, einfache Ausführung. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 11—15. Jan./Febr. 1948. Moskau, Chem.-technolog. Mendelejew-Inst.) 261.5472

O. M. Anscheless und T. N. Burakowa, Die mikrochemische Analyse auf krystalloptischer Grundlage. L. Ausg. der Leningrader Univ. 1948. (134 S.) 12 Rbl. [in russ. Sprache].

John F. Flagg, Organic Reagents used in Gravimetric and Volumetric Analysis. London: Interscience Pub., Inc. 1948. (XIV+300 S.) 36 s.

J. C. Giblin, Qualitative and Volumetric Analysis. London: Longmans, Green and Co., Ltd. 1948. (XIII+176 S.) 6 s.

C. J. Van Nieuwenburg and J. Gillis, Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. London: Cleaver-Hume Press, Ltd. 1948. (XXII+379 S.) 39 s. 6 d.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

George Smillie, London, England, *Dosierung von Flüssigkeitszusätzen zu strömenden Flüssigkeiten.* Zur Regelung des Zusatzes von Fll. zu strömenden Fll., deren Geschwindigkeit u. Menge wechselt, wird ein Teil des Hauptstroms abgezweigt u. dazu verwendet, durch seinen Druck das Zuflußventil der zuzusetzenden Fll. zu regeln, so daß die Menge des Zusatzes stets genau der Menge der durchlaufenden Fl. proportional ist. Beschreibung der App., 1 Abbildung. (**A. P. 2 445 540** vom 14/6. 1945, ausg. 20/7. 1948.) 805.5827

Howell C. Cooper, Sewickley, Pa., V. St. A., *Abziehen von verflüssigtem Gas aus geschlossenen Behältern* unter Verwendung eines Dampfstromes dieser Fl. als Transportmittel. Nach Trennung des Dampfes von der Fl. wird dieser in den Abfüllbehälter zurückgeleitet. — Zeichnung. (**A. P. 2 440 738** vom 18/8. 1945, ausg. 4/5. 1948.) 808.5849

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Charles N. Kimberlin jr.** und **Jerry A. Pierce**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Herstellung von kugelig geformten Gelkörpern* von 0,25—5 mm Durchmesser, bes. von SiO_2- u. Al_2O_3-Gel, für die *Adsorption* von Dämpfen u. für *katalyt. Zwecke.* Das Sol wird durch Eintropfen einer gelbildenden Lsg., z. B. von Wasserglas, in eine mit W. nicht mischbare Fl., z. B. in ein Öl, eingetropft, welche sich in einer hohen Kolonne befindet. Zur Regelung der Abscheidung des kugelförmigen Körpers aus der Fällfl. wird die D. sowohl der gelbildenden Lsg. als auch des fl. Mediums kontrolliert. Wenn z. B. das Öl eine D. von 1,20 besitzt, so werden die D. des Öles bei 1,15—1,18 u. die D. der wss. Lsg. bei 1,19 gehalten. Zur Regelung der D. der wss. Trägerfl. wird ein Salz in W. gelöst, z. B. NaCl oder Na_2SO_4, oder eine Säure, z. B. H_2SO_4 oder H_3PO_4, oder eine organ. Substanz, z. B. Zucker, zugesetzt. Die D. des Öles wird z. B. durch Zusatz einer spezif. schweren Fl., z. B. Tetrabromacetylen oder Dibromäthan, geregelt. Als Öle sind z. B. geeignet Kerosin, schwere Naphtha, leichtes Gasöl, Schmieröl, Steinkohlenteeröle, z. B. Xylol, denen gegebenenfalls Bromäthan oder Acetylentetrabromid zugesetzt wird. — Zeichnung. (**A. P. 2 448 439** vom 11/3. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 808.5895

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Karl J. Nelson**, Cranford, N. J., V. St. A., *Verfahren zum ununterbrochenen Trocknen von mikrosphärischen anorganischen Oxydgelen* durch Mischen des feuchten Gels mit 5—30% eines trocknen mikrosphärischen Gels, worauf die Agglomerate voneinander getrennt werden. Das Verf. ist bes. anwendbar auf Tonerde- oder SiO_2-Gel-Katalysatoren in Form von feinen Kügelchen. Als Trockenmittel dienen z. B. Verbrennungsgase von 500—1000° F (260—538° C), welche im Gegenstrom mit den Geltellchen geführt werden. — Zeichnung. (**A. P. 2 438 450** vom 17/2. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 808.5895

III. Elektrotechnik.

G. A. Ssissojan, *Wissenschaftlich-technische Probleme der industriellen Elektrothermie.* Überblick über Fragen der Elektrothermie, elektrotechn., technolog. u. wirtschaftliche Probleme. (Электричество [Elektrizität] **1948.** Nr. 3. 3—7. März. Grusin. polytechn. Kirow-Inst.) 185.5951

B. M. Gochberg, *„Elegas" — ein gasförmiger elektrischer Isolator.* Übersicht über die Eigg. der als Isolatoren in der Hochspannungstechnik geeigneten Gase mit hoher Durchschlagsfestigkeit, bes. des Isolators „Elegas" (SF_6). Vf. gibt Anwendungsbeispiele u. beschreibt in der Praxis erprobte, mit komprimiertem Gas gefüllte Kondensatoren; derartige Kondensatoren werden mit solchen mit N-Füllung verglichen. (Электричество [Elektrizität] **1947.** Nr. 3. 15—19. März. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 270.5976

M. M. Michailow und **T. N. Djatschenko,** *Feuchtigkeitsaufnahme schwachpolarer, organischer, elektrisch isolierender Materialien.* Übersicht über Mechanismus u. Gesetzmäßigkeiten der Durchdringung der genannten Materialien mit Feuchtigkeit. (Электричество [Elektrizität] **1947.** Nr. 8. 24—30. Aug. Leningrad, Polytechn. Kalinin-Inst.) 270.5976

General Electric Co., übert. von: **Harry F. Miller** und **Ralph G. Flowers,** Pittsfield, V. St. A., *Polymerisation und Mischpolymerisation von Acenaphthylen* (I), allein vorzugsweise mit BF_3 nach dem Tieftemp.-Verf., zusammen mit anderen polymerisierbaren Verbb. (*Vinylester, -äther, -halogenid, -carbazol, -phthalamid, Acrylsäure, Acryl-, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Isopren, Butadien, Isobutylen, Vinylacetylen, Propenylmethylketon, p-Methoxypropenylbenzol, Propenylbenzol, o-Oxystyrol, Divinylbenzol, Isoeugenol, Inden,* dessen Derivv.) mit Peroxyden als Katalysator. — Durch eine I-Lsg. in Ae. mit 8,9 Gew.-Teilen I leitet man bei —50° langsam BF_3. Danach bildet sich nach einigem Stehen bei 25° ein Nd., lösl. in Bzl., unlösl. in Methanol. Verwendung als elektr. Isoliermaterial. (**A. P. 2 445 181** vom 26/9. 1944, ausg. 13/7. 1948.) 811.5977

General Electric Co., Corp. of New York, übert. von: **Gordon R. Fonta,** Schenectady, N. Y., V. St. A., *Kathodenstrahlenleuchtschirm.* Die Leuchtdauer von Fluorescenzschirmen in Kathodenröhren kann verlängert werden, wenn sie aus einer Schicht ZnS, das durch Ag aktiviert ist, u. einer Schicht aus Zn/CdS bestehen, das durch Cu aktiviert ist. Beide Schichten können durch einen dünnen K-Silicat-Film getrennt werden, der für Elektronen undurchlässig ist. (**A. P. 2 435 436** vom 18/12. 1943, ausg. 3/2. 1948.) 805.5989

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: **Wayne E. Blackburn,** Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Selengleichrichter.* Um den Sperrwiderstand ohne gleichzeitige Vergrößerung des Durchlaßwiderstandes zu erhöhen, wird das durch Eintauchen einer sandstrahlbeblasenen u. mit Ni plattierten Fe-Elektrode in geschmolzenem Se hergestellte Gleichrichterelement nach einem Glühprozeß (vor oder nach dem Aufsprühen einer Cd-Gegenelektrode mindestens 6 Stdn. lang Erhitzen auf Tempp. zwischen 170 u. 185°) einer elektr. Formierung mittels in der Sperrichtung hindurchgeleiteten Gleichstromes unterworfen. Um dabei ein Schmelzen der Gegenelektrode zu vermeiden, wird die angelegte Gleichspannung zunächst niedriger als die höchste beim Gleichrichterbetrieb auszuhaltende Wechselspannung in der Sperrichtung (z. B. auf 12 V) gehalten u. das Gleichrichterelement so weit gekühlt, daß es ca. 155° annimmt, das ist jene Temp., bei der der Temp.-Koeff. des Sperrwiderstandes von negativen zu positiven Werten übergeht. Mit dem Ansteigen des Sperrwiderstandes wird dann langsam die Formierspannung bis über den Betriebssperrspannungswert (z. B. auf 35 V) gesteigert. (**A. P. 2 437 995** vom 10/11. 1943, ausg. 16/3. 1948.) 806.5991

V. Anorganische Industrie.

A. Godel, *Die Herstellung von Aktivkohle im „fließenden Bett".* Vf. beschreibt die Grundzüge der Herst. von *Aktivkohle* u. die Anwendung des Verf. der Rk. im „fließenden Bett", d. h. durch Suspension der zu aktivierenden Substanz in Staubform im Strom des aktivierenden Gases, auf diesen Prozeß. An Hand von Abb. werden App. für Laboratoriums- u. für techn. Maßstab sowie ihre Arbeitsweise beschrieben. (Chim. et Ind. 59. 437—39. Mai 1948.) 212.6108

Gabriel Valensi, *Untersuchungen über Schwefelkalkbrühen.* Vf. untersuchte *Schwefelkalkbrühen,* die durch Verkochen von gelöschtem Kalk u. Schwefel in W. entstehen, auf ihre Zusammensetzung. Es werden Methoden angegeben, nach denen die Gehh. an

Gesamt-S, Monosulfid-S, Polysulfid-S, Thiosulfat-S, Sulfhydrat-S u. Gesamt-Ca bestimmt werden. Des weiteren werden Unterss. angestellt über die D. der Brühen in Abhängigkeit vom Geh. an Gesamt-S, über das Gleichgewicht zwischen S u. $CaSO_3$ einerseits u. CaS_2O_3 andererseits, über das Löslichkeitsprod. der Ionen des *Calciumthiosulfats* sowie über den p_H-Wert u. das Redoxpotential der Brühen in Abhängigkeit vom Verhältnis S/S + CaO. Die Ergebnisse werden in Diagrammen dargestellt u. besprochen. Durch fraktionierte Krystallisation gelang es Vf., ein nichtbas. kryst. Polysulfid herzustellen, das in kaltem W. lösl., aber an der Luft leicht zersetzlich ist. Die Analyse dieser Substanz ergab $CaS_{4,46} \cdot 8.85H_2O$. Vf. spricht sie als Doppelsalz $CaS_4 \cdot CaS_5 18 \cdot H_2O$ an. Als Mutterlauge bei der Krystallisation dieses Körpers verblieb eine Lsg. mit 465 g/l Gesamt-S, 362 g/l Polysulfid-S u. 88 g/l Monosulfid-S, also im wesentlichen eine Lsg. von CaS_5 in Wasser. (Chim. et Ind. 59. 440—45. Mai 1948.) 212.6130

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, übert. von: **Allen Latham jr.**, Jamaica Plain, Mass., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von flüssigem Sauerstoff aus Luft* durch Abkühlen unter Druck u. durch Expansion u. Wärmeaustausch, wobei der Sauerstoff in fl. Form mit 98,5% Reinheit abgeschieden wird. — Dazu 4 Blatt Zeichnungen. (**A. P. 2 448 491** vom 6/11. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 808.6083

* **Marvin I. Udy**, *Verbesserungen bei der Schwefelgewinnung.* Die Rk. gemäß der Gleichung $2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$ verläuft besser, wenn die Gase mit einer Alkalimetallsulfid enthaltenden wss. Lsg. in Berührung gebracht werden. Die Konz. der Lsg. kann 1—20%ig. (vorteilhaft aber 5—10%ig.) sein. Das eine Gas kann konz. oder prakt. rein, das andere in verd. Form verwendet werden. Die Rk., bei der ein Zwischenprod. mit dem Metallsulfit entsteht, kann bei jeder Temp. unterhalb der Zersetzungstemp. des Sulfits durchgeführt werden. Wärmezufuhr von außen ist bei dem Verf. nicht erforderlich. (**E. P. 599 073**, ausg. 4/3. 1948.) 813.6087

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del, übert. von: **Worthington T. Grace**, Upper Darby, Pa., und **Joseph C. Muller jr.**, Little Falls, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Schwefeldioxyd durch Verbrennung von Schwefel.* Der S wird in einem geschlossenen Raum mit geneigtem Boden erhitzt, so daß er zum größten Teile verdampft, die an der unteren Öffnung austretenden Dämpfe werden abgeleitet u. zu SO_2 verbrannt. Der herabtropfende fl. S wird aufgefangen u. wieder in die Verdampfungskammer eingeleitet. — Beschreibung der App., 7 Abbildungen. (**A. P. 2 445 112** vom 28/12. 1940, ausg. 13/7. 1948.) 805.6087

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del, übert. von: **Ralph K. Iler**, East Cleveland, O., V. St. A., *Gewinnung von Chlor aus Chlornatrium.* NaCl wird mit SO_3 auf 450° erhitzt, wobei die Rk. nach der Gleichung $2NaCl + 2SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2$ verläuft. In dem entstehenden Gasgemisch wird SO_2 durch O_2 u. einen Katalysator zu SO_3 oxydiert u. das letztere an eine Verb. addiert, von der es leicht wieder abgespalten werden kann, z. B. an NaCl oder H_2SO_4. Die prim. Rk. kann auch in 2 Stufen ausgeführt werden, indem man zuerst nur auf 100—150° erhitzt, so daß Na-Chlorsulfonat entsteht, u. dieses durch stärkere Erwärmung zersetzt. Das für die prim. Rk. benötigte SO_3 muß möglichst rein sein u. wird daher am besten durch Erhitzen von Oleum gewonnen. Der zur Oxydation benötigte O_2 soll genau in der berechneten Menge zugesetzt werden. Die Absorption von SO_3 läßt man bei 50—100° an NaCl erfolgen u. verwendet das entstehende Na-Chlorsulfonat in der prim. (zweistufigen) Rk. oder an konz. H_2SO_4 zur Bldg. von Oleum bei 20—100°, aus dem man es zur Umsetzung mit NaCl bei der prim. Rk. durch Erwärmen wieder abspaltet. Als Oxydationskatalysator verwendet man vorzugsweise Vanadiumverbindungen. (**A. P. 2 445 117** vom 23/12. 1939, ausg. 13/7. 1948.) 805.6095

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Roydon N. Aston**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Chlordioxyd aus Chloriten.* Anhydride von organ. Säuren sind in bezug auf die Entw. von ClO_2 aus Chloriten wirksamer als äquivalente Mengen der freien Säuren selbst. Soweit sie in W. etwas lösl. sind, können es Anhydride der verschiedensten Säuren sein, auch solche von Substitutionsprodd. davon. Die Substituenten dürfen jedoch nicht leicht oxydierbar sein, wie NH_2- u. COH-Gruppen, sondern sie müssen schwer angreifbar sein, wie Halogen-, Nitro- u. Alkoxygruppen. Von aromat. *Anhydriden* sind solche von mehrwertigen Säuren u. von diesen wieder solche *von* gesätt. Säuren, wie *Bernstein-, Chlorbernstein-* u. *Glutarsäure*, am geeignetsten. Wegen ihres niedrigeren Preises werden meist jedoch die Anhydride von einbas., gesätt., aliphat. Carbonsäuren verwendet, z. B. *Essig-, Propion-, Butter-* u. *Stearinsäureanhydrid*, auch gemischte Anhydride. Die Rk. wird in wss.

Lsg. mit Alkali- oder Erdalkalichloriten ausgeführt; das mol. Mengenverhältnis von Anhydrid zu Chlorit soll darin etwa 1: 1 betragen, die Reaktionstemp. 20—80°; bei hohen Konzz. der Komponenten leitet man außerdem ein inertes Gas zur Verdünnung von ClO_2 ein. Zu 500 ccm einer Lsg., die 0,05 Mol $NaClO_2$ enthält, werden nach Einstellung des pH-Wertes auf 9 bei n. Temp. 0,05 Mol Propionsäureanhydrid zugesetzt. Nach 30 Min. haben sich 60,2 mg ClO_2 entwickelt. (**A. P. 2 436 134** vom 12/3. 1945, ausg. 17/2. 1948.) 805.6095

* **Mathieson Alkali Works Inc.**, übert. von: **Willis S. Hutchinson**, *Chlordioxyd* erhält man durch Einw. von NO_2 auf Chlorite. Ein 1—2% NO_2 enthaltendes NO_2–Luft-Gemisch aus einem Alsop-App. schickt man bei 20—50° durch eine Schicht von festem $NaClO_2$ oder $Ca(ClO_2)_2$, um eine äquimol. Menge an ClO_2 herzustellen. — Es wird durch einen Vers. nachgewiesen, daß die *mehlbleichende* Wrkg. von ClO_2 größer ist als die von NO_2. — Nach E. P. 595 528 wird $KClO_3$ an Stelle eines Chlorits verwendet. (**E. PP. 595 528**, ausg. 8/12. 1947 u. **595 813**, ausg. 17/12. 1947.) 813.6095

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Franklin T. Rainey, *Naturgas und Glasindustrie.* Überblick über die bereits erfolgte u. noch mögliche Verwendung von Naturgas zur Heizung von Glasöfen in den V. St. A. (Glass Ind. **29**. 81—82. Febr. 1948. Ohio Fuel Gas Co.) 121.6210

F. S. Entelis, *Ein elektrisch geheizter Glasofen.* Ausführliche Beschreibung eines in Eriwan (Armenien) aufgestellten vollelektr. geheizten Glasofens mit Berechnungen des Stromverbrauchs, der Materialkosten usw. Der Hauptvorteil dieses Ofens wird in seinem geringen Raumbedarf gesehen; Nachteile seines Betriebs bestehen zur Zeit noch in stärkerem Auftreten von Luftblasen als bei den bisherigen Glasöfen. — 3 Abbildungen. (Glass Ind. **28**. 572—73. Nov. 1947.) 121.6210

G. Rudinger, *Photoelektrische Regelung des Niveaus des geschmolzenen Glases.* Die photoelektr. Regelung des Glasniveaus in der Glaswanne hat sich in monatelanger prakt. Erprobung als sehr vorteilhaft bes. bei der Herst. von Glasröhren erwiesen, deren Durchmesser u. Wandstärke genau eingehalten werden müssen. Man läßt zu diesem Zweck einen Lichtstrahl von der Glasoberfläche reflektieren u. in eine Photozelle fallen. Wenn er diese infolge zu niedrigen Niveaus nicht mehr erreicht, wird durch den verstärkten Photostrom die Zuflußleitung geöffnet. (Glass Ind. **28**. 405—06. 434. Aug. 1947. Sidney, Australien, Australian Glass Mfg. Co. Ltd.) 121.6210

George S. Bachmann, *Einfluß von färbenden Metalloxyden auf die spektrale Durchlässigkeit eines Natron-Kalkglases.* Systemat. Unterss. über die Wrkg. steigender Mengen färbender Oxyde bei einem Standardglas mit 72,4% SiO_2, 17,4% Na_2O u. 10,1% CaO unter Abrechnung der Eigenabsorption des Glases, die bei Werten unter 2,6 μ u. zwischen 3,5 u. 4 μ liegt (Maximum bei 2,9 μ). Diese Absorption tritt in allen Gläsern außer in entgastem Pyrexglas auf u. wird deshalb auf einen W.-Geh. zurückgeführt. Die Ergebnisse werden in 12 Diagrammen wiedergegeben. Fe_2O_3, Ni_2O_3 u. Co_3O_4 absorbieren am stärksten im Infrarot, Cr_2O_3 u. V_2O_5 im UV. Nd_2O_3, Pr_6O_{11} u. Sm_2O_3 zeigen scharf abgegrenzte Banden sowohl im UV als auch im Infrarot; die Grenzen ihrer Absorptionsbereiche liegen im UV bei 280 mμ, Cr_3O_4 zeigt die stärkste Absorption pro Gewichtseinheit, dann folgt Ni_2O_3, dann Fe_2O_3. Das letztere ist das einzige Oxyd mit hoher Infrarot- u. geringer sichtbarer Absorption. Die Absorptionswrkg. aller Zusätze folgt streng dem BEERschen Gesetz. (Glass Ind. **28**. 630—34. 652. Dez. 1947. Craighton, Pa., V. St. A., Pittsburgh Plate Glass Co.) 121.6210

Ss. W. Glebow, *Erzeugung feuerfester Materialien in Deutschland.* Unter Benutzung von Berichten ausländ. Ingenieure (bes. der Westmächte) u. Sonderkommissionen, die nach 1945 in Deutschland Feststellungen trafen, gibt Vf. einen Überblick über die deutsche Industrie feuerfester Materialien u. ihre wirtschaftliche Bedeutung von 1937—1944. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] **12**. 362—72. Aug. 1947.) 195.6222

J. Brocard, *Die Hydratation des Monocalciumaluminats.* Vf. führte Unterss. über die Hydratation von *Tonerdezement* (I) u. von *Monocalciumaluminat* ($CaO \cdot Al_2O_3$) (II) aus. Zu diesem Zweck wurden jeweils 20 g Substanz in 2 Liter W. aufgeschlämmt u. die Konz. von Al u. Ca in der Lsg. als Funktion der Zeit bestimmt. Es wurden Verss. bei Tempp. zwischen 15 u. 100° ausgeführt. Bei I ist bei 15, 30, 50 u. 70°, bei II bei 15 u. 30° ein deutliches Maximum zu beobachten. Die erhaltenen Kurven werden als Ergebnis folgenden Reaktionsablaufs gedeutet: Auflösung von unhydratisiertem Aluminat — Hydratation des Aluminats — Ausfallen des Hydrats als Gel. Bei 30° zeigt sich bei I eine deutliche Verzögerung der Hydratation, bei II nicht. Bei höheren Tempp.

geht bei I mit der Hydratation eine Umkrystallisation parallel. Die beobachteten Erscheinungen werden bzgl. ihrer Bedeutung für das Abbinden von Tonerdezementen besprochen. (Chim. et Ind. **59**. 431—36. Mai 1948.) 212.6230

American Optical Co., übert. von: **Harold R. Moulton**, Southbridge, Mass., V. St. A., *Herstellung von klarem, homogenem Glas* aus 70 (Gew.-Teilen) P_2O_5, 15 Al_2O_3, 5 BaO u. 10 Na_2O oder 60 ZnO, 34 B_2O_3, 5 Al_2O_3 u. 1 BeO. Z. B. werden 1290 (Gew.-Teile) 75%ig. H_3PO_4 zu 229 $Al(OH)_3$ hinzugegeben. Dazu kommen noch 64,5 $BaCO_3$ u. 171 Na_2CO_3. Die Bestandteile kommen miteinander in Reaktion. Die erhaltene Reaktionsmischung wird durch Verdampfen konz., wenn notwendig gefiltert, gewaschen u. getrocknet. Diese M. wird dann in den Schmelzofen gebracht u. zu klarem, homogenem Glas verarbeitet. (**A. P. 2 434 281** vom 15/5. 1942, ausg. 13/1. 1948.) 800.6211

American Optical Co., Southbridge, Mass., übert. von: **Woldemar A. Weyl**, State College, Pa., V. St. A., *Herstellung von schaumfreien Glasschmelzen aus Phosphat- oder Boratglas mit Kieselsäuregehalt.* Beim Einführen von Kieselsäure in kalt. Glasschmelzen aus Phosphat- oder Boratglas wird zur Vermeidung von störender Schaumbldg., die bei einer Zugabe von Quarz auftritt, die Kieselsäure in der Form von Meta- oder Orthosilicaten zugegeben. (**A. P. 2 434 303** vom 18/5. 1943, ausg. 13/1. 1948.) 800.6211

Corning Glass Works, übert. von: **Harrison P. Hood**, Corning, N. Y., V. St. A., *Herstellung von fluorescierendem Silicatglas* aus 60(%) Sand, 7 Na_2CO_3, 23 K_2CO_3, 1 $Al(OH)_3$, 8 $CaCO_3$, 0,7 CuCl u. 0,5 NH_4Cl. An Stelle der sonst üblichen Reduktionsmittel (C u. C enthaltende Materialien) findet NH_4Cl als milderes u. besser kontrollierbares Mittel Verwendung. Die genaue Kontrolle über die Stärke der Red. ist z. B. bei Cu enthaltenden Gläsern dringend erforderlich. Wenn z. B. kupferoxydhaltiges Glas oxydierend behandelt wird, erhält es eine blaue bis blaugrüne Farbe, bei teilweiser Red. wird es prakt. farblos, u. durch weitere Red. wird eine rote Färbung erhalten. Zur Erzielung der Fluorescenz solcher Cu enthaltenden Silicatgläser, wenn sie mit UV-Strahlen bestrahlt werden, muß unbedingt der farblose Zustand erreicht werden. Daher ist als besser kontrollierbares Reduktionsmittel NH_4Cl vorzuziehen. Zur Herst. eines farblosen fluorescierenden Silicatglases werden daher zu einem Glasansatz, der im fertigen Glas etwa 0,11—0,60% CuO enthält, etwa 0,8—2,4 Teile Ammoniumchlorid pro 100 Teile SiO_2 vor dem Schmelzen als Reduktionsmittel zugegeben. Z. B. weist ein Glas aus 100 (Gew.-Teilen) Sand, 12 Na_2CO_3, 38 K_2CO_3, 2 $Al(OH)_3$, 12,5 $CaCO_3$, 1,1 CuCl u. 0,8 NH_4Cl eine hohe Fluorescenz nach Bestrahlen mit UV-Strahlen auf u. ist bes. geeignet zur Herst. von Einlagen für fluorescierende Lampen. Ein Glas aus 100 (Gew.-Teilen) Sand, 42 Na_2CO_3, 3,2 $Al(OH)_3$, 21 $CaCO_3$, 2,4 NH_4Cl, 0,15 CuO, 0,35 SnO_2 u. 0,05 CeO_2 ist durchsichtig u. photosensitiv. Ein Glas aus 100 (Gew.-Teilen) Sand, 22 Na_2CO_3, 10 K_2CO_3, 15 $Al(OH)_3$, 1,8 NH_4Cl, 0,15 CuO, 0,35 SnO_2, 0,05 CeO_2, 16 $BaCO_3$ u. 5 Na_2SiF_6 ist photosensitiv u. wird beim Erhitzen opak. (**A. P. 2 440 048** vom 17/6. 1944, ausg. 20/4. 1948.) 800.6211

Eastman Kodak Co., übert. von: **Kuan-Han Sun** und **Thomas E. Callear**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Silicoboratglas mit relativ niedrigem Schmelzpunkt und hoher Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeitsangriff* aus 8—18 (Gew.-%) Li_2O, 3—16 BeO, 2,5 bis 23 Al_2O_3, 10—34 SiO_2 u. 21—45 B_2O_3. Es können auch noch Oxyde von Zink, Strontium, Cadmium, Blei oder Barium zugefügt werden. Der Zusatz kann sich zwischen 5 u. 32 Gewichtsanteilen bewegen. Die Bestandteile werden trocken innig vermischt u. in ein Platingefäß gebracht, das in einen Ofen eingesetzt wird. Bleioxyd enthaltende Ansätze werden in einem Silicatglasgefäß behandelt. Die Bestandteilmischung schm. bei etwa 1050° während der Zeit von $^1/_4$ Stde. bis zu mehreren Stdn. zu einer klaren Flüssigkeit. Die Schmelzfl. wird zur Erzielung von Homogenität gerührt, in eine Form gegossen, auf etwa 350—550° erhitzt u. dann auf Raumtemp. abgekühlt. Es entsteht ein farbloses Silicoboratglas mit niedrigem Schmelzpunkt. (**A. P. 2 439 192** vom 9/8. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 800.6211

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn, V. St. A., übert. von: **Edward Charles Martin**, London, England, *Herstellung von keramischem Material ($BaTiO_3$) von hoher Dielektrizitätskonstante und niedrigem Verlustfaktor.* Gleichmol. Teile von $BaCO_3$ u. TiO_2 werden in einer Trocken- oder einer Naßmühle innig vermischt. Im letzteren Falle wird das Material anschließend getrocknet u. nochmals zerkleinert. Die so gewonnene Mischung wird in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird durch Trockenvermahlung in einer Kugelmühle (etwa 8 Stdn.) zu einem trockenen Pulver verarbeitet, der andere Teil wird naß vermahlen u. dann getrocknet u. wiederum zerkleinert. 1—70 % des naß vermahlenen $BaTiO_3$ werden mit 30—99% des trocken vermahlenen $BaTiO_3$

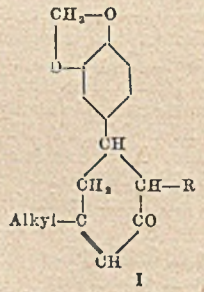
innig vermischt u. in entsprechende Formen gebracht. Die Formlinge werden bei Tempp. zwischen 1200 u. 1450° gebrannt. Die erhaltenen Titanatkörper zeigen nach dem Brennen keine Verzerrungserscheinungen u. weisen fast keine Poren auf. Ein Körper aus 50% naß vermahlenem $BaTiO_3$ u. 50% trocken vermahlenem $BaTiO_3$, der bei etwa 1260° gebrannt worden ist, besitzt eine DE. von etwa 950, ein solcher aus 2% naß vermahlenem $BaTiO_3$ u. 98% trocken vermahlenem Titanatpulver, der bei etwa 1420° gebrannt wird, weist eine DE. von 2700 auf. (**A. P. 2 438 761** vom 3/10. 1945, ausg. 30/3. 1948. E. Prior. 4/4. 1944.) 800.6223

Permanente Cement Co., Oakland, übert. von: **Richard H. Grant**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Plastische Zementzusammensetzungen* aus 90 (Teilen) Portlandzement, 1 $CaCl_2$, 6 Asbestfasern, 3 gelöschtem Kalk u. einer geringen Menge (weniger als 0,1 Teile) Erdalkaliseife. Auf 1 Vol. solcher Zementmischung kommen zum Gebrauch als Mörtel $3^1/_2$—4 Vol. Sand. Diese Trockenmörtelmischung benötigt zum Anmachen des Mörtels nur wenig W., u. man erhält dann einen sehr plast. Mörtel, der bei Verwendung für eine Mauer- oder Zimmerdeckenoberfläche eine Schicht ergibt, die nicht berstet oder bricht u. auch keine Schrumpfung aufweist. Der angesetzte Mörtel ist nach 1—3 Stdn. noch gut plast. zu verarbeiten. Wenn nach dieser Zeit eine schlechte Anfangsabbindung auftreten sollte, kann der Mörtel mit wenig W. unter Umrühren wieder plast. u. verwendungsfähig gemacht werden. (**A. P. 2 433 450** vom 24/1. 1945, ausg. 30/12. 1947.) 800.6231

Alfred Schmidt, Die Brennöfen der Grob- und Feinkeramik und der Mörtelindustrie. Mit besonderer Berücksichtigung der Wärmeerzeugung der Brennstoffe — Feuerungen. 2. Aufl. Halle a. d. S.: Marhold. 1948. (108 S.) 8°. DM 4,60.

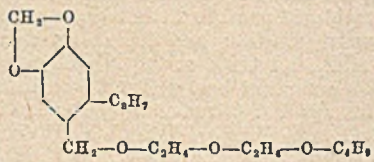
VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Herman Wachs, *Synergistische Insekticide.* Die insekticide Wrkg. der *Pyrethrine* wird durch Zusatz von Sesamöl oder 3,4-Methylendioxyzimtsäure gesteigert. Noch intensiver wirken die für sich allein ungiftigen Verbb. *„Piperonylcyclohexenon"* (I) u. *Butyl-[3,4-methylendioxy-6-propylbenzyl]-diäthylenglykoläther* (II). Man erhält I durch Kondensation von Alkyl-3.4-methylendioxystyrylketon mit Acetessigester. Das



Ia R = H
Ib R = $COOC_2H_5$

I



II

gebildete Prod. besteht zu 80% aus einem Gemisch von Ia u. Ib. Techn. II enthält 80% reines II, $Kp._1$ 180°, lösl. in allen organ. Lösungsmitteln. Die Wirksamkeit der Pyrethrine wird durch Zusatz der zehnfachen Menge I oder II um ein Vielfaches gesteigert. (Science [New York] **105**. 530—31. 16/5. 1947. Bayonne, N. J., Dodge & Olcott.) 173.6312

M. Qadiruddin Khan, *Versuche mit 666 gegen Insektenbefall an Getreidekörnern in Speichern.* Die Toxizität von *666* (*Gammexan*; *D 230*) (I) gegenüber *Calandra oryzae*, *Tribolium castaneum* u. *Silvanus surinamensis* wurde durch Mischen von I mit den Körnern ermittelt. In einer Mischung von 0,5% D 230 mit Weizenkörnern wurden in 6 Tagen 100% von Calandra oryzae getötet. Beim Bestäuben der Säcke an der Innenseite starben bei 1% D 230 alle Insekten in etwa 7 Wochen, u. beim Bestäuben der Warenlager u. der Außenseite der Säcke starben bei 1% D 230 100% der Insekten am 2. Tag. Bei gleichzeitiger Anwendung aller 3 Maßnahmen können große Getreidemengen vor dem Insektenbefall bewahrt werden. (Current Sci. **17**. 127—28. April 1948. Hyderabad (DN), Dep. of Agricult., Entomolog. Sect.) 130.6312

C. C. Deonier, John A. Fluno und **E. Nottingham**, *Nasse Vorbehandlung mit DDT zur Moskitobekämpfung.* In Laboratoriumsverss. u. einem Freilandvers. wurde *DDT* unter Anwendung einer Naßvorbehandlung zur Bekämpfung von *A. quadrimaculatus* (I), *Ae. aegypti* (II) u. *C. quinquefasciatus* (III) benutzt. Die Sterblichkeit nahm ab mit der

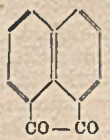
Zahl der Übergießungen. Nach 12 Wochen (3. Übergießung) war bei I die Sterblichkeit am größten (> 90%) bei Anwendung einer DDT-Suspension; gegen II erwies sich DDT-Staub am wirksamsten. — Im Feldvers. zeigt 10%ig. DDT-Staub gute Wrkg. auf Salzsumpfmoskitos. (Science [New York] **107**. 63—64. 16/1. 1948. Orlando, Fla., Bur. Entomol., Plant Quarantine.) 246.6312

Louis Desalbres und **J. Rache**, *Perchlorierte Terpene und ihre insekticiden Eigenschaften.* In Fortführung der Arbeit über die insekticide Wrkg. einiger chlorierter Terpen-KW-stoffe, z. B. mono- u. dichlorierter Camphane (DESALBRES u. LABATUT, Chim. et Ind. **58**. [1947.] 443) wurden, ausgehend vom Bornylchlorid das feste, krystallin. 2.6.7-Trichlorcamphan, ausgehend vom Dipentendihydrochlorid ein fl. Tetrachlor-p-menthan hergestellt, u. diese Verbb. im Vgl. mit Bornylchlorid, den Nitrosochloridverbb. des Pinens, Dihydrochlorid des Dipentens, Rotenon u. DDT auf ihre Wirksamkeit bei den Larven des Kartoffelkäfers u. beim Kartoffelkäfer selbst geprüft. Bei diesem Vgl. zeigte sich, daß in dem 2.6.7-Trichlorcamphan u. dem Tetrachlor-p-menthan Verbb. gefunden wurden, die den wirksamsten Insekticiden, wie Rotenon u. DDT an die Seite gestellt werden können. — *2.6.7-Trichlorcamphan*, $C_{10}H_{15}Cl_3$, aus Bornylchlorid in CCl_4 u. Chlor im Sonnenlicht über 30 Stdn. unter Kühlung. Nach Abdest. des Lösungsm. aus A. geruchlose Krystalle, F. 160°. — *Tetrachlor-p-menthan*, $C_{10}H_{16}Cl_4$, aus Dipentendihydrochlorid in CCl_4 im Sonnenlicht unter Kühlung, sehr viscos, nicht krystallisierend. (Chim. et Ind. **59**. 236—39. März 1948.) 282.6312

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Elbert C. Ladd**, Passaic, N. J., V. St. A., *Ein Insektenvertilgungs- und Desinfektionsmittel* stellt das *2.3-Dichlor-2.3-dihydro-1.4-naphthalindion* (I) (nach Beilstein VII, 702: *2.3-Dichlor-1.4-dioxo-1.2.3.4-naphthalintetrahydrid* oder *$\beta^1.\beta^2$-Dichlor-$\alpha^1.\alpha^2$-diketotetrahydronaphthalin*) von nebenst. Formel dar. Es kann z. B. als Saatbeize u. Textilschutzmittel in Form von Lsgg., Suspensionen oder Staub verwendet werden. Zum Schutz gegen *Pytium ultimum* mischt man z. B. Erbsen mit 1 Gew.-% von I in Staubform. Wollsachen werden mit einer 5%ig. Lsg. von I in Aceton behandelt. (**A. P. 2 435 499** vom 14/4. 1944, ausg. 3/2. 1948.) 805.6313

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Elbert C. Ladd**, Passaic, N. J., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Zur Bekämpfung von Mikroorganismen auf lebenden Pflanzen, Saatgut u. Textilien ist *2.3-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-1.4-dion* (I) u. sein 2-Methylderiv. bes. geeignet. Es wird nach ZINKE (Ber. dtsch. chem. Ges. **25**. [1892.] 3602) dargestellt u. ist dort als *$\alpha.\alpha$-Diketotetrahydronaphthalinoxyd* bezeichnet (nebenst. Formel). Das 2-Methylderiv. wird nach FIESER (J. Amer. chem. Soc. **61**. [1939.] 3219) gewonnen. I u. *2-Methyl*-I können in Form von Staub, Lsgg. u. Suspensionen verwendet werden. Man mischt z. B. Erbsen mit 0,125% ihres Gewichts an I, um sie widerstandsfähig gegen Angriffe von *Pythium ultimum* zu machen, oder besprüht Tomatenpflanzen zum Schutze gegen *Alternaria solani* mit einer Suspension von 2000 (Teilen) I auf 1 Million Wasser. Die Verbb. sind auch wirksam gegen *Sclerotinia fructicola, Scl. americana* u. *Diplodia Zeae.* (**A. P. 2 435 500** vom 5/8. 1944, ausg. 3/2. 1948.) 805.6313

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Elbert C. Ladd**, Passaic, N. J., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Zur Bekämpfung von Mikroorganismen auf Pflanzen, Saatgut, Textilien, Pelzen, Leder usw. ist *Acenaphthendion* (I) bes. geeignet (nebenst. Formel). Es wird nach Beilstein VII, 744 hergestellt u. in Form von Staub, Lsgg. oder Suspensionen angewandt. Man mischt z. B. Erbsen mit 0,125% ihres Gewichts an I zum Schutze gegen *Pythium ultimum* oder besprüht die Blätter von Tomatenpflanzen mit einer Suspension von 200—2000 (Teilen) I in 1 Million W., um sie widerstandsfähig gegen Angriffe von *Alternaria solani* zu machen. Textilien taucht man zum Schutze gegen *Chaetomium globosum* in eine 2%ig. Lsg. von I in Aceton. (**A. P. 2 435 501** vom 5/8. 1944, ausg. 3/2. 1948.) 805.6313



H. W. Frickhinger, Die Beizung als unerläßliche Maßnahme des landwirtschaftlichen Pflanzenschutzes. München: Bayerischer Landwirtschaftsverlag. 1948. (80 S. m. Abb.) 8°. = Landwirtschaftliche Praxis. H. 5. DM 3,60.

A. W. Peterburgski, Agrochemisches Praktikum. M. Sselchosgis. 1947. (280 S.) 5 Rbl. 60 Kop. [in russ. Sprache].

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

S. W. Rupassowa, *Die Titanomagnetit-Lagerstätte vom Katschkanar.* Am Gesteinsaufbau des Katschkanarmassivs sind *Pyroxenite, Gabbros* u. *Dunite* beteiligt. Die Pyro-

xenite u. Gabbros enthalten regional stärkere Anreicherungen von Eisenerz. Das Erz tritt auf entweder als feinkörnige Einsprenglinge in feinkörnigen Olivin- u. Olivin-Diallag-Pyroxeniten mit einem Erzgeh. von 15—45% oder als Schlieren u. Adern von kompaktem Erz in porphyrartigen mittel- u. grobkörnigen Diallag-Pyroxeniten mit einem Erzgeh. von 15—35%. Der Erzgeh. der übrigen Gesteine liegt meist wesentlich unter 20% u. hat daher keine prakt. Bedeutung. Haupterzmineralien sind *Magnetit* u. *Ilmenit*. Daneben treten Kupferkies u. Pyrit auf. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 5. 3—6. Mai 1948.) 371.6354

A. M. Gaudin, R. Schumann, E. G. Brown, Falih Ergunalp und **R. T. Hukki**, *Selektive Flotation von Nichtsulfiden, insbesondere von bolivianischen Zinnerzen.* Nach mehreren neueren Arbeiten der Vff., die von **Herbert Sommerlatte** zusammengestellt sind, ist es heute möglich, auch bei nichtsulfid. Erzen, ebenso wie früher schon bei sulfid., selektiv zu arbeiten. Bei den bolivian. Erzen, die das Sn sowohl in sulfid. als auch nichtsulfid. Form enthalten, werden im allg. zunächst die Sulfide mit Xanthaten oder Seifen oder in manchen Fällen auch mit Fettsäuren herausflotiert. Vor der eigentlichen Kassiteritflotation müssen die lösl. Salze entfernt werden, was durch Dekantieren möglich ist. Während Amine auf Kassiterit nicht ansprechen, erweisen sie sich in hochbas. Lsgg. als gutes Trennungsmittel für Siderit. Am einfachsten läßt sich die Flotation der meisten Nichtsulfide mit Fettsäuren, bes. Ölsäure, durchführen, worüber Einzelheiten berichtet werden. Zum Schluß wird auf die Arbeitsweise bei einzelnen Lagerstätten eingegangen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 151—54. Aug. 1948.) 271.6362

R. B. Snow und **J. A. Shea**, *Über die Erosion von Stahlpfannenausgüssen.* Stahlpfannenausgüsse erodieren durch feinkörnigen, Al-beruhigten Stahl mehr als durch grobkörnigen, unberuhigten Stahl. Ferner ergaben Verss. an einem Zylinder mit Auskleidungen, deren FF. den P. C. E.-Kegeln Nr. 19, 28 u. 38 entsprachen, nach dem Gießen von 45 t der beiden Stahlsorten, daß die Erosion um so stärker ist, je größer die Oberflächenrauhigkeit der Auskleidung ist. Sie ist ferner abhängig von der Schmelztemp. der Auskleidung u. der Stahlart. Sie sank z. B. bei beruhigtem Stahl von 24,5(%) bei P. C. E.-Kegel Nr. 19 auf 16 bei Kegel 28 u. auf 7,8 bei Kegel Nr. 38. (Steel 123. Nr. 4. 88—94. 26/7. 1948.) 393.6382

Hugh Ford, *Entwicklungen in der amerikanischen Eisen- und Stahlindustrie.* Es wird berichtet über Hoch- u. Herdofenprozesse, Walzwesen, Beiz- u. Reinigungsverff., Wärmebehandlungsverff., Entzunderung mit Na-Hydrid, Plattierverff., Brennstofffragen u. Krafterzeugung. (Iron Coal Trades Rev. 157. 905—08. 22/10. 1948.) 271.6390

—, *Tempergußschrauben und Graugußmuttern für Rohrverbindungen.* Als Schraubenwerkstoff wird in USA. ein Temperguß verwendet mit 2,5(%) C, 3 Si, 0,85 Mn, bis 0,12 P, bis 0,15 S u. 1,25 Cu. Die Muttern bestehen aus weichem Grauguß mit einem Cu-Geh., werden in Sand gegossen u. bei 670° geglüht. (Technik 3. 396. Sept. 1948.) 112.6406

Harry W. McQuaid, *Umwälzung bei der Stahlherstellung.* Überblick über die künftige Entw. beim Betrieb des Hochofens (z. B. erhöhter Winddruck, Verwendung von O_2), des Konverters (z. B. seitlich oder von unten blasend, Rauchentw.) von SIEMENS-MARTIN- u. Elektroöfen, beim Gießen von Knüppeln u. bei der Überwachung des Stahlherstellungsverfahrens. Ferner wird eingegangen auf den Einfl. des Al auf die Eigg. unlegierter u. legierter Stähle. (Metal Progr. 53. Nr. 1. 67—74. Jan. 1948. Cleveland, O.) 112.6408

—, *Radioaktive Zusätze zur Untersuchung von Verunreinigung bei der Stahlherstellung.* Berichtet wird über eine Arbeit von **Arthur D. Little** zur Klärung der Frage, ob der S-Geh. im Stahl vom pyrit. oder organ. S-Geh. der Kokskohle stammt. Künstlicher, mit radioakt. S hergestellter Pyrit wurde der Koksofencharge zugesetzt u. die Radioaktivität des S-Geh. in dem erhaltenen Koks gemessen. Es zeigte sich, daß das Mengenverhältnis zwischen radioakt. u. organ. S im Koks etwa das gleiche war wie in der Kokskohle, u. daß es daher bei Kohlensorten mit gleichem Gesamt-S-Geh. unbedeutend ist, ob der S als Pyrit oder als organ. S vorliegt. Die Verwendung anderer Zusatzstoffe, z. B. von radioakt. P, beim BESSEMER-Prozeß zur Erkennung des Endpunktes des Blasevorganges wird in Erwägung gezogen. (Iron Coal Trades Rev. 157. 79. 9/7. 1948.) 271.6408

A. W. Gregg, *Verwendung von Eisen aus dem Kupolofen als Einsatz in den Siemens-Martin-Ofen.* Erörterung der Vor- u. Nachteile. (Steel 123. Nr. 3. 116. 118. 121. 19/7. 1948.) 112.6408

C. W. Short und **T. G. Meyrick**, *Einfluß des Schwefelgehalts im Brenngas auf die Entschwefelung im basischen Siemens-Martin-Ofen.* Statist. ausgewertet wurden die

Ergebnisse von 26 Chargen, bei denen mit n. S-haltigem Brenngas aus einer Mischung aus Hochofengas u. Koksofengas mit einem S-Geh. von 2,3 g je cbm, u. von 23 Chargen, bei denen mit einer Mischung aus Hochofen- u. „Restgas" gearbeitet wurde (Restgas ist ein Koksofengas, dem in einer Düngemittelfabrik H_2 entzogen wurde, wobei man gleichzeitig den S-Geh. mit entfernte). Ofengase, Schlacken u. Stahl wurden bei jeder Charge mengenmäßig erfaßt u. der S-Geh. festgestellt. An den im übrigen stark unterschiedlichen Ergebnissen der einzelnen Chargen zeigte sich, daß im Gegensatz zu anderen Faktoren, z. B. dem Einfl., den die Vollständigkeit der Verbrennung ausübte, der S-Geh. der Brenngase nur von untergeordneter Bedeutung war. Dagegen wurde bei den Vergleichsverss. festgestellt, daß die Basizität der Schlacken beim Arbeiten mit S-freiem Gas geringer sein konnte, so daß man mit weniger Kalkzuschlag auskam. Dabei war aber die angefallene Schlackenmenge nicht kleiner, was auf die stärkere Oxydationsfähigkeit der S-freien Flamme u. ihren stärkeren Angriff auf das Mauerwerk zurückgeführt wird. (Iron Coal Trades Rev. **157**. 725—27. 1/10. 1948. John Lysaght's Scunthorpe Works Ltd.) 271.6408

Theo Kootz und **Gerhard Gille**, *Untersuchungen über Konverterformen und Blasbedingungen zur Erzeugung stickstoffarmen Stahles.* Ausführungen über die geschichtliche Entw. des N-Problems u. Erörterung der Grundlage zum Verständnis u. zur Beeinflussung der Aufstickung im Konverter mit ausführlichen Schrifttumsangaben. Betriebs- u. Modellverss. ergaben, daß der Trommelkonverter sehr niedrige N-Gehh. u. bei ganz flachem Untertauchen des Bodens auch ruhig (schwingungsfrei) blasende Schmelzen liefert. Ähnlich verhält sich nach geringen Änderungen des Bodens der Birnenkonverter beim Schrägblasen. Die günstigste Form ist der doppelbauchige Konverter, bei dem die Bodenblaslöcher nur wenig untertauchen. Die die Schwingungen u. den Auswurf bestimmende Badhöhe wächst mit dem Anteil an Kalk u. Schlacke, der in den Badumlauf hereingezogen wird. Mit fl. Schlacke überzogener Kalk ist benetzbar u. wird leichter von Eisenstrom mitgezogen als trockener unbenetzbarer Kalk, der am Konverterrand aufschwimmen u. die Badschwingungen beruhigen kann. Mit NH_3 durchgeführte Modellverss. ergaben, daß durch Badschwingungen die Aufstickung nicht beeinflußt wird. (Stahl u. Eisen **68**. 287—94. 12/8. 1948. Duisburg-Hamborn.) 112.6408

W. Gerber und **U. Wyss**, *Die Härtbarkeit und Vergütbarkeit der Stähle.* Es wird ein Überblick gegeben über die Entw. u. den gegenwärtigen Stand der Härt- u. Vergütbarkeitsprüfung. Bes. werden die neueren in USA. entwickelten Verff. berücksichtigt. Ferner werden die Beziehungen zwischen der Härtbarkeit u. den mechan. Eigg. von Vergütungsstählen untersucht. Die Bedeutung der TTT- oder S-Kurven für die Warmbehandlung sowie die Beziehungen dieser Kurven zur Härtbarkeit werden erörtert. Umfassende Schrifttumsangabe. (Mitt. Ges. Ludw. von Roll'schen Eisenwerke A. G., Gerlafingen **7**. 13—49. Juni/Sept. 1948.) 112.6408

—, *Graphitische Stähle mit hohem Kohlenstoffgehalt.* Behandelt wird die Stahlmarke „*91 140*" der Timken Roller Bearing Co., Canton, O. Der Stahl enthält freien Graphit u. Carbide u. ist daher sehr verschleißfest. Verwendungszwecke werden angegeben. (Machinery [New York] **54**. 184—85. Jan. 1948.) 112.6410

C. T. Evans jr., *Gußlegierung „HH".* Die „*HH*"-Stähle enthalten etwa 25(%) Cr, 12 Ni u. 0,35 C; der Si-Geh. liegt stets unter 1,75; Zusätze an Nb, Ti oder Mo sind nicht üblich; N wirkt im gleichen Sinne wie Ni u. C stabilisierend auf den Austenit. Von den „*HH*"-Stählen werden 2 Arten hergestellt, eine ganz austenit. Marke u. eine Marke, deren Gefüge wesentliche Beträge an Ferrit enthält. Ein ganz austenit. Gefüge wird erhalten, wenn das Legierungsverhältnis (Cr—16 C)/Ni < 1,7 beträgt. Die Eigg. der Stähle werden besprochen; hingewiesen wird hierbei auf die völlige Oxydationsbeständigkeit der Stähle bis zu 1800° F (ca. 980° C); diese Oxydationsbeständigkeit wird auch durch S-Gehh., die in den üblichen industriellen Atmosphären enthalten sind, nicht wesentlich verringert. (Metal Progr. **53**. 578. 580. April 1948.) 112.6410

G. Ss. Wosdwishenski, *Über den Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung des Nickels.* I. Mitt. *Ultramikroskopische Untersuchung des Prozesses.* Bei der elektrolyt. Ausfällung des Ni entstehen im Raum unmittelbar um die Kathode keine koll. Lsgg. oder Ausscheidungen von bas. Ni-Verbb. Phenolphthalein zeigt einzig die Änderung der Rk. an. Kongorot u. Lackmoid sind spezif. Indicatoren für das Auftreten eines Nd. von bas. Verbindungen. Die Ergebnisse bestätigen die Feststellung von Feitknecht (C. 1940. II. 3581; Kolloid-Z. **93**. [1940.] 66), wonach das bei der Elektrolyse entstehende $Ni(OH)_2$ sich unmittelbar unter Bldg. lösl., bas. Salze mit $NiSO_4$ umsetzt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 813—17. Sept. 1947. Kasan, Chem.-technolog. Kirow-Inst., Lehrstuhl für anorgan. Chem.) 240.6434

G. Ss. Wosdwishenski, *Über den Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung des Nickels.* II. Mitt. *Rolle des Wasserstoffs im Prozeß der Elektroabscheidung des Metalls.* (I. vgl. vorst. Ref.) Unter Benutzung der vorliegenden Literatur wird ein Wirkungsschema für den Einfl. des von den Ni-Ndd. eingeschlossenen H_2 auf die Struktur u. die Eigg. der Ni-Ndd. aufgestellt, wobei bes. das Auftreten von Gitterstörungen des Metalls u. der durch sie bedingten Mosaikstruktur berücksichtigt wird. Nach Berechnungen können die Störungen des Krystallgitters in stark deformierten Ni-Abscheidungen 13% erreichen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 818—22. Sept. 1947. Kasan, Chem.-technolog. Kirow-Inst.) 240.6434

Fritz Währer, *Technischer Stand und Entwicklungsrichtung der Leichtmetall-Schrottverarbeitung.* I. Mitt. *Leichtmetall-Umschmelzverfahren.* Nach einem Überblick über die Entw. der Welterzeugung an Leichtmetallen u. die Bedeutung der Schrottverwertung, bes. für deutsche Verhältnisse, wird auf die Eigg. der Leichtmetalle eingegangen, die beim Umschmelzen berücksichtigt werden müssen. Die Bedeutung der Schmelzsalze u. der Sortierung der Abfälle wird erörtert u. auf die heute üblichen Verff. zum Umschmelzen von Mg- u. Al-Legierungsabfällen eingegangen. Zum Schluß werden heute gebräuchliche u. in der Entw. befindliche Ofentypen erörtert. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. I. 129—37. Aug. 1948. Altenau/Harz.) 271.6442

—, *Magnesit als Rohstoffbasis der Magnesiumerzeugung.* Nach einem Überblick über die Entstehung u. das Vork. von Magnesit sowie über den Geh. verschied. Meere u. einiger Binnenseen an Mg-Salzen wird an Hand eines Schemas die elektrolyt. Mg-Herst. aus $MgCl_2$ besprochen, das aus dem Magnesit über das $Mg(OH)_2$ u. das bas. Carbonat gewonnen wird. (Metall 1948. 297—98. Sept.) 399.6444

Gustav Siebel, *Über die Löslichkeit von Eisen, Mangan und Zirkon in Magnesium und Magnesium-Legierungen.* Durch Mn-Gehh. von etwa 2% wird die Löslichkeit des Fe wesentlich erniedrigt. Zusätze von 1,2% Mn haben prakt. keinen Einfluß. Gleichzeitig mit dem Fe wird ein Si-Geh. durch Mn-Zusätze verringert. Die Löslichkeit von Mn wird durch einen Zn-Zusatz etwas gesteigert. Al setzt in Zn-haltigen u. Zn-freien Legierungen die Mn-Löslichkeit stark herab. Das Mn scheidet sich als $MnAl_6$ ab, so daß gleichzeitig der Al-Geh. verringert wird. Ein Teil des Si wird als Mg_2Si abgeschieden. Der Zn-Geh. bleibt prakt. unverändert. Gefügebilder zeigen bei den untersuchten Mg–Mn-, Mg–Zn- u. Mg–Mn–Al-Legierungen mit niedrigem Al-Geh. dendrit. Mn-Krystalle. Bei höheren Al-Gehh. waren die Krystalle körnig. Die Löslichkeit des Zr ist gering (0,21% bei 615°). Sie nimmt mit steigender Temp. nur wenig zu (0,45 bei 950°). (Z. Metallkunde 39. 22—27. Jan. 1948.) 271.6444

Allan L. Percy, *Hitzebeständige Metalle.* Überblick über die seit 1914 in USA. erzielten Fortschritte. (Metal Progr. 52. 600—02. Okt. 1947. North Chicago, Fansteel Metallurgical Corp.) 118.6470

Hans Bernstorff, *Zeit- und Temperatureinfluß beim Sintern von Pulvereisen.* Es werden Verss. der Degussa besprochen, bei denen *DPG-Schleuder-Pulvereisen* 2 bis 10 Stdn. lang bei 850—1300° gesintert wurde. Einen konstanten Kurvenlauf hatten Zugfestigkeitswerte nur bei Tempp. über 1150°, bei niedrigeren Tempp. waren Minima beim Auftragen in Abhängigkeit von der Zeit zu beobachten. Bei höheren Tempp. ist die erforderliche Sinterzeit geringer. Die Ergebnisse werden mit älteren Forschungsergebnissen verglichen. (Metal Treatment 15. 85—89. Sommer 1948.) 393.6474

Walter Jäniche und **Karl-Hugo Saul**, *Unterscheidung unlegierter Stähle durch Funkenprüfung.* Durch die zur angenäherten Best. des C-Geh. angewendete Funkenprüfung können bei unlegierten Stählen mit bis zu 0,35% C noch Abstufungen von 0,05% u. bei Stählen mit 0,35—0,60% C solche von 0,1% unterschieden werden. Die kennzeichnenden Merkmale der Funkenbilder von unlegierten Stählen mit bis 0,6% C u. der Einfl. eines Geh. an 1,3% Mn bzw. Si auf das Funkenbild werden an Zeichnungen erörtert. Erfahrungen über die zu benutzende Schleifvorr. werden mitgeteilt. (Stahl u. Eisen 68. 301—03. 12/8. 1948. Rheinhausen.) 112.6480

A. M. White, *Härteprüfverfahren und -geräte.* Es wird ein allg. histor. Überblick über den Begriff Härte gegeben u. auf Grund der verschied. Begriffsbestimmungen festgestellt, daß es einen für alle Härteprüfverff. allg. gültigen Härtebegriff nicht gibt. Die verschied. Härteprüfverff. u. einige tragbare Härteprüfer werden beschrieben. (Steel 123. Nr. 4. 74—82. 26/7. 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Co.) 393.6480

Friedrich Vogel, *Ein neues Gießerei-Ultraschallgerät.* (Metall 1948. 229—30. Juli.) 271.6382

—, *Magnetisches Verfahren für Mikrountersuchungen.* Weil das von Akimoff entwickelte Verf., ferromagnet. Bestandteile im austenit. Gefüge durch eine Magnet-

pulversuspension sichtbar zu machen, verschied. Nachteile hat, wird in einer Arbeit von **Sigge Bergh** empfohlen, eine Suspension von hohem spezif. Gew. (*Clericis*-Lsg.: 2 Teile ameisensaures Th, 1 Teil malonsaures Th) als dünnen Film unter einem Deckglas auf die Probe zu bringen. Ein Stabmagnet wird an der Probe mittels Plastilin befestigt. Dieses Verf. ist einfach, ermöglicht stärkere Vergrößerungen u. trübt das Bild nicht durch Pulverniederschläge. (Iron Coal Trades Rev. 157. 682. 24/9. 1948.) 393.6482

Robert Seeliger, *Über Rauhigkeitsmessung mit dem Elektronenmikroskop.* Es wird ein Verf. der Rauhigkeitsmessung beschrieben, bei dem das Prinzip des Lichtschnittes mit dem Aufdampfverf. auf die übermikroskop. Abb. von Oberflächenabdrucken übertragen wird. Eine prakt. Aufdampfvorr. wird erläutert. Eine scharfe Schattengrenze entsteht, wenn man einen glatten, glühenden Eisendraht im Hochvakuum als Dampfquelle u. einen dazu in eine Ebene gespannten Glasfaden als Schattengeber verwendet. Für diese Rauhigkeitsbest. sind Al_2O_3-Abdrucke ohne Bedenken verwendbar. Am wenigsten geeignet scheinen Lackabdrucke zu sein, denn diese haben den Nachteil, daß sie sich bei Wärmeeinw. glattzuziehen bestreben. (Z. Metallkunde 39. 170—72. Juni 1948. Mosbach, Süddeutsche Laborr.) 399.6482

Viktor Hauk und **Eugen Osswald,** *Über den Temperatureinfluß bei Röntgenstrahlmessungen.* Es wird auf die Bedeutung des Temp.-Einfl. für die röntgenograph. Präzisionsmessung von Gitterkonstanten hingewiesen. Bei nicht im Thermostaten durchgeführten Röntgenrückstrahlverff. muß eine unbeabsichtigte Temp.-Abweichung in vielen Fällen berücksichtigt werden. Vff. geben eine einfache Formel für die Korrekturgröße in Abhängigkeit von den Werten der Gitterkonstanten des linearen Ausdehnungskoeff. u. der Temp.-Lage, ebenso die Bedingungen für das Verschwinden einer Temp.-Korrektion an. Für Messungen an Stählen u. Al-Legierungen mit Au u. Ag als Vergleichssubstanz werden die Werte der Korrekturfaktoren mitgeteilt. (Z. Metallkunde 39. 190—92. Juni 1948.) 399.6484

E. Voce, *Die wahren Spannungs–Dehnungs-Linien und ihre Bedeutung für Kaltverformungen.* Die Beziehungen zwischen den n. Spannungen σ, bezogen auf den Anfangsquerschnitt F_0, u. den wahren Spannungen s, bezogen auf den jeweiligen Querschnitt F, werden beschrieben. Die wahren Spannungen s geben Aufschluß über das Verh. des Werkstoffes bei Kaltverformung, bes. wenn s in Abhängigkeit zu dem Logarithmus der Verformung ($\ln F/F_0$) aufgetragen wird. Diese Beziehungen werden für das Drahtziehen, Kaltwalzen, Tiefziehen an Hand von Unterss. an Elektrolytkupfer erläutert. Die Vickers-Härte bei Cu hat zu s die Beziehung: $HV = 42 + 3{,}2\,s$. (Metal Treatment 15. 53—66. 72. Sommer 1948.) 393.6490

Friedrich Erdmann-Jesnitzer, *Das Autogenstumpfschweißen von Aluminiumlegierungen mit verschiedenen Zusatzdrähten.* Bei Schweißverbb. verschied. Al-Legierungen miteinander hat sich der bisher verwendete Schweißdraht aus *AlSi 5* nicht immer bewährt. Bei verschied. Al-Legierungen wurden für das autogene Stumpfschweißen unter Verwendung des Flußmittels *Magna 41* gute Ergebnisse mit einem Schweißdraht der Legierung *AlMg3Si* (3,4—3,8[%] Mg, 0,5—0,7 Si, 0,3—0,6 Mn, maximale Verunreinigungen 0,5 Fe, 0,1 Cu, 0,2 Zn) erzielt. Der *AlSi 5*-Draht erwies sich günstig bei autogenen Stumpf- u. auch Bördelschweißungen von Blechen der *Al–Cu–Mg*-Legierung. Für Stumpfnähte sind auch Schweißdrähte aus *AlMg3Si* u. *AlMgMn* verwendbar. Reine Al-Drähte ohne Si u. Drähte der Legierung AlMg 5 waren ungünstig. (Werkstatt u. Betrieb 81. 248—51. Sept. 1948. Berlin, TH, Inst. für Metallkunde.) 393.6506

W. M. Müller, *Korrosionserfahrungen an Stahlrohren aus Kalt- und Warmwasserleitungen und aus Kesseln.* Rohre von Kondensatrückleitungen zeigen nach prakt. Beobachtungen stark unterschiedliches Korrosionsverh., das nach Verss. an geschweißten, gesandeten u. geglühten Rohrproben auf die verschied. Ausbldg. der Zunderschicht zurückzuführen ist, so daß die Rohre zur Erzielung einer gleichmäßigen Zunderschicht zweckmäßig geglüht werden. Die aus der Praxis bestätigten Unterschiede von Stahlsorten verschied. Herst. sind tatsächlich vorhanden u. werden durch Verss. an Rohrstücken, die durch Beizen od. dgl. auf gleichartigen Oberflächenzustand gebracht sind, nicht widerlegt. Die aus Regelstahl mit geringen Beimengungen von Ni, Cu oder Mo hergestellten Rohre eines Bensonkessels waren nach 9 Betriebsjahren gut erhalten, obwohl das verwendete Speisewasser (Kondensat) nur therm. entgast worden war. Das Ausblasen von Ruß mit Dampf an abgekühlten Kesselteilen führt infolge von Kondensatbldg. zu Lochfraßbldg. von außen. Beim Schweißen der Rohre sind zur Verhütung der Aufreißgefahr Beläge von aus dem W. auszementiertem Kupfer zu entfernen, da das Kupfer zwischen die Korngrenzen von unter Spannung stehendem Stahl eindringt u. zur Lotbrüchigkeit führt. (Arch. Metallkunde 1. 480—87. Nov./Dez. 1947.) 230.6538

Charles A. Hogan, Chicago Heights, Ill., V. St. A., *Ausbesserung der Herdofenwände* hauptsächlich in Höhe der Schlackenlinie erfolgt durch Ausfüllen der entstandenen Hohlräume mit Dolomit oder Magnesit u. Überdecken dieses feuerfesten Materials mit einer dünnen Schicht von Schlacke. Diese sickert in das feuerfeste Material ein, schmilzt u. hält die M. zusammen. (**A. P. 2 424 825** vom 16/1. 1945, ausg. 29/7. 1947.) 802.6371

Minerals and Metals Corp., New York, N. Y., übert. von: **Carl J. Westling**, West Orange, N. J., V. St. A., *Reduktion von Metallen.* Fein verteilte Erze oder andere metall. Verbb. werden mit oder ohne Zusatz von Kohle in ununterbrochenem Arbeitsgange im Gegenstrom zu vorgewärmtem Gas über dem Herd eines Ofens, der mit winkligen Vertiefungen versehen ist, auf Reduktionstemp. erhitzt u. in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand nach dem Auslaß geleitet, von wo sie einer Brikettpresse zugeführt werden. Durch Bemessung der Höhe des Erzes auf dem Herd u. der Menge der reduzierenden Gase kann das Verf. geregelt werden. (**A. P. 2 436 157**, vom 15/12. 1941, ausg. 17/2. 1948.) 802.6381

Olin Industries, Inc., übert. von: **John D. Berwick**, Alton, Ill., USA., *Kupfer-Legierung*, bestehend aus 53—75(%) Cu, mindestens 5, vorzugsweise 8—12 Mn, mindestens 5, vorzugsweise 7—11 Ni bei einer Summe von Mn u. Ni von 12—20, Rest Zn. Das zugesetzte Mn soll eine Reinheit von mindestens 99 (Elektrolytmangan) besitzen. Die Legierungen zeichnen sich durch hohe Zug- u. Ermüdungsfestigkeit u. Geschmeidigkeit aus. Sie sind gut kalt u. warm zu Bändern, Profilen usw. verformbar. Legierungen mit 53—57 Cu besitzen gelbliche Farbe u. eignen sich bes. zu Federn für elektr. Kontakte. Legierungen mit 63—67 Cu sind weiß u. für Schneidwerkzeuge brauchbar. Aus rötlichen Legierungen mit 70—74 Cu werden Metallwaren hergestellt, bei denen es auf schönes Aussehen ankommt. (**A. P. 2 445 868** vom 28/8. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 818.6433

Glenn L. Martin Co., Middle River, übert. von: **John Henry Eades**, Baltimore Md., V. St. A., *Verzögerung der Härtung von Nieten aus selbstalternden Aluminium-Legierungen durch Kühlhaltung.* Nach dem Abschrecken der Nieten in W. von etwa 0° spült man sie mit einem auf tieferer Temp. (—10 bis —15°) gehaltenen Alkohol oder einer anderen, W. aufnehmenden Fl., z. B. einem Keton, bes. Aceton, ab, worauf man sie in einem Kühlraum bei etwa —30° aufbewahrt. Durch die Behandlung mit Alkohol oder dgl. soll eine Korrosion der Nieten u. gleichzeitig ein Zusammenbacken durch Eis verhütet werden. Für die Herst. der Nieten kommen hauptsächlich folgende Legierungen in Frage: „*24 S*“ mit 93,4(%) Al, 4,5 Cu, 0,6 Mn, 1,5 Mg; „*A 17 S*“ mit 97,2 Al, 2,5 Cu, 0,3 Mg. (**A. P. 2 446 166** vom 26/8. 1942, ausg. 3/8. 1948.) 818.6443

Westinghouse Electric Corp., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Harvey C. Rentschler**, East Orange, **William C. Lilliendahl**, Mountain Lakes, und **John E. Gray**, Newark, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Thorium sehr hoher Reinheit.* Eine Mischung aus Th-Oxyd u. gekörntem dest. Ca wird in einen offenen Tiegel unter einer Glocke aus Glas mit sehr hohem SiO_2-Geh. (96%) vakuumdicht eingeschlossen. Hierauf evakuiert man die Glocke unter gleichzeitigem induktiven Erhitzen des Tiegels mittels Hochfrequenzstrom zum Austreiben der Gasreste u. läßt dann ein inertes Gas, z. B. Ar, einströmen, bis etwa Atmosphärendruck erreicht ist. Dann erhitzt man den Tiegelinhalt erneut auf etwa 800—900°, so daß das Ca schm. u. mit dem Th-Oxyd in Rk. tritt. Durch weitere Steigerung der Temp. bis auf etwa 1400° wird die Umsetzung vervollständigt. Nach Abkühlung behandelt man den Tiegelinhalt mit verd. Essigsäure u. trocknet die zurückbleibenden Th-Filter, die in bekannter Weise zu kompaktem Metall weiter verarbeitet werden. Das Metall enthält 99,5—99,8(%) Th, <0,005 Ca, etwa 0,005 Mo, etwa 0,005 Fe u. etwa 0,01 SiO_2. (**A. P. 2 446 062** vom 23/1. 1945, ausg. 27/7. 1948.) 818.6449

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Walter Klabunde**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Entfetten von Eisen und Aluminium mit Trichloräthylen.* Die katalyt. Zers. der C_2HCl_3-Dämpfe bei höheren Tempp. wird verhindert durch Zusatz von 0,02—1% eines Alkylesters der HNO_3 mit 2—4 C-Atomen u. der HNO_2 mit 3—6 C-Atomen. Bes. geeignet sind wegen ihres Kp. *Äthylnitrat* u. *Isoamylnitrit.* Außerdem kommen in Betracht: *Propylnitrat, Isopropylnitrat, n-Butylnitrat, 2-Butylnitrat, 3-Butylnitrat, Propylnitrit, Isobutylnitrit, n-Butylnitrit, n-Amylnitrit, Isopropylnitrit* u. *n-Hexylnitrit.* Gute Ergebnisse werden mit 0,1% Zusatz an diesen Stoffen erzielt. (**A. P. 2 436 772** vom 24/8. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 802.6513

American Rolling Mill Co., Middletown, O., übert. von: **Alexander L. Feild**, Baltimore, Md., V. St. A., *Polieren von nichtrostendem Stahl.* Das Polieren von C-armem, nichtrostendem Stahl mit 10—35% Cr oder mehr, sowie gegebenenfalls Gehh. an Ni, Mn, Si, Co, Cu, Mo, W, V, Nb, Ti u. S wird nach dem A. P. 2 442 591 durch Elektrolyse in einer Lsg. ausgeführt, die 80—40(%) konz. HNO_3 u. 20—60 konz. Essigsäure

enthält. Bes. bewährt hat sich eine Mischung von 70 konz. HNO_3 u. 30 konz. Essigsäure. Zum Polieren wird Wechselstrom bei einer Stromdichte von 0,25—4 Amp/sq. in. (0,04—0,6 Amp/qcm) verwendet. Die Temp. des Elektrolyten soll —12 bis +15° betragen u. 25° nicht übersteigen. In dieser Weise können Bleche, Streifen, Drähte, Stäbe u. Rundeisen, aber auch gehämmerte Gegenstände poliert werden. Nach dem Polieren werden die Gegenstände aus dem Bade entfernt u. mit reinem W. abgespült. Sie haben eine glänzende, spiegelähnliche Oberfläche. Nach dem A. P. 2 442 592 werden bei sonst gleichen Maßnahmen 80% konz. HNO_3 (D. 1,4—1,42) oder mehr, Rest W. als Elektrolyt verwendet. (**A. PP. 2 442 591** u. **2 442 592** vom 30/9. 1942, ausg. 1/6. 1948.) 802.6515

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Harry L. Benner** und **Robert R. Bair**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Elektrolytisches Entfernen von Kupferüberzügen von Stahl.* Zur Vermeidung der Polarisation der Anode bei hohen Stromdichten u. des Inlösunggehens von Fe, bes. beim elektrolyt. Ablösen von Cu–Zn-Legierungen werden dem Elektrolyten Phosphationen zugesetzt, z. B. 2—16, vorzugsweise 8 oz. $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ auf 1 gal. eines Bades, das 1—12 oz. CuCN u. 1,6—17,2 NaCN enthält. Dann kann bei 40—90° u. Spannungen von 2,5 V mit Anodenstromdichten von 135 Amp/sq. ft. u. Kathodenstromdichten von 1—50 Amp/sq. ft. gearbeitet werden, ohne daß eine meßbare Polarisation oder Korrosion an der Stahloberfläche eintritt. (**A. P. 2 436 244** vom 25/9. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 805.6517

International Nickel Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Andrew Wesley**, Plainfield, und **Edward Judson Riehl**, Little Silver, N. J., V. St. A., *Nutzbarmachung von Nickel in galvanischen Bädern*, die nicht mehr zur Herst. von Vernickelungen benötigt werden. Unter Benutzung von Fe-Kathoden werden die Stromdichten entsprechend dem fallenden Ni-Geh. der Lsg. eingestellt. Bei Lsgg. mit etwa 10 oz. Ni/gal. (ca. 75 g/l) arbeitet man mit Stromdichten zwischen 20 u. 35 Amp/sq. ft. (2,2—3,8 Amp/qdm), bis etwa 60—75% des Ni als Ni–Fe-Legierung abgeschieden sind u. der Ni-Geh. der Lsg. nur noch etwa 3 oz./gal. (ca. 225 g/l) beträgt. Dann wird die Stromdichte entweder auf etwa 5 Amp/sq. ft. (0,53 Amp/qdm) gesenkt oder auf etwa 45 Amp/sq. ft (4,8 Amp/qdm) gesteigert, bis 85—90% des Ni als etwa 50%ig. Ni–Fe-Legierung abgeschieden sind. Die Ni-Legierung eignet sich bes. als Stahlzusatz. (**A. P. 2 442 629** vom 8/10. 1943, ausg. 1/6. 1948. Can. Prior. 5/10. 1943.) 818.6521

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Aaron Wachter** und **Nathan Stillman**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Verhinderung der Korrosion durch Wasser.* Nitritsalze von organ. prim. Aminen hemmen die Korrosion durch W. u. sind in W. u. in organ. Stoffen löslich. Die erforderlichen prim. Amine haben eine Dissoziationskonstante von mindestens $K_b = 4 \cdot 10^{-4}$ bei 18°, zur Bereitung von Salzen, die bei Tempp. von 20° oder mehr haltbar sind. Sind die Tempp. bes. hoch, denen die Salze beim Gebrauch ausgesetzt sind, z. B. bei der Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen (160—180°), Dampfmaschinen einschließlich Turbinen (75—90°), so müssen Amine ausgewählt werden, die eine genügend hohe Dissoziationskonstante u. ein Mol.-Gefüge haben, so daß die gebildeten Nitritsalze bei diesen Tempp. haltbar sind. Als prim. Amine sind solche der aliphat. Reihe mit gerader oder verzweigter Kette, die auch aromat. oder heterocycl. Reste enthalten können, geeignet, z. B. Methyl-, Isopropyl-, Isobutylamin, 2-Amino-3-methylbutan, 2-Amino-4-methylpentan, verschied. Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decylamine, Paraffinwachsamin, Allyl-, Benzylamin u. ß-Phenyläthylamin, ferner hydroaromat. Amine, wie Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl-, 3.3.5-Trimethylcyclohexylamin u. Tetrahydro-β-naphthylamin. Die Aminnitrite werden zweckmäßig aus dem Amin u. $NaNO_2$ in Ggw. von H_2SO_4 u. Aceton hergestellt. Diese Mittel sind wirksam zur Verhütung der Korrosion durch W. bei Eisenmetallen, bes. Stählen, bei Al, Ni u. ihren Legierungen. Werden sie leichten KW-stoff-Ölen, wie Gasolin, Bzl., Kerosin, zugegeben, so genügen meist 0,005% Nitritsalz. Die Zusatzmenge schwankt aber zwischen 0,001 u. 0,3%. Größere Mengen werden benötigt, wenn es sich um organ., mit W. mischbare Stoffe, wie Alkohole, Ketone, handelt. Nach A. P. 2 432 840 werden Nitrite der entsprechenden tert. Amine verwendet, z. B. Nitrite von Triäthyl-, Tripropyl-, Triisopropyl-, Tributyl-, Triamylamin, Isopropyldimethyl-, Diisopropyläthyl-, sek.-Butyldipropyl-, Di-sek.-butylpropylamin, höhere Trialkylamine, Dimethylbenzyl-, Methyldibenzyl-, Demethylcyclohexylamin, N-Methyl-N-amyl-β-phenyläthylamin sowie N-Isopropylpiperidin. Die Lsg. der tert. Aminnitrite oder ein wss. Extrakt davon soll einen pH-Wert von mindestens annähernd 7 aufweisen. Die Zers. der tert. Aminnitrite findet in wss. Lsg. erst bei Tempp. statt, die beträchtlich über denen liegen, die bei den meisten Korrosionsverhinderungsproblemen in Frage kommen. (**A. PP. 2 432 839** u. **2 432 840** vom 7/10. 1946, ausg. 16/12. 1947.) 802.6539

A. P. Ljuban, Die Untersuchung des Hochofenprozesses. M. Metallurgisdat. 1948. (200 S.) 9 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

Herbert Müller, Die Dämpfungseigenschaften von Kohlenstoffstählen bei Beanspruchungen im elastischen Verformungsbereich. (117 gez. Bl. m. eingekl. Photogr.) 4°. (Maschinenschr.) Freiberg, Bergak., Diss. vom 12/5. 1948.

N. G. Tjurenkow, Die Brikettierung von Erzen. Swerdlowsk-Moskau, Metallurgisdat. 1948. (128 S.) 9 Rbl. [in russ. Sprache].

IX. Organische Industrie.

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton** und **Arthur R. Sexton**, Midland, Mich., V. St. A., *Verfahren zum Stabilisieren von Alkylenglykolen.* Um niedrige Alkylenglykole (mit 2—5 C-Atomen) gegen therm. Zers. zu schützen, setzt man ihnen 1.4-Piperazindiäthanol (I) in Mengen von 0,2—5 Gew.-% (berechnet auf Glykol) zu. So erhält z. B. ein Gemisch von 1 (Gewichtsteil) Äthylenglykol u. nicht über 1 W. einen Zusatz von 0,002—0,05 I. (**A. P. 2 441 793** vom 6/8. 1945, ausg. 18/5. 1948.) 819.475

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton** und **Arthur R. Sexton**, Midland, Mich., V. St. A., *Verfahren zum Stabilisieren von Glykolen.* Um niedrige Alkylenglykole (mit 2—5 C-Atomen) gegen therm. Zers. zu schützen, versetzt man sie mit einem aus der Hartholzdest. stammenden, „gewaschenes Allylöl" genannten Destillationsprod., das in Mengen von 0,2—5% (berechnet auf Glykol) zugesetzt wird. An Stelle dieses Öls wird auch sein durch Erhitzen gebildetes Eigenkondensat mit Vorteil angewandt. Das sogenannte „gewaschene Allylöl" entstammt der bei der Fraktionierung der Hartholzdestillationsprodd. erhaltenen Holzgeistfraktion, deren Rückstand es als rohes Allylöl nach der Behandlung mit W. bildet. Dieses Rohöl mischt man mit Natronlauge zwecks Neutralisierung vorhandener Säuren u. Verseifung beigemischter Ester, wobei bis zum Aufhören der Rk. leicht erwärmt wird. Die zurückbleibende Ölschicht, welche aus wasserunlösl., ungesätt. Alkoholen, Aldehyden u. Ketonen besteht u. zwischen 85 u. 185° sd., wird abgetrennt, sie ist als „gewaschenes Allylöl" bekannt. Um es von hochsd. Terpenen zu befreien, kann man das Öl noch der Dampfdest. unterwerfen. (**A. P. 2 441 794** vom 6/8. 1945, ausg. 18/5. 1948.) 819.475

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton** und **Arthur R. Sexton**, Midland, Mich., V. St. A., *Verfahren zum Stabilisieren von Glykolen.* Um niedrige Alkylenglykole (mit 2—5 C-Atomen) gegen therm. Zers. zu schützen, versetzt man sie mit einer Verb., die durch Erhitzen des der Hartholzdest. entstammenden, „gewaschenes Allylöl" genannten Destillationsprod. (über seine Gewinnung s. vorst. Ref.) mit einer kleinen Menge Anilin auf 150—250° bis zur Beendigung der Rk. erhalten worden ist. An Stelle von Anilin können auch andere Verbb. mit der Atomgruppierung -NHR (worin R H oder ein KW-stoff-Radikal sein kann) Verwendung finden. Geeignete Stabilisatoren werden wie folgt hergestellt: 1. Ein Gemisch von 200 ccm „gewaschenem Allylöl" u. 10 g Ammoniumthiocyanat wird in einem eisernen Autoklaven 1 Stde. auf 170° erhitzt. 2. Ein Gemisch von 100 ccm „gewaschenem Allylöl" u. 10 g Harnstoff wird 3 Stdn. auf 210° erhitzt. 3. Ein Gemisch von 1500 g „gewaschenem Allylöl", 300 g Anilin u. 320 g 32%ig. HCl wird am Rückfluß 21 Stdn. erhitzt. Das Prod. wird mit wss. Alkali gewaschen, die sich bildende Ölschicht abgetrennt u. getrocknet. (**A. P. 2 441 795** vom 6/8. 1945, ausg. 18/5. 1948.) 819.475

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Donald J. Loder** und **Walter Martin Bruner**, *Aminoformale.* Cyanformale werden in Ggw. von NH_3 katalyt. hydriert. Z. B. unterwirft man 111 g α-(Methoxymethoxy)-acetonitril in Ggw. von 200 g NH_3 u. 40 g eines Hydrierungskatalysators der Hydrierung bei 110° unter 50 at Druck. Es entsteht *β-(Methoxymethoxy)-äthylamin* ($Kp._{30}$ 56°). Analog werden *β-[(β'-Methoxyäthoxy)-methoxy]-äthylamin* ($Kp._5$ 34°), *β-(Isobutoxymethoxy)-äthylamin* ($Kp._3$ 50°), *β-Isopropyl-β-(butoxymethoxy)-äthylamin* ($Kp._2$ 65°) sowie *β-Methyl-β-(methoxymethoxy)-äthylamin* ($Kp._8$ 42°) aus den entsprechenden α-Acetonitrilen hergestellt. (**A. P. 2 425 628**, ausg. 12/8. 1947.) 809.528

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: **Henry Dreyfus**, London, England, *Herstellung von Polyalkylenhydrazinen.* Man erhitzt eine aliphat. Dihalogenverb. u. Hydrazin in einem gemeinsamen Lösungsm. am Rückfluß, z. B. in CH_3OH, A., oder Isopropanol, wobei man das Hydrazin in wesentlichem Überschuß anwendet. 1000 (Gew.-Teile) eines 50%ig. Hydrazinhydrats werden in 500 CH_3OH oder A. gelöst u. die Lsg. unter Rückfluß stark gekocht. 77,5 1.6-Dichlorhexan werden im Verlaufe 1 Stde. zugegeben, worauf noch eine weitere Stde. gekocht wird. Die entstandene Lsg. wird schließlich im H_2-Strom unter 50 mm Druck bei 120° destilliert. Das Destillat enthält 250 unverändertes Hydrazin. Der das Hexamethylendihydrazin enthaltende Rückstand wird in W. gelöst u. mit 375 konz. HCl angesäuert, es fällt Hydrazin-

dihydrochlorid aus, welches filtriert wird. Das Filtrat dampft man bei vermindertem Druck bis zur Sirupkonsistenz ein. Nach Erstarrung des Sirups wird 2mal aus Methanol umkryst., man erhält *Hexamethylendihydrazin dihydrochlorid* von ca. 98%ig. Reinheit, F. 142—143°. (A. P. 2 445 518 vom 13/5. 1946, ausg. 20/7. 1948.E. Prior. 10/2. 1943.) 819.534

* **Comp. de produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue,** *Dehydratisieren von Isopropylalkohol.* $(NH_4)_2CO_3$ wird in einem kontinuierlichen Verf. zum Trennen des Azeotrops (I) in Schichten verwendet. I wird mit CO_2 u. einem geringen Überschuß von NH_3 gesättigt. Beim Destillieren der unteren Schicht gehen CO_2, NH_3 u. ein wenig I über, der Rückstand ist H_2O. Die obere Schicht gibt als Rückstand wasserfreien $(CH_3)_2$ CHOH u. als Destillat I. Beide Destillate werden zum Aufarbeiten zurückgeführt. Das Verf. wird auch bes. zum Trennen des H_2O–CH_3CN-Azeotrops empfohlen, das nach E. P. 590 768 (s. nachst. Ref.) erhalten wird. (E. P. 590 767, ausg. 28/7. 1947.) 813.644

* **Comp. de produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue,** *Acetonitril.* Schickt man ein feuchtes Gemisch von C_2H_2 u. NH_3 (geringer Überschuß) bei 300—500° über einen Katalysator, der aus 35(%) Al_2O_3, 61,85 ZnO, 3 Cr_2O_3 u. 0,15 NaOH besteht, so erhält man Acetonitril in nahezu theoret. Ausbeuten. Das Dehydratisieren des Azeotrops wird nach dem Verf. des E. P. 590 767 (s. vorst. Ref.) durchgeführt. (E. P. 590 768, ausg. 28/7. 1947.) 813.644

* **Montclair Research Corp.,** übert. von: **John B. Rust,** *Ester aus Cyanessigsäure und mehrwertigen Alkoholen.* Man läßt die Komponenten in Ggw. eines stark sauren Katalysators aufeinander einwirken, dest. das W. ab u. entfernt den Katalysator. Die erhaltenen Ester dienen als Lösungsmittel u. Weichmacher für Celluloseester oder -äther sowie als insekticide Mittel. (A. P. 2 426 056, ausg. 19/8. 1947.) 809.694

* **Carl T. Bahner,** *Aliphatische Nitroderivate von Cyanessigestern.* Nitroolefine werden mit Cyanessigsäureäthylester (I) oder dessen Homologen in alkal. Lsg. umgesetzt. Z. B. löst man 2 (g) Na in 67 A., versetzt mit 11,3 I u. dann mit 10 2-Nitro-1-buten u. gibt nach 25 Min. 6 Essigsäure u. nach weiteren 90 Min. 500 W. hinzu. Man erhält *γ-Nitro-α-cyancapronsäureäthylester* (Kp.$_1$ 135°). Analog wird I mit 1-Nitro-2-methyl-1-propen in *γ-Nitro-β.β-dimethyl-α-cyanbuttersäureäthylester* (Kp.$_1$ 110—111°) sowie α-Äthyl-I mit 1-Nitro-1-buten in *γ-Nitro-α.β-diäthyl-α-cyanbuttersäureäthylester* (Kp.$_1$ 129—132°) übergeführt. (A. P. 2 426 158, ausg. 26/8. 1947.) 809.695

* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **Edryd Gwylfa Parry,** *Äthylen-bis-(iminodiessigsäure) und deren Salze. Äthylen-bis-(iminodiessigsäure)* erhält man durch Umsetzen eines Äthylendihalogenids mit einem wasserlösl. Salz von $NH(CH_2COOH)_2$ bei 80—100°. Bei der Rk. können ein säurebindendes Mittel, Dioxan oder W. u. ein Emulgierungsmittel zugegen sein. (A. P. 2 419 157, ausg. 15/4. 1947.) 813.848

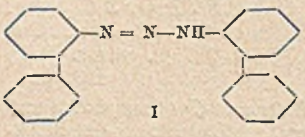
* **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** *Cystein und Cystin.* Man versetzt eine α-Acylaminoacrylsäure oder ein hydrolysierbares funktionelles Deriv. dieser Säure mit einer Thiocarbonsäure. Das erhaltene N.S-Diacetylcystein (oder sein funktionelles Deriv.) hydrolysiert man zum Cystein. Das entstandene Cystein kann entweder gleichzeitig mit dem Hydrolysieren oder daran anschließend zum Cystin oxydiert werden. (E. P. 592 631, ausg. 27/9. 1947.) 813.872

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **James A. Norton** Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, besonders von Xylolen, in der Seitenkette.* o-, m- u. p-Xylylenchloride erhält man aus den entsprechenden Xylolen durch Einw. von mit 1% O_2 oder 5% Luft vermischtem Chlor in Ggw. von Licht, wie Tageslicht oder künstliches Licht, am Rückflußkühler, in Abwesenheit von Metallen, wie Fe u. Al. Eine Zugabe von P_2O_5 ist vorteilhaft für die Lenkung des Cl in die Seitenkette, da etwa vorhandene geringe Mengen Fe u. Al in die entsprechenden, für die Rk. unschädlichen Phosphate umgewandelt werden. Die Rk. wird in Lösungsmitteln durchgeführt, die durch Cl nicht angegriffen werden, man verwendet hierzu zweckmäßig $CHCl_3$ oder CCl_4. Man gibt z. B. zu 106 (Teilen) p-Xylol, die sich in einem gläsernen Reaktionsgefäß befinden, 769 CCl_4. Unter kräftigem Rühren setzt man noch 0,01—0,05 P_2O_5 zu. Nachdem 71 Cl eingeleitet worden sind, führt man 3% Luft in das Einleitungsrohr ein; nach Einleitung von 120 Cl unterbricht man die Rk., dest. das Lösungsm. CCl_4 bei etwas vermindertem Druck bis auf 20% der Gesamtmenge ab, führt den Rückstand in ein nichteisernes Destillationsgefäß über u. fügt noch 0,05 P_2O_5 zu. Durch fraktionierte Dest. gewinnt man aus dem Rückstand 9,8 nicht in Rk. getretenes p-Xylol, 64,5 p-Xylylchlorid, 8,1 p Xylylidenchlorid, 65,3 p-Xylylenchlorid (I), 8,9 höher sd. Stoffe, die I u. p-Chormethylbenzaldichlorid (II)

enthalten, u. 3,6 Rückstand. I wird aus techn. Xylol umkryst., F. 99—101°. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich noch I neben kleinen Mengen p-Xylidenchlorid u. II, aus ihr werden weitere Mengen I abgeschieden. (A. P. 2 446 430 vom 11/11. 1943, ausg. 3/8. 1948.) 819.1145

General Electric Co., N. Y., übert. von: **Robert R. Umhoefer**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Reinigung aromatischer Halogenkohlenwasserstoffe.* Man reinigt aromat. Halogen-KW-stoffe, die aliphat. Verunreinigungen, wie Mineralöl, aliphat. Lösungsmittel u. Lackbestandteile, enthalten, dadurch, daß man sie in Ggw. von Chloriden des Al oder Fe einige Stdn. auf ca. 150—250° erhitzt, die zers. gasförmigen Verunreinigungen hierauf abtreibt u. die festen Zersetzungsprodd. über Fullererde, Silicagel bzw. Entfärbungskohle abfiltriert. (A. P. 2 445 195 vom 24/6. 1944, ausg. 13/7. 1948.) 819.1151

United States Rubber Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Henry H. Richmond**, Guelph, Ontario, Canada, *Herstellung von 1.3-Bis-(o-xenyl)-triazen* mit der wahrscheinlichen Formel I. Seine Herst. ist z. B. die folgende: Zu einer Lsg. von 8,5 g o-Xenylamin in 8,5 ccm konz. HCl (440 g HCl im Liter) u. 300 ccm W. fügt man innerhalb 15 Min. unter Rühren u. Kühlung mit Eiswasser eine Lsg. von 3,5 g 97%ig. $NaNO_2$ in 30 ccm W. u. hält dabei die Temp. auf 5°. Nach weiterem $^1/_2$ std. Rühren setzt man eine Lsg. von 6,8 g Na-Acetat in 15 ccm W. u. hierauf eine solche von 7,5 g o-Xenylamin u. 6,8 g Na-Acetat in 100 ccm Essigsäure unter Rühren zu, wobei die Temp. 10° beträgt. Dadurch wird ein fester Stoff ausgeschieden. Nach 1std. Rühren wird abfiltriert u. mit W. gewaschen. Ausbeute: 15,5 g, F. des Prod. 162—163°. (A. P. 2 448 155 vom 18/10. 1947, ausg. 31/8. 1948.) 819.1200



I

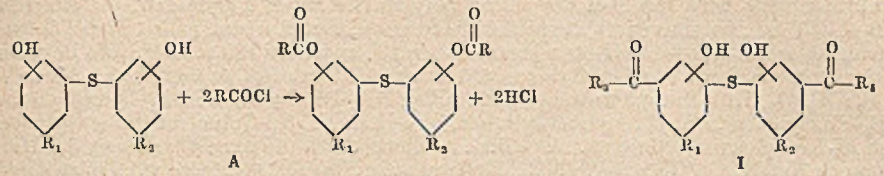
Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Seaver A. Ballard**, Oakland, und **De Loss E. Winkler**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Thiophenolen.* Man läßt ein Phenol, z. B. Phenol, Kresole, Xylenole, Thymol, Naphthol, o- u. p-Phenylphenol, Resorcin, Guajacol, Pseudocumenol, Carvacrol, Brenzcatechin, Chinol, Orcin, Phloroglucin, Pyrogallol, Oxychinol, Anthranol, Phenanthrol, Oxychinolin u. Flavol, mit H_2S in Ggw. oder Abwesenheit eines Dehydrierungskatalysators bei Überdruck in Wechselwrkg. treten. Der H_2S wird dabei zweckmäßig im Überschuß verwendet, u. zwar im Verhältnis 4 : 1 bis 8 : 1. Der Vorgang wird am besten kontinuierlich gestaltet. Als Dehydrierungskatalysatoren dienen z. B. Al-, Th-, Zr-, Zn-, Fe-, Cr-, Mn-, Mg-, Ba-, Ca-Oxyd, sie können auf Trägerstoffen niedergeschlagen sein. Man läßt z. B. H_2S u. Phenol in einem Mol.-Verhältnis von ca. 6 : 1 ca. 2 Stdn. über einen aktivierten Bauxitkatalysator, der unter dem Handelsnamen „Porocel" bekannt ist, aufeinander einwirken, wobei eine Temp. von 550° u. ein Druck von 400—500 lbs./sq. in. herrschen. Die Umwandlung in *Thiophenol* beträgt über 35%. (A. P. 2 438 838 vom 26/4. 1944, ausg. 30/3. 1948.) 819.1343

Monsanto Chemical Corp., St. Louis, Mo., übert. von: **William S. Emerson** und **Victor E. Lucas**, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung von Acetophenon* (I). Man läßt ein sauerstoffhaltiges Gas, wie Luft, O_2, allein oder in Mischung mit inerten Gasen, durch fl. Äthylbenzol (II), welches einen Oxydationskatalysator, vorzugsweise Chromsesquioxyd, aber auch Oxyde bzw. Hydroxyde des Cu, Cd, Mn, Fe, Pb, Co, V, Hg, Co-Oxalat, Pb-Benzoat usw., enthält, streichen, wobei Oxydationsprodd. des II gebildet werden. Zu diesem Prod. fügt man Methylphenylcarbinol u. oxydiert hierauf weiter, so daß schließlich I gebildet wird. (A. P. 2 444 816 vom 14/3. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 819.1576

General Electric Co., New York, übert. von: **William E. Cass**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung von tetrahalogenierten Benzolen und Benzoesäuren.* Man erhitzt ein Gemisch aus W. u. Tetrahalogenphthalsäure (bzw. ihr Anhydrid) bei Überdruck auf Tempp. zwischen 220 u. 280°, wobei in Ggw. einer anorgan. Base, wie KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, oder einer organ. Base, wie Trimethyl-, Tributylamin, Dimethylanilin, Chinolin u. Pyridin, entcarboxyliert werden kann. Man erhält *1.2.3.4-Tetrachlor-, 1.2.3.4-Tetrabrom-, 1.2.3.4-Tetrajod-* u. *1.2.3.4-Tetrafluorbenzole* u. die entsprechenden 2.3.4.5-substituierten Benzoesäuren. (A. P. 2 439 237 vom 15/1. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 819.1614

American Cyanamid Co., übert. von: **Elmer W. Cook**, New York, N. Y., und **William D. Thomas jr.**, Stamford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Acylphenolmonosulfiden und ihren Estern.* Man acyliert ein alkylsubstituiertes Phenolmonosulfid mit einem Acyl-

chlorid in Ggw. wasserfreien Aluminiums durch Erhitzen des Gemisches, bis keine HCl mehr frei wird (Schema A):



Hierauf fügt man wasserfreies $AlCl_3$ ($^2/_3$ Mol auf 1 Mol alkylsubstituiertes Phenolmonosulfid) zu u. erhitzt weiter, bis die HCl-Entw. aufhört. Es wird wahrscheinlich ein komplexes Al-Salz des Alkylphenolmonosulfids gebildet. Man zers. mit kalter verd. HCl, extrahiert mit einem Lösungsm., wäscht u. verdampft das Lösungsm., man erhält ein Prod. gemäß Formel I: R_1 u. R_2 sind Alkylgruppen mit 1—20 C-Atomen, R_3 u. R_4 sind Alkyl-, Aryl-, Alkoxalkyl-, Aroxalkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Cycloalkylgruppen. Die Rk. kann auch in einer Stufe durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel für die Reaktionsteilnehmer dienen Nitrobenzol, CS_2 oder Petroleumnaphtha. Als Acylchloride kommen z. B. in Frage: Butyryl-, Caproyl-, Lauroyl-, Myristoyl-, Stearoyl-, Benzoyl-, Amylbenzoyl-, Amyloxyacetyl-, Naphthenoyl-, Phenylacetyl-, Phenoxyacetyl- u. Phenylstearoylchlorid. Für die Salzbldg. verwendet man z. B. Al-, Pb-, Zn-, Mg-, Cu-, Ba-, Sr-, Cd-, Hg-, Ca-, Cr-, Na- u. K-Oxyde bzw. -Hydroxyde. Zu erwähnen sind die folgenden nach dem Verf. herstellbaren Stoffe: 2-Stearoyl-, 2-Lauroyl- u. 2-Butyryl-4-amylphenolmonosulfid, 2-Butyryl-, 2-Stearoyl-4-methylphenolmonosulfid, 6-Stearoyl-2-amylphenolmonosulfid u. 2-Naphthenoyl-4-methylphenolmonosulfid. Die Verbb. u. ihre Salze sind mannigfacher Anwendbarkeit fähig. Sie dienen als Weichmacher, sind Zwischenprodd. für die Herst. von Netzmitteln, einige Metallsalze sind wertvoll für die Präparation von Insekticiden, in Mineralölen können sie als Reinigungsmittel Verwendung finden. (**A. P. 2 445 939** vom 31/10. 1941, ausg. 27/7. 1948.)
819.2569

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

Pierre Colomb, *Die bituminösen Anstrichstoffe, ihre Rohstoffe und ihre Anwendung.* Vf. gibt der Einteilung von MALLISON den Vorzug vor den amerikan. u. den französischen. Zahlreiche Lackrezepte. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] **2**. 87—91. April 1948.)
340.7092

Erich Stock, *Brauerlacke.* Anforderungen an die Lacke. Ursachen des Auftretens von Fehlern. Beste Brauerlacke: Schellacklsgg. in Sprit 1 : 3 bis 4 für Holz, 1 : 5 bis 6 für Eisen, plastifiziert mit 2% Ricinusöl. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] **2**. 39—40. Febr. 1948.)
340.7116

A. W. Böhnisch, *Über das Tauchlackieren.* Trotz der Kürze eingehende Ausführungen über das Anwendungsgebiet u. die Durchführung der Tauchlackierung u. die Anforderungen an die Tauchlacke. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] **2**. 40—42. Febr. 1948.)
340.7116

United Gas Improvement Co., Pa., übert. von: **Frank J. Soday**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Verwendung von Kohlenwasserstoffharzlösungen als Anstrichmittel.* Die Trockengeschwindigkeit von Anstrichmitteln auf der Basis von KW-stoff-Harzen wird dadurch wesentlich verbessert, daß man gewisse natürliche, die Trocknung hemmende Mittel, welche in solchen Harzen zugegen sind, vor Gebrauch der Harze daraus entfernt. Zu diesem Zwecke wird ein solches Harz, die Lsg. eines solchen Harzes oder das monomere Prod. vor der Polymerisation zum Harz mit einem oder mehreren alkal. reagierenden Stoffen behandelt. So behandelte Harze sind in weniger teuren trocknenden Ölen, wie Leinöl, Fischöl, Perillaöl, Sojaöl u. Gemischen daraus, u. in weniger teuren KW-stoffen, wie Bzn., „V. M.“- u. „P“-Naphtha u./oder Gemischen daraus mit aromat. KW-stoffen lösl. u. dienen als Anstrichmittel für Holz, Metall, Zement, Gußmörtel, Ziegelsteine, Töpferware u. andere. Die Polymerisationsharze erhält man, wenn man die von den teerigen Rückständen befreiten Schweröle, deren Kp. im Siedebereich von 210—350° liegt, so hoch erhitzt, daß alle in diesem Bereich sd. Monomeren verharzen, niedriger sd. Anteile, wie Methylstyrol u. Styrol, dagegen nicht. Das wird z. B. durch 4 std. Erhitzen auf 200° unter Rühren erreicht. Die auf diese Weise gebildeten Harze von gelber bis dunkelbrauner Tönung werden dann durch Vakuumdest. von den öligen Rückständen getrennt, was gegebenenfalls unter Dampfzufuhr vonstatten geht. Zweck-

mäßig ist es allerdings, Leicht- u. Schweröle, also die unter u. die über 210° sd. Öle, vor der Polymerisation durch fraktionierte Dest. voneinander zu trennen. Schon bei dieser Fraktionierung wird ein Teil der leicht polymerisierbaren Polymeren, die innerhalb 210 u. 350° sd., polymerisiert, sie hinterbleiben in diesem Zustand gelöst in der Schweröl-fraktion zurück. Die erhaltenen Harze haben FF. zwischen 185 u. 200°. Die Polymerisation kann in Ggw. von Katalysatoren durchgeführt werden, es eignen sich als solche z. B.: H_2SO_4, HCl, Phosphorsäuren, BF_3, $AlCl_3$, BF_3–Diäthyläther, BF_3–Dimethyläther, BF_3–Phenyläther, BF_3–Phenylmethyläther, BF_3–Dioxan, BF_3–Toluol u. die entsprechenden Al-Komplexverbindungen. Als alkal. reagierende Stoffe zur Behandlung der Harze kommen NaOH, $Ca(OH)_2$, CaO, NH_3, KOH usw. in Frage. Die Harze werden zu diesem Zweck entweder (1) gepulvert u. mit dem trocknen Alkali vermischt, oder (2) mit einer Lsg. des Alkalis etwa in W. gewaschen u./oder ausgelaugt, oder (3) in geschmolzenem Zustand mit dem trockenen Alkali behandelt, oder (4) trocken mit einer Alkalilsg. behandelt. (**A. P. 2 445 643** vom 20/6. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 819.7093

United Gas Improvement Co., Pa., übert. von: **Frank J. Soday**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Verwendung von Kohlenwasserstoffharzlösungen als Anstrichmittel.* Man kann die Trockendauer von Überzügen aus KW-stoff-Harzen, die durch Polymerisation monomerer, in hochsd. KW-stoffen enthaltener ungesätt. KW-stoffe erhalten worden sind (u. deren Gewinnung im vorst. Ref. näher erläutert worden ist), dadurch wesentlich herabsetzen, daß man diese Harze, ihre Lsgg. oder auch den monomeren Stoff vor der Polymerisation mit O_2 oder O_2-haltigen Stoffen, wie Luft, O_3, Benzoylperoxyd, H_2O_2 u. Na_2O_2, behandelt, wobei man entweder (1) das Harz in Form dünner Blätter oder Filme, oder (2) in fein gepulvertem Zustand dem O_2 oder der Luft bei Tempp. zwischen 35 u. 150° aussetzt. Man kann auch O_2 durch das geschmolzene Harz leiten, wobei ein organ. oder anorgan. Peroxyd zugegen sein kann, oder das Harz in einer geeigneten Fl. lösen u. O_2 durch die Lsg. leiten, wobei auch hier wieder ein Peroxyd mitverwendet werden kann. (**A. P. 2 445 644** vom 20/6. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 819.7093

* **Pittsburgh Plate Glass Co.**, übert. von: **Geo E. Eilerman**, *In Wasser dispergierbare Überzugsträger.* Man bereitet eine Paste aus einem hydrolysierten, mit Maleinsäure behandelten natürlichen oder synthet. trocknenden Öl, einem lösl. organ. Amin u. einer wss. Lsg. von Na-Silicat. Beim Verdünnen dieses Trägers mit W. erhält man lufttrocknende Farben, die harte unlösl. Filme liefern. (**A. P. 2 423 230**, ausg. 1/7. 1947.) 809.7093

General Electric Co., übert. von: **John D. Nelson** und **Paul V. Steenstrup**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung poröser Kunstharzmassen* (Phenol–HCHO u./oder Furfural; m-Kresol- oder 3.5-Xylenol–HCHO oder Furfural; Phenol, m-Kresol oder Resorcin u. Furfural; Phenol, Resorcin u. HCHO; Phenol, HCHO u. Aceton oder CH_3CHO; Phenol, Phenylphenol u. HCHO; Phenol, α-Phenyläthylphenol u. HCHO; Phenol, m-Kresol, HCHO u. Furfural). Man stellt eine Mischung her aus einem wasserhaltigen, säurehärtenden, fl. Phenolharz, einem wasserlösl. mit Säure Gas entwickelnden Stoff (z. B. Alkalibicarbonat) u. einer wasserlösl. Sulfonsäure u. zweckmäßig einem wasserlösl. oberflächenakt. Stoff, z. B. Sorbitanmonolauratpolyäthylenäther (I). Bei dem Phenolharz soll das Verhältnis 1,1—1,2 Mol HCHO pro Mol Phenol betragen, ferner werden zweckmäßig 0,3—1,5 Gew.-% (des fl. Harzes) $NaHCO_3$ u. für ein dichtes poröses Harz 5—7% einer 30%ig. Sulfonsäurelsg., für ein leichtes Harz 5—10% der gleichen Lsg. verwendet. Von dem oberflächenakt. Stoff nimmt man 0,05—0,5 Gew.-% des Harzes. Die Temp. liegt vorteilhaft bei 25—28°. — Man erhitzt ca. 1 Mol „82% Phenol" (eine Mischung aus 82—84% Phenol, 3—4% o-Kresol, Rest m- u. p-Kresol), 1,2 Mol einer wss. HCHO-Lsg. u. etwas $Ba(OH)_2$ $^3/_4$—1 Stde. am Rückfluß, macht die M. neutral oder leicht sauer, zweckmäßig bei 50—60° u. auf ein p_H von höchstens 6,5, trennt eventuell unlösl. Salz ab u. entwässert unter red. Druck, bis die Harzviscosität bei 25° 18 000—25 000 cP u. die $D.^{25} = 1{,}22$—1,24 beträgt. Zu 30 (Gewichtsteilen) dieses Harzes gibt man eine Mischung aus 3 einer 30%ig. wss. Lsg. von Phenolsulfonsäure u. 0,06 Tween 20 (I) in einem Behälter, worauf 0,21 $NaHCO_3$ zugesetzt werden. Die M. erwärmt sich nach kurzer Zeit, schäumt u. verfestigt sich. Die porösen MM. dienen zur akust., therm. oder elektr. Isolierung, als Konstruktionsmaterial u. als Schwimm-M. für Flöße, Pontons. (**A. P. 2 446 429** vom 20/10. 1944, ausg. 3/8. 1948.) 811.7179

Wilmington Chemical Corp., übert. von: **Fritz Rostler** und **Leopold Bornstein**, Wilmington, Del., V. St. A., *Kondensieren von Phenol und Formaldehyd* in Ggw. gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe, wie man sie als Abfallprodd. der Mineralölraffinierung, z. B. aus Säureschlamm oder aus dem Lösungsm.-Extraktionsrückstand, erhält. Diese KW-stoff-Gemische enthalten gesätt. Anteile (Weißöl oder Paraffin) (1), die in Phenol–HCHO-Harzen Trübung oder Ölabscheidung verursachen. Es ist zu

beachten, daß die Art des angewandten Phenols (z. B. Handelskresol mit 40% m-Kresol u. wenig o-Kresol oder Handelskresylsäure mit Kp. 190—220° oder 200—240°, Xylenol u. a.) die Verträglichkeit mit I, also Höhe des I-Geh., der noch keine Trübung verursacht, beeinflußt; die Verträglichkeit mit I nimmt zu mit steigendem Geh. an ungesätt. KW-stoff-Anteilen. Sie wird endlich erhöht durch die zusätzliche Anwendung von p-tert.-Amylphenol, Kolophonium u. — geringer — Trikresylphosphat. (A. P. 2 439 824 vom 3/2. 1941, ausg. 20/4. 1948. D. Prior. 30/5. 1938.) 811.7179

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Theodore W. Evans**, Oakland, und **David E. Adelson**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Alkydharz* durch Rk. einer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid (*Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Sebacin-, Malein-, Isobernstein-, Fumar-, Phthal-, Tetrahydrophthal-, Terephthal-, Naphthalindicarbon-, Diglykol-, Dithioglykol-, Dimilchsäure* u. deren Anhydride) mit einem Glycerin- oder Glycidäther mit den Verbb. $-CH_2 \cdot CR : CH_2$, worin R H oder Alkyl mit 1—3 C bedeutet (Allyl, Methallyl, 2- oder 3-Chlorallyl, Äthallyl, Propallyl, Isopropallyl, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Dimethylvinylcarbinyl, Methyl-, Äthyl-, Dimethylisopropenylcarbinyl, Methylbutenylcarbinyl u. deren Mischungen), bei 150—250° in indifferenter Atmosphäre, bis die SZ. auf 10—40 gesunken ist. Das Reaktionsprod. kann durch Erhitzen u./oder O (Luft, Peroxyde) gehärtet werden. — Man erhitzt 22,9 (Teile) *Glycidallyläther* u. 29,6 Phthalsäureanhydrid am Rückfluß in 2 Stdn. auf 180° unter N_2 u. hält bei der Temperatur. Nach 17 Stdn. ist die SZ. auf 42,5 gesunken. Man erhält ein bernsteinfarbenes, sehr viscoses Harz. Mit *Glycerinallyläther* entsteht nach 87,7 Stdn. eine dunkelbraune gummiartige Masse. Man kann diese MM. eventuell mit Trocknern mischen, auf Oberflächen streichen, als Email oder Farbe oder zum Imprägnieren von Holz, Gewebe oder Papier verwenden u. durch Erhitzen oder O-Einw. härten. (A. P. 2 448 258 vom 14/9. 1945, ausg. 31/8. 1948.) 811.7179

Pittsburgh Plate Glass Co., übert. von: **Howard L. Gerhart**, Milwaukee, Wis., und **Leon M. Adams**, Corpus Christi, Tex., V. St. A., *Herstellung von Tetrahydrophthalsäureanhydriden und Alkydharzen.* Man läßt Dien-KW-stoffe oder deren in Monomere dissoziierende Polymere u. Maleinsäureanhydrid (I) unter Druck im Autoklaven reagieren. — Erhitzt man 600 (g) I u. 400 Dicyclopentadien (II) 30 Min. auf 200—210°, so erhält man eine braune, teilweise harzige, in Naphtha nicht völlig lösl. Masse. Erhitzt man aber 240 I, 176 II u. 400 Petroleumnaphtha im Autoklaven 35 Min. auf 200° bei bis 38 lbs./sq. in. Maximaldruck, so erhält man ein Gemenge aus cis-3.6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäureanhydrid u. Naphtha. — Führt man die Kondensation in Ggw. von Mono- oder Diglyceriden von Fettsäuren (Sojabohnen-, Leinöl, entwässertes Ricinusöl) durch, so entstehen Alkydharze. Man erhitzt 16 (lbs.) alkaliraffiniertes Sojabohnenöl, 3 Maleinsäureanhydrid u. 2 Dicyclopentadien im Autoklaven 30 Min. bei 200° u. 3 Stdn. bei 250°, bis eine Viscosität von 100 Sek. erreicht ist. Das Material wird emulgiert u. dient als Emulsionsanstrich. (A. P. 2 436 641 vom 24/12. 1942, ausg. 24/2. 1948.) 811.7179

United States Rubber Co., New York, N.Y., übert. von: **Everett C. Hurdis**, Passaic, N. J., V. St. A., *Polymerisieren von Mischungen aus ungesättigten Alkydharzen mit Vinylverbindungen* in Ggw. der üblichen Katalysatoren u. eines N-Monoalkylmono-(monocyclaryl)-sek.-Monoamins (I) wie *N-Methylanilin, N-Äthyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl-, N-Amyl-, N-Isoamyl-, N-(β-Oxyäthyl)-anilin, N-Äthyl-o-, -m-* oder *-p-toluidin* unter 50°. Die Mischung enthält 20—95% des ungesätt. Alkyds u. 0,005—2 Gew.-Teile pro 100 polymerisierbarer Mischung an I; als Vinylverbb. sind *Styrol, Vinylchlorid, -acetat, Acryl-* u. *Methacrylsäureester* u. *-nitrile* genannt. Man löst zweckmäßig den Peroxydkatalysator in der weniger viscosen Komponente, mischt diese mit der anderen u. gibt endlich I zu. Man setzt I möglichst kurz vor Gebrauch zu, da es seine Wrkg. beim Stehen in der Mischung allmählich verliert. — Man erhitzt 1,05 (Mol) Diäthylenglykol mit 1 Maleinsäureanhydrid in CO_2 auf 170°, bis die SZ. 50 erreicht, u. gibt 70 (Gew.-Teile) davon in eine Lsg. von 2 Benzoylperoxyd in 30 Styrol, das 0,01 p-tert.-Butylbrenzcatechin enthält. In die homogene Mischung gibt man 0,2 N-Äthyl-m-toluidin. Die Mischung polymerisiert in 4 Min. bei 25° bis zur Gelbldg., ohne das Toluidin in 50 Stdn., ohne Toluidin u. Peroxyd in mehreren Monaten. (A. P. 2 449 299 vom 30/12. 1944, ausg. 14/9. 1948.) 811.7181

Dow Chemical Co., übert. von: **Robert C. Reinhardt**, Midland, Mich., V. St. A. *Suspensionspolymerisation von Vinylverbindungen*, z. B. *Vinyliden-, Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acryl-* u. *Methacrylsäurederivaten.* Man verteilt das Monomere unter Rühren in W., das zur Verbesserung der Dispergierung Methylcellulose oder Gummi, auch Pufferstoffe enthalten kann, u. hält die Suspension in einer ersten Polymerisationszone so lange, als sich noch wenig oder kein festes Polymeres abtrennt; in der folgenden

Zone wird die Suspension sehr stark gerührt, damit bei der einsetzenden exothermen Hauptrk. keine Verklumpung erfolgt. In der dritten Zone erfolgt die Fertigpolymerisation unter langsamerem Rühren, um ein Zermahlen der Polymerisatkörner zu vermeiden. — Man leitet Vinylidenchlorid mit 1% Benzoylperoxyd kontinuierlich in einer Menge von 250 g pro Stde. zusammen mit W. in einer Menge von 300 g pro Stde. durch 3 um ihre Längsachse rotierende Behälter, deren Überlauf jeweils zum folgenden Behälter u. schließlich zu einem Filter führt. Das erste u. zweite Gefäß sind je durch eine Querwand mit einem kleinen zentralen Loch je in 2 Zellen von 12 in. Länge u. 8 in. Durchmesser geteilt, das dritte in 6 Zellen derselben Größe, alle mit Einrichtungen zum Bewegen der polymerisierenden Mischungen versehen. Die App. wird bei 25° gehalten, das erste Gefäß rotiert mit einer peripheren Geschwindigkeit von 500—800 (ft. pro Min.), das zweite mit 800—1200, das letzte mit 200—500. (A. P. 2 445 970 vom 21/7. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 811.7181

N. P. Agrapenko, Ss. A. Agrapenko und L. A. Pokrowskaja, Die Gewinnung von Nitrolacken und Nitroemaillen. M.-L. Goschimisdat. 1948. (136 S.) 4 Rbl. 70 Kop. [in russ. Sprache].

W. Ss. Kisselew, Anleitung zu praktischen Arbeiten zur Technologie filmbildender Stoffe. 2. Aufl. M.-L. Goschimisdat. 1948. (384 S.) 15 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Norman Bekkedahl, Fred A. Quinn jr. und **Elmer Zimmermann**, *Vulkanisation synthetischer Kautschukarten mit Hilfe des „Peachey-Prozesses"*. Die Vulkanisation nach PEACHEY erfolgt durch abwechselnde Einw. von SO_2 u. H_2S auf Kautschuk. Die bekannten Kunstkautschuksorten nehmen nach 20—80 Min. unter den Versuchsbedingungen 1,14—3,08% gebundenen S auf. Butylkautschuk vulkanisiert sehr langsam unter geringer S-Aufnahme, Neopren nimmt ohne die typ. physikal. Vulkanisationsmerkmale sehr viel S (15,64% gebundener S) in langer Einwirkungszeit auf. Geringe Beschleunigung der Vulkanisation mit Zn-Weiß, Stearinsäure u. organ. Beschleuniger. (Kautschuk u. Gummi 1. 216—17. Aug. 1948.) 134.7226

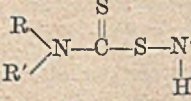
Behre, *Beiträge zur Entwicklung von Kunstkautschukmischungen*. Die von PROSKE (vgl. C. 1949. I. 136) gemachten Angaben über die Wrkg. von Ruß „Elastic" u. „Luv 36" können vom Vf. nicht bestätigt werden, der im übrigen die Verwendung von Gemischen von Rußen in Kautschukmischungen empfiehlt. Abschließende Stellungnahme von **Proske** dazu, der mit „Elastic" allein gut spritzbare Mischungen erhalten hat, während „Luv 36" die Mischungen wohl weicher, aber nicht glatter macht. (Kautschuk u. Gummi 1. 189. Juli 1948.) 134.7236

Werner Esch, *Unsichere Prüfungsergebnisse an Kautschukvulkanisaten*. Eine Unters. einer Reihe von offenbar fehlerhaften Prüfungsergebnissen an füllstoffhaltigen Kautschukmischungen führt zu dem Hinweis, Dehnlasten, Reißlasten u. Reißdehnungen nur an USA.-Prüfstreifen, Einreißwiderstände nur an AYRES-WINKELMANN-Prüfstreifen u. Bestvulkanisationen nur aus dem Höchstwert von Reißlast mal Dehnung zu ermitteln. (Gummi u. Asbest 1. 9—10. Mai 17. Juni 1948.) 134.7248

—, *Die exakte Prüfung von Kautschukvulkanisaten*. Für die von ESCH (vgl. vorst. Ref.) angegebenen fehlerhaften Resultate wird der Mischvorgang verantwortlich gemacht. Die Verwendung von USA.-Prüfstreifen bietet gegenüber den Ringen keine Vorteile. (Gummi u. Asbest 1. 46—47. Sept. 1948.) 134.7248

Godfrey L. Cabot, Inc., Boston, übert. von: **Fred H. Amon**, Weston, und **Fred S. Thornhill**, Hyde Park, Mass., V. St. A., *Herstellung von hydrophilem Ruß* aus granuliertem Ruß, z. B. „Grade 6 Spheron". Davon werden 100 g mit 300 ccm W. u. 300 ccm einer 10%ig. NaOCl-Lsg. bei 30° verrührt. Dabei tritt eine stark exotherme Rk. ein. Der p_H-Wert des Gemisches beträgt 8—9. Er wird durch Ansäuern auf 2 gebracht. Danach wird filtriert, mit W. gewaschen u. bei Tempp. bis zu 100° getrocknet, wobei im allg. 5% W. in dem Ruß zurückbleiben. Er wird mit W. zu einer 30—60%ig. Paste verrührt, die bes. in der *Kautschukindustrie* Verwendung findet. (A. P. 2 439 442 vom 6/2. 1943, ausg. 13/4. 1948.) 808.7227

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Philip T. Paul**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Acylthiocarbamidosulfenamide* der allg. Zus.



,

worin R u. R' je einen organ. Rest darstellen oder Bestandteile eines Ringsyst. sein können u. R'' eine Alkylgruppe bedeutet, erhält man durch Behandlung der entsprechenden Sulfenamide mit dem geeigneten Keten. — Im Verlauf von 6 Stdn. versetzt man eine Lsg. von 35 g N.N-Diäthylthiocarbamidosulfenamid, $(C_2H_5)_2N—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—S—NH_2$, in 200 ccm trocknem Ae. mit Keten (aus 500 ccm Aceton), hält die Reaktionstemp. bei 20° u. hält durch weitere Zugaben von Ae. das Vol. konstant. Treibt man dann den Ae. ab, so kryst. das zurückbleibende Öl beim Stehen aus. Durch Umkrystallisieren aus Bzl.–Ligroin erhält man daraus 19,6 g $(C_2H_5)_2—N—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—S—\underset{\underset{H}{|}}{N}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$, F. 67°. In ähnlicher Weise erhält man *N.N-Dimethyl-N'-acetylthiocarbamidosulfenamid*, F. 136°; *N-Oxydiäthylen-N'-acetylthiocarbamidosulfenamid*, F. 163—164° (aus Morpholylthiocarbamidosulfenamid); *N.N-Diphenyl-N'-acetylthiocarbamidosulfenamid*, F. 167°; u. *N-Methylphenyl-N'-acetylthiocarbamidosulfenamid*, F. 128°. Ohne nähere Angaben über die Eigg. der Verbb. werden auch N.N-Dialkyl-N'-propionyl-, -butyryl- u. -valerylthiocarbamidosulfenamide angeführt. — Die erhaltenen Verbb. dienen als *Zwischenprodd.* sowie als *Vulkanisationsbeschleuniger* für natürlichen u. synthet. Kautschuk. (A. P. 2 441 032 vom 18/6. 1945, ausg. 4/5. 1948.) 813.7227

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Frederick B. Downing** und **Charles J. Pedersen**, Wilmington, Del., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Elastomere wie Kautschuk*, die Metalle wie Cu, Co, Fe u. deren Verbb. enthalten oder mit ihnen in Berührung sind, bestehend aus Verbb. der Formel HO·R·CH:N·R'·OH, worin R u. R' o-substituierte aromat. Reste bedeuten; bes. wirksam sind: *Salicylal-o-aminophenol* (I), *2-Oxy-3-methoxybenzal-*, *2-Oxy-5-methoxybenzal-*, *2-Oxy-3-nitrobenzal-*, *2-Oxy-5-tert.-butylbenzal-*, *2-Oxy-1-naphthal-o-aminophenol*, *2-Salicylalamino-4-aminophenol-*, *2.4-Disalicylaldiaminophenol*. Die Verbb. werden durch Rk. von 1 Mol Aldehyd (2-Oxybenzaldehyd, 2-Oxy-5-chlorbenzaldehyd, 2-Oxy-3.5-dibrombenzaldehyd, 2-Oxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Oxy-6-methylbenzaldehyd, 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd, 2.4-Dioxy- oder 2.6-Dioxybenzaldehyd, 2-Oxy-3-cyan- oder -carboxybenzaldehyd, 2-Oxybenzaldehyd-3-sulfonsäure, 1-Oxynaphthaldehyd-2, Anthrol-2-aldehyd-1, 4-Oxydiphenylaldehyd-3, 3-Oxyphenanthrenaldehyd-4, 1.3-Dioxy-2.4-dialdehydobenzol, 4-Oxypyridin- oder 4-Oxychinolin- oder 7-Oxychinolinaldehyd-3) mit 1 Mol Amin (3-Aminophenol, 2-Amino-5-methyl- oder -4-nitrophenol, 2.4-Diaminophenol, 2-Amino-6-isopropylphenol, 2-Amino-4-acetylaminophenol, 2-Aminonaphthol-1, 1-Aminonaphthol-2, 3-Amino-4-oxydiphenyl, 2-Amino-3-oxypyridin, 3-Amino-4-oxychinolin) hergestellt. Die Schutzmittel müssen in der ca. 3—10fachen Menge des anwesenden Metalls angewandt werden. Die Wrkg. ist nach Art des Metalls verschieden, so entaktiviert I Cu, Co u. Fe, aktiviert aber die katalyt. Wrkg. von Mn u. aktiviert an sich inakt. Ni. Neben diesen Metalldeaktivatoren werden auch die üblichen Alterungsschutzmittel angewandt. Ähnliche strukturelle Verbb. ohne o–OH-Gruppen an jedem Ring sind keine brauchbaren Metalldeaktivatoren. (A. P. 2 442 200 vom 27/9. 1941, ausg. 25/5. 1948.) 811.7231

XV. Gärungsindustrie.

Richard Koch und **Annemarie Herbst**, *Zur Frage der morphologischen Variation von Torulopsis utilis.* Im Gegensatz zu der C. 1944. I. 552 referierten Arbeit von FINK, GAILER u. GLAUBITZ wurde festgestellt, daß keine Variationen morpholog. Charakters bei *Torulopsis utilis* auftreten. Hinweis auf die möglichen Fehlerquellen bei den früheren Arbeiten. Einzelangaben über die Ergebnisse näher beschriebener eigener Versuche. (Branntweinwirtschaft 2. 193—95. Juli 1948. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe, Mikrobiolog. Abtlg.) 163.7532

—, *Auswertung der Hefe als Nährmittel und Vitaminquelle.* Bericht über die Verwertung der bes. in den USA. anfallenden großen Mengen von Bierhefe, die nach Spezialentbitterungsverff. zum Teil plasmolysiert u. mit dem hierbei gewonnenen Vitamin B_1-Konzentrat angereichert werden. In Großbritannien erfolgt der Ausbau von Nähr- u. Futterhefe in Anlehnung an die Brennereiindustrie, in Deutschland werden neben der Ausnützung der Brauereihefe noch Nähr- u. Futterhefe auf Sulfitablaugen- u. Holzzuckerwürzenbasis erzeugt. Günstigste Verff. sind die nach SCHOLLER u. das WALDHOF-MANNHEIM-Verfahren. In Belgien wird lediglich Trockenfutterhefe hergestellt. Einige Verhefungs- u. Plasmolysierverff. sind näher beschrieben. (Branntweinwirtschaft 2. 241—43. Aug. 1948.) 163.7532

Curt Enders (unter Mitwirkung von **Karl Dirr**, **Heinrich Lüers**, **Hans Sedlmayer** und **Carl Stielger**), *Das Bier. Eine physiologische, volkswirtschaftliche und psychologische*

Beleuchtung seiner Existenzberechtigung auch in Notzeiten. Krit. Zusammenfassung u. Beurteilung der Fragen nach wirtschaftlichen u. physiol. Zweckmäßigkeiten, Gerste unmittelbar über das Tier der menschlichen Ernährung zuzuführen oder die Gerste durch den Brauprozeß in ihrer ernährungswirtschaftlichen Wrkg. besser auszunutzen. Im einzelnen werden behandelt: Wrkg. des A., des CO_2, des Bierextraktes, der Extraktbestandteile, der Hopfenbitterstoffe, der Gerbstoffe u. a. im Bier enthaltener Stoffe. Im Zusammenhang mit der Durstlöschung wird die Bedeutung der Biertemp. besprochen. Außerdem wird die ernährungs- u. volkswirtschaftliche Stellung der Bierbereitung ausführlich erörtert. — Tabellen u. Literaturzusammenstellung. (Brauwelt 1948. 237—45. 10/6.) 163.7550

—, *Die ernährungsphysiologische Bedeutung des Bieres.* Angaben von de Leuzen im „Petit Journal du Brasseur" über an sich bekannte Tatsachen. (Brauerei 2. 130. 14/8. 1948.) 163.7550

J. Ernst, *Erfahrungen aus biologischen Betriebskontrollen.* Aufzählung der durch die zeitbedingten Verhältnisse zahlreich auftretenden Schwierigkeiten bei der Herst. biolog. einwandfreien Bieres bzw. Bierersatzgetränkes. Bes. die Haltbarkeit der Getränke macht große Sorgen, da leicht ganze Biersude dem Verderben durch Fremdorganismen anheimfallen. Hinweise auf die Ursachen u. Notwendigkeit einer ständigen Betriebskontrolle. (Brauwelt, Ausg. B 1948. 437—39. 14/10.) 163.7550

J. Ernst, *Über die Herstellung des Ersatzgetränkes aus Malz und Hopfen.* Ausführliche betriebstechn. Anweisungen zur Erzeugung eines bierähnlichen Getränkes mit 1,5—1,7% Stammwürzegeh. von der erforderlichen Malzbeschaffenheit über den Brauprozeß bis zum Carbonisieren des fertigen Produktes. Angaben über die Haltbarkeit. (Brauwelt, Ausg. B 1948. 337—43. 19/8. Weihenstephan, Brautechn. Vers.-Stat.) 163.7550

Albert M. Fischer und **John E. Mistarz,** Chicago, Ill., V. St. A., *Reinigen von Brauereihefe.* Nach dem Absieben von Trub u. Hopfenharzen wird die Hefesuspension in kon. Gefäßen bei etwa 0,5° unter Rühren mit W. gewaschen u. im Waschw. lösl. Stoffe sowie andere Verunreinigungen im oberen Teil des Gefäßes seitlich abgelassen. Nach Entfernen des Waschw. wird Würze eingeführt u. bei etwa 10° die Hefeaufschlämmung unter Rühren belüftet. Schließlich folgt Lagerung im Tank vor neuer Verwendung. — Vorrichtung. (A. P. 2 448 927 vom 19/6. 1942, ausg. 7/9. 1948.) 823.7533

George A. Jeffreys, Salem, Va., und **Nelson Littell,** New Canaan, Conn., V. St. A., *Gewinnung von Hefe und hefe- und vitaminhaltigen Produkten.* Die Hefe (I)-Vermehrung findet auf einem mehr oder weniger fein gekörnten Stoff bei genügender Belüftung statt. Hierzu wird z. B. eine Mischung von 80 (Teilen) Weizenkleie, 10 Sojamehl u. 10 Malzspreu mit 0,75%ig. H_2SO_4 angefeuchtet u. 10—20 Min. auf einem Sieb liegend gedämpft. Nach dem Abkühlen wird eine mit Hefenährsalzen versetzte Melasselsg. nach Pasteurisation, Filtration, Hefezusatz u. Zusatz von mit Bacillus acidophilus gesäuerter Milch über die M. gesprüht. Sodann wird erwärmte Luft (etwa 30°) mit 90% rel. Feuchtigkeit durch die M. geleitet, worauf nach etwa 24 Stdn. der Prozeß beendet ist. Die Aufarbeitung der an Hefe angereicherten, stark vitaminhaltigen u. nährstoffreichen M. erfolgt je nach dem Verwendungszweck durch Erhöhung der Lufttemp. auf z. B. 43°, 50—60° oder 82°. (A. P. 2 440 545 vom 3/11. 1941, ausg. 27/4. 1948.) 823.7533

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

John V. Ziemba, *Verwendung von Aluminiumdosen für Nahrungsmittelkonserven in den Vereinigten Staaten und in Europa.* Für Nahrungs- u. Genußmittelkonserven aller Art hat in Europa der Gebrauch von Al-Dosen außerordentlich zugenommen, während man in den V. St. A. bei Weißblechdosen geblieben ist. Die Vor- u. Nachteile beider Verpackungsarten werden ausführlich diskutiert: chem. scheinen keine Unterschiede zu bestehen, mechan. sind Al-Dosen jedoch weniger widerstandsfähig. — 4 Abbildungen. (Food Ind. 20. 94—95. 228—30. April 1948.) 121.7634

D. B. Pratt jr., *Die Beschaffenheit der 1948er Weizenernte in den Vereinigten Staaten* Die chem. Zus. des 1948er Weizens in den USA. weicht bes. bzgl. des *Proteingeh.* vom Durchschnitt ab; dieser ist im allg. 0,5—1% höher als sonst. Das Protein ist weicher als bei früheren Ernten, der Kleiegeh. geringer als im Durchschnitt, ebenso der Aschegeh. (dieser um 0,01—0,02%), der W.-Geh. beträgt 11—13%. Das Mehl ist heller als sonst u. erfordert 10% weniger Bleichmittel. Der Spätweizen aus Südillinois, Ohio u. Indiana hat dagegen 0,25—0,5% weniger Protein, weniger W. u. n. Aschengehalt. Sein Mehl ist etwas weißer als sonst u. erfordert 5% weniger Bleichmittel. (Food Ind. 20. 120. 212—13. Sept. 1948. Chicago, Ill., Eckhart Milling Co.) 121.7664

E. S. Stateler, *Herstellung von Maisflocken.* Ausführliche Beschreibung der Herst. der verschied. in den V. St. A. angebotenen Arten von Maisflocken (mit Zusätzen von Fetten, Ölen, Käse, Zucker oder anderen Geschmacksvariationen). — 9 Abbildungen. (Food Ind. 20. 108—09. Mai 1948. Chicago, Ill.) 121.7664

—, *Verbesserungen in der Fruchtsaftfabrikation der USA.* Zu den Fortschritten in den Fruchtsaft (I)-Gewinnungsmethoden muß vor allem die Herst. klaren I mittels Aspergillusprāp. genannt werden, wobei durch Enzymwrkg. das Pektin in Zucker u. Aminosäuren zerlegt wird. Dagegen wird z. B. Kirsch-I zunächst auf 93° erhitzt u. dann nach Zusatz von 0,5 g/l akt. Erden grob- u. feinfiltriert. Beliebt sind jedoch I mit suspendiertem Fruchtmark. Neben den üblichen Antiseptica spielen nach Forschungsergebnissen die freien, undissoziierten Säuremoll. eine Rolle, die entsprechend dem p_H mit den Säurelonen im Gleichgewicht stehen. So genügen z. B. 250 mg Benzoesäure, 40 mg Salicylsäure oder 4 mg SO_2 je l Liter I. Auch p_H-Einstellung auf 4—4,5 bewirkt das gleiche. Zur Erhaltung des Vitamins C bei Citrus-I muß vor allem die Ggw. von Luft beim Pasteurisieren abgehalten werden. Prakt. Winke für Citrusverarbeitung. (Branntweinwirtschaft 2. 118—19. April 1948.) 163.7706

M. L. Speck, *Pasteurisierung von Sahneeis.* In Sahneeis ist *Micrococcus freudenreichii* viel widerstandsfähiger als in Milch oder wss. Lösungen. Die Pasteurisierung von Sahneeis muß daher 2—4mal stärker als die von Milch durchgeführt werden. Man behandelt es z. B. 19 Sek. bei 180° F (82° C) oder 30 Min. bei 160° F (71° C) in einem „HTST"-(= High Temperature Short Time)-Pasteurisierapparat. (Food Ind. 20. 199. April 1948.) 121.7728

Arthur C. Beckel und **Letta J. de Voss**, Peoria, **Paul A. Beiter**, Pekin, und **Allan K. Smith**, Peoria, Ill., V. St. A., *Herstellung eines eiweißreichen Sahne- und Schlagkrempulvers aus Sojamehl* für die Konditorei u. Zuckerwarenindustrie. Das ölhaltige Sojamehl wird mit A. extrahiert, wobei das Öl u. die Bitterstoffe entfernt werden. Darauf wird das Mehl mit 3—10 Teilen W. extrahiert, der wss. Extrakt durchlüftet u. gegebenenfalls ein Dickungsmittel zugesetzt. (**A. P. 2 444 241** vom 21/5. 1946, ausg. 29/6. 1948.) 808.7705

Florida Frozen Fruits, Inc., übert. von: **Richard Holzcker**, Lake Wales, Fla., V. St. A., *Konzentrieren von wässerigen Lösungen, Mischungen, Emulsionen und Dispersionen.* Die Fl. wird im Vakuum bei 4,5—3 mm Hg derart konz., daß neben dem verdampfenden W. noch beträchtliche Mengen Eis abgeschleudert werden können. Dem konz. Muttersaft wird das Aroma erhalten u. in der Fl. gelöster O_2 entfernt. Anwendbar für Fruchtsäfte, Extrakte, Milch usw. — Beschreibung der Vorrichtung. Abbildung. (**A. P. 2 448 802** vom 29/12. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 823.7707

Tobin Packing Co., Inc., Albany, übert. von: **George L. Cross**, Loudonville, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Fleischerzeugnisses.* Vom Knochen gelöstes Fleisch(I) wird zu einem Teil grob zerkleinert, zum anderen Teil in koll.-ähnliche M. übergeführt. Diese Verfahrensschritte sollen bei Tempp. unter 10° durchgeführt werden. Sodann wird Talg, Liesen oder Fett fein zerkleinert u. bei 32—49° mit W. zu einer Emulsion vorarbeitet. Letztere wird nun mit der I-M. gemischt, kurz durchgefroren u. dann in Scheiben geschnitten. Das Prod. bleibt bei der Zubereitung saftiger u. behält seinen Geschmack. (**A. P. 2 440 168** vom 8/12. 1944, ausg. 20/4. 1948.) 823.7751

Sun Chemical Corp., New York, übert. von: **Frederick K. Daniel**, New Gardens, N. Y., V. St. A., *Fraktionierung von Milch.* Die Milch wird durch Dialyse in 2 Lsgg. zerlegt, von denen die eine die *Salze*, den *Milchzucker* u. die sonstigen diffundierbaren Bestandteile u. die andere das *Fett*, *Albumin*, *Casein* u. die übrigen Koll. enthält. Das Verf. hat den Vorteil, daß die Trennung nicht, wie bisher, unter Zusatz von Chemikalien oder Anwendung von Wärme ausgeführt wird, wodurch man die festen Bestandteile rein u. unverändert für die Weiterverarbeitung erhält. Es wird prakt. so ausgeführt, daß schmale, hohe Dialysenzellen mit Cellophanmembranen nebeneinander angeordnet sind u. abwechselnd Milch u. W. enthalten. Da die von Salzen u. Zucker befreite Milch eine geringere D. als die n. hat, steigt sie längs der Membranen nach oben u. wird dort weggeleitet, während von unten in dem gleichen Maße Frischmilch zugeführt wird. Das Verf. kann auch mit Magermilch u. Kondensmilch ausgeführt werden. Man arbeitet vorzugsweise bei 40—60° F (4—16° C). (**A. P. 2 437 080** vom 10/3. 1944, ausg. 2/3. 1948.) 805.7757

W. G. Burton, The Potato: a survey of its history and of factors influencing its yield, nutritive value and storage. London: Chapman & Hall, Ltd. 1948. (XIV+319 S. u. 15 Taf.) 25 s.

E. M. Mark and George F. Stewart, Advances in Food Research. Vol. 1. London: H. K. Lewis and Co., Ltd. 1948. (XV+459 S.)

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

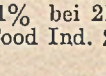
A. C. Beckel, P. A. Belter und **A. K. Smith**, *Extraktion von pflanzlichen Ölen mit Alkohol.* Die Dest. des zur Extraktion von pflanzlichen Ölen verwendeten A. kann erspart werden, wenn der A. nach Abtrennung des Öls auf weniger als 77° F (25° C), vorzugsweise auf 32° F (0° C) abgekühlt wird. Dann scheiden sich die Ölreste u. Nebenprodd. der Extraktion ab, u. es verbleiben im A. z. B. bei Sojaöl nur 4,3% gelöste Stoffe. Der immer wieder so gereinigte A. kann 85mal hintereinander benutzt werden. Die Energieersparnis bei Kühlung gegenüber der Dest. beträgt 30%. (Food Ind. 20. 204. 206. April 1948.) 121.7894

B. W. Beadle, O. H. M. Wilder und **H. R. Kraybill**, *Gelbes Fett bei Schweinen.* Die Verfütterung von *Leinsaat* an Schweine führt zu einer verstärkten Bldg. von gelblichem Fett. Verss. an Ratten hatten das gleiche Ergebnis. Die chem. Unters. der Fette ergab, daß sie gewisse Mengen von ungesätt. Fettsäuren speichern können, wenn diese in der Nahrung reichlich vorhanden sind. Mit dem Vorhandensein dieser Säuren im Fett wird dessen Gelbfärbung erklärt. (Food Ind. 20. 189. Mai 1948.) 121.7896

I. Griewahn und **B. F. Taubert**, *Ein neues Antioxydationsmittel für Schweinefett.* Ein solches ist das kürzlich entdeckte *δ-Tocopherol.* Ein Zusatz von 0,02—0,1% zu Schweinefett oder Speck ist wirksamer als die gleichen Mengen an *α-, β-* u. *γ-Tocopherol*: die Aktivitätsmessungen nach dem Swift-Test ergaben für die Konz. von 0,1% bei 212° F (100° C) Werte von 1, 1,3, 2, 2,5 für *α-, β-, γ-* u. *δ*-Tocopherol. (Food Ind. 20. 212. April 1948.) 121.7896

General Mills, Inc., Del., übert. von: **Jakob L. Jakobsen**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung von stabilisierten, nicht brechenden pflanzlichen Ölen*, welche beim Erhitzen keine Abscheidungen, z. B. von Phosphatiden, geben, durch Behandlung der Rohöle mit 0,1—1% von halogenierten niedrigmol. aliphat. Säuren, z. B. mit *polychlorierter Essigsäure*, u. durch Zusatz von Wasser. Dabei bilden sich zwei Phasen: die Ölphase, welche frei von brechenden u. sich ausscheidenden Begleitstoffen ist, u. eine wss. Phase, welche die halogenierte Säure u. die entfernten Begleitstoffe enthält. — 1150 g rohes *Sojaöl* werden, auf 70° erwärmt, mit 2% W. verrührt, auf 85° innerhalb etwa 10 Min. gebracht u. dabei etwa 50 Min. lang gehalten. Danach wird absitzen gelassen u. filtriert. Das auf diese Weise degummierte Öl wird mit 2% einer 30%ig. wss. *Trichloressigsäure* 1 Stde. bei 35—60° verrührt u. über Nacht stehen gelassen. Dabei entsteht ein Nd., welcher durch Filtrieren entfernt wird. Das Öl ist stabilisiert. (**A. P. 2 448 434** vom 5/10. 1946, ausg. 31/8. 1948.) 808.7895

I. B. Williams Co., Glastonbury, übert. von: **Herbert H. Guest**, West Hartford, Conn., V. St. A., *α-Oxyäther von Fettsäuren* der allg. Zus. I, worin R einen höheren Alkylrest (Decyl bis Hexadecyl), R' H oder Alkyl u. Q eine substituierte aliphat. Gruppe mit mindestens einer OH-Gruppe bedeutet, erhält man durch Umsetzen eines α-Halogen-



I

deriv. einer gesätt. höheren Fettsäure mit 12—18 C-Atomen, ihrer Salze oder Ester mit einem Alkalimetallderiv. eines geeigneten mehrwertigen Alkohols, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin (II) oder 2-Methyl-2.4-pentandiol. — Die neuen chem. Verbb. finden bei der Herst. von Seifen u. kosmet. Prodd. Verwendung. — 200 (g) II entwässert man durch Dest. mit 100 Xylol zuerst bei gewöhnlichem u. dann unter vermindertem Druck, bis alles W. u. der KW-stoff entfernt sind. Das erhaltene wasserfreie II versetzt man mit Na-Äthylat, das man aus 5 Na u. 100 absol. A. hergestellt hat, u. dest. den A. ab. Zu der so erhaltenen Lsg. von Na-Glycerinat in Glycerin gibt man eine Lsg. von 45 α-Bromstearinsäuremethylester in 50 Xylol. Man rührt u. erhitzt $^1/_2$ Stde. unter Rückfluß, löst das Reaktionsgemisch in W., säuert mit 10%ig. H_2SO_4 an u. trennt, gegebenenfalls nach Zugabe von Xylol oder anderen Lösungsmitteln, die substituierte Fettsäure von der sich absetzenden unteren wss. Schicht ab. Nach dem Abdestillieren des Lösungsm. erhält man die reine α-Glycerylstearinsäure, $C_{18}H_{33}\cdot CH(COOH)\cdot OCH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH$, VZ. 150, Acetylzahl 245, wachsähnliche feste M., schm. ohne scharfen F. bei ca. 40—50°, unlösl. in W., mit dem sie aber beständige Emulsionen bildet, bei gewöhnlicher Temp. in A. löslich. Die seifenähnlichen Na-, K- u. Aminsalze der Säure schäumen stark, sogar in Salzwasser. Das Na-Salz ist im Gegensatz zu Na-Stearat in W. leicht löslich. — In ähnlicher Weise können ferner erhalten werden: α-Äthylenglykolstearinsäure; α-Propylenglykolstearinsäure; α-Gly-

cerylpalmitinsäure, wachsähnliche niedrigschm. feste M., leicht lösl. in A. u. emulgierbar mit W.; α-Propylenglykolmyristinsäure, VZ. 186; oder α-Propylenglykollaurinsäure. (A. P. 2435828 vom 27/9. 1944, ausg. 10/2. 1948). 813.7915

I. B. Williams Co., Glastonbury, übert. von: **Herbert H. Guest**, West Hartford, Conn., V. St. A., *α-Oxyätherfettsäureseife.* Man verwendet die nach A. P. 2 435 828 (s. vorst. Ref.) erhältlichen Säuren in Form der Alkali- oder Aminsalze als Seifenerzeugnisse. Bei der Herst. der Säuren ist es nicht immer erforderlich, die freien Säuren zu gewinnen, vielmehr kann das zuerst vorhandene Alkalisalz nach der Entfernung der während der Rk. entstehenden Salze, gut schäumend in jeder Wasserart, als Seifenerzeugnis verwendet werden. Zur Herst. der Alkanolaminseifen trennt man erst die freie Säure ab u. neutralisiert sie dann mit der gewünschten Base. Die neuen Seifen sind, da sie die Haut nicht reizen, bes. gut zur Verwendung in Rasierpasten, Rasierseifen u. kosmet. Artikeln geeignet, in denen sie erweichend u. emulgierend wirken sollen. Geeignete Rasierpasten bestehen z. B. aus: 20—40(%) α-glycerylstearinsaurem Na, 14—35 Stearinsäure (I), 6—15 wss. KOH-Lsg. (D. 1,5) (II) u. im übrigen aus W.; oder 30 α-glycerylstearinsaurem K, 30 I, 12 II u. 28 Wasser. Zur Herst. von Aminseifen verschmilzt man z. B. 50 g α-Glycerylstearinsäure (III) mit 10 g (25%ig. Überschuß) Monoäthanolamin u. verrührt zu einer homogenen Paste. Die erhaltene Monoäthanolaminseife von III ist leicht lösl. in W. u. ist ein gutes Reinigungs- u. Emulgierungsmittel. Ein ähnliches Prod., das man durch Neutralisieren von 20 g α-Glycerylpalmitinsäure mit der berechneten Menge (6 g) 2-Amino-2-methyl-1.3-propandiol erhält, stellt eine weiche sehr wasserlösl. Paste von ausgezeichneter Netzwrkg. dar, die sehr gut für die Herst. von Rasierseifen Verwendung finden kann. (A. P. 2435829 vom 13/11. 1944, ausg. 10/2. 1948.) 813.7915

XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw.

Walter Kling, *Über Textilhilfsmittel. Grenzflächenaktive Verbindungen in der Textilveredlung.* Einleitend wird der Begriff „grenzflächenakt." erläutert u. dann auf den Mol.-Bau grenzflächenakt. Verbb. sowie deren Wirkungsweise eingegangen. Ferner wird eine Systematik wasserlösl. grenzflächenakt. Verbb. gegeben, u. deren Hauptgeigg. werden geschildert. (Melliand Textilber. 29. 275—81. Aug. 1948.) 104.7960

A. Chwala und **A. Martina**, *Theorie und Praxis der ionogenaktiven und ionogenaktiven seifenartigen Stoffe.* Überblick über den gegenwärtigen Stand der theoret. u. prakt. Kenntnisse; Klassifizierungsprobleme; Lösungszustand der seifenartigen Stoffe in wss. Dispersion; Konst. u. koll.-chem. Wrkg. der seifenartigen Stoffe; prakt. Anwendung; Bemerkungen u. Winke für die Praxis. (Textil-Rdsch. [Schweiz] 2. 147—61. Mai 1947. Wien.) 285.7960

A. Klein, *Das Bleichen von Watte für die Wundbehandlung.* Es werden genaue Arbeitsvorschriften über das Bleichen der Watte u. deren Weiterverarbeitung gegeben. (Ind. textile 65. 320. Okt. 1948.) 104.7970

Friedrich Tobler, *Prinzipien und Fortschritte der Faserforschung.* Überblick der Entw. der Bastfasergewinnung. Die biolog. Flachsröste sowie neuere chem. Aufschlußverfahren. Neue Methoden zur Bewertung der Bastfasern. Faserausbeutezahlen. Beurteilung von Faserschäden an der lebenden Pflanze. (Textil-Rdsch. [Schweiz] 3. 149—52. Mai 1948. Weggis.) 285.7974

J. B. Speakman, *Querbindungs- und Polymerisationsreaktionen in Keratin.* Übersicht über neuere Arbeiten des Verfassers. Rolle der Salz- u. Cystinbindungen beim Färben, Filzen u. Walken der Wolle. Methoden zur Herabsetzung des Filzvermögens der Wolle. Chem. Einw. auf Keratinfasern, um durch neue Querbindungen die Faser zu stabilisieren. Schrumpfung (Superkontraktion) u. Fixierung gedehnter Fasern (Permanent set) in ihren Beziehungen zu chem. Spaltungsrkk. u. Neubldg. von Querbindungen. Möglichkeiten, Keratinfasern bei niedrigen Tempp. zu fixieren. Polymerisationsrkk. auf der Oberfläche der Wollfaser (Anhydrocarboxyglykokoll, Diisocyanate). Einlagerung von Polymeren im Innern der Fasern (Äthylensulfid, Vinylverbb., Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat, Polyäthylenimin). Die Polymeren versteifen die Wollfaser, setzen das Filzvermögen herab u. erhöhen die chem. Widerstandsfähigkeit der Faser u. sind daher geeignet, Wollschäden auszugleichen. (Textil-Rdsch. [Schweiz] 2. 243—51. 283—90. Aug. 1947. Leeds.) 285.7992

S. Blackburn und **H. Lindley**, *Der Mechanismus von Fixierung und Überkontraktion bei Wollfasern.* Im Gegensatz zu der Theorie von Speakman über den Chemismus von Fixierung u. Überkontraktion tier. Haare wurden weder R–S–NH- noch –CH=N-Bindungen in Wolle gefunden, welche mit schwach alkal. Pufferlsgg. gekocht worden

war. Es ist unwahrscheinlich, daß die erste maßgebende Spaltungsrk. innerhalb der Wollfaser in einer Hydrolyse des Cystins besteht. Die Fixierung gedehnter Wollfaser (64's Merino) ist sehr unbeständig, wenn man die entlastete Faser länger als üblich in W. kocht. Das Ausmaß der Fixierung hängt ferner davon ab, wie lange die gestreckte Faser in kaltem W. belassen wird, bis sie in den verschied. Pufferlsgg. kochend fixiert wird. Ähnliche Wrkgg. des zeitlichen Spannungsabfalles wurden auch bei Kontraktionsverss. beobachtet. Langsam gedehnte Fasern kontrahieren nur um etwa 5% der ursprünglichen Länge. Wenn man Wollfasern um 40% dehnt u. 2 Min. dämpft u. anschließend mit kalten Pufferlsgg. behandelt, findet man bei sauren p_H-Werten eine rasche Fixierung. Der Temp.- u. p_H-Wechsel der Faser zwischen Kochung in der Pufferlsg. im gedehnten u. Dämpfung im entlasteten Zustand bestimmt den Grad der Fixierung. Man behandelte z. B. eine um 40% gedehnte Wollfaser 1 Min. in sd. Puffer p_H 9, legte in kaltes W. u. kochte nach Entlastung in W. eine Stunde. Es ergab sich eine Fixierung von 20%, obwohl die Fixierungsdauer nur 1 Min. betragen hatte. —Die Carboxylgruppen der Wolle wurden mit Methyljodid, Methylbromid, oder Methanol-Salzsäure verestert. Methylierte Wolle verkürzte sich in sd. $NaHSO_3$-Lsg. weniger stark als unbehandelte Wollfasern, während die Fixierung vergrößert war. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zur Auffassung, wonach Superkontraktion von der Spaltung, Fixierung von Neubldg. von Querbindungen zwischen den Ketten stammt, da bei der Veresterung keine Querbindungen entstehen können. — Superkontraktion u. Fixierung beruhen auf dem Ausgleich zwischen der verkürzenden Tendenz der polaren Gruppen u. der Stabilisierung durch Querbindungen (H-Brücken, Salzbindungen, Cystinbrücken). Durch Veresterung der Carboxylgruppen erhält die Wollfaser eine vermehrte positive Ladung, u. die gegenseitige Anziehung der polaren Gruppen wird vermindert, daher muß die Kontraktion abnehmen. Bei der Fixierung kommt es zum Abgleiten gespannter Peptidketten, wenn deren Adhäsion durch geeignete Mittel, z. B. heißen Wasserdampf herabgesetzt wird. Nach dem Abfall der Spannung reicht die innere Energie nicht mehr aus, um die Faser bei nachfolgendem Dämpfen zusammenzuziehen, so daß eine Fixierung der Dehnung erreicht wird. — 11 Abbildungen, 4 Tabellen. (J. Soc. Dyers Colourists **64**. 305—14. Sept. 1948. Wool Ind. Res. Assoc. Leeds 6.) 285.7992

H. J. Hall, *Unschrumpfbare und nicht filzende Wolle in Geweben aus reiner Wolle und aus Wolle-Kunstfaser-Mischungen durch Verwendung von gasförmigem Chlor.* Gegenstand ist das Nichtfilzenmachen von Wolle mit gasförmigen Halogenen, bes. mit Cl. Die allgemeine Durchführung des Verf., bes. die vom Vf. abgeänderte App. u. die abgeänderte Arbeitsweise sowie die dabei gemachten Beobachtungen werden eingehend besprochen. (Rayon Text. Monthly **29**. Nr. 2. 94—96. Febr. Nr. 4. 96. April 1948.) 104.7992

K. O. Dobozy, *Der Einfluß alkalischer Bäder auf Wolle.* Untersucht wird der Einfluß von Alkalien [$(NH_4)_2CO_3$ (I), Na_2CO_3 (II), K_2CO_3 (III), NH_4OH (IV)] auf die elast. Eigg. der Wolle bei verschied. Tempp. u. verschied. Behandlungsdauer. Es hat sich gezeigt, daß im allgemeinen eine Schädigung von 40—60% hinsichtlich der elast. Eigg. der Wolle bei Behandlung in alkal. Bädern eintritt. Weniger schädigend als II u. IV haben sich I u. III erwiesen. Temp.-Erhöhung u. Steigerung der Behandlungsdauer wirken sich ungünstig aus. Bei Verwendung von Fettalkoholsulfonaten beträgt die Verminderung der Elastizität 8—9%. Im Gebiet des isoelektr. Punktes der Wolle (p_H 4,9) tritt keine Veränderung ein. Einzelheiten über die Versuchsanordnung werden gegeben. — 3 Diagramme. (Ind. textile **65**. 297—98. Okt. 1948.) 104.7992

A. Matetzki, *Wiedergewinnung des Fetts aus den Abwässern der Wollwäschereien in Deutschland.* Kurze Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse einer Ende 1945 in Deutschland tätigen Kommission amerikanischer Spezialisten (vgl. Amer. Dyestuff Reporter **1946**. Nr. 10. 255). (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 6. 37—38. Juni 1947.) 240.7992

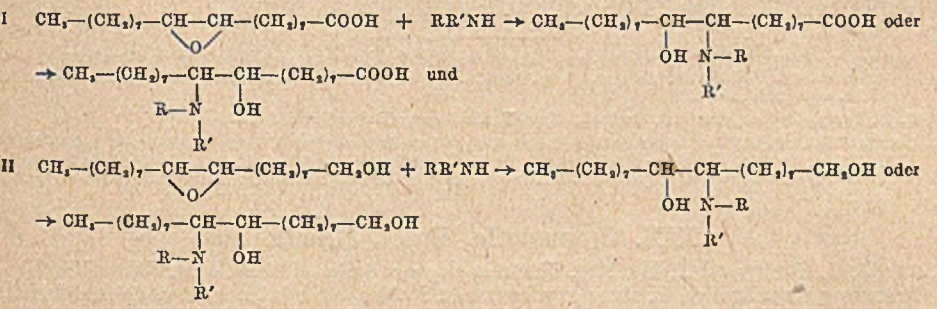
Jules B. Billard, *Neue Verbindungen zur Verbesserung der Mottenechtheit.* Nach einer kurzen Beschreibung vorneuzeitlicher Mottenschutzmittel (klass. Altertum, Mittelalter) wird auf ein neues für die Zwecke des Mottenschutzes geeignetes Mittel „*Boconize*" (I) eingegangen. I zieht substantiv auf die Faser auf u. kann für Wolle u. andere Keratinfasern Verwendung finden. Die Eigg. von I sowie die prakt. Anwendungsmöglichkeiten werden beschrieben. Die chem. Konst. der Verb. wird nicht angegeben. Hersteller ist die Firma Röhm & Haas Co., U. S. A. (Rayon Text. Monthly **29**. Nr. 7. 82—83. Juli 1948.) 104.7994

—, *Von PeCe, Perlon und Nylon.* Kurzer Überblick über die Entw. der Kunstfasern bes. in Hinblick auf die vollsynthet. Hochpolymeren. (Dtsch. Wirker-Ztg. **69**. 12—13. Aug. 1948.) 104.8052

R. Signer und **K. Danegger**, *Zur Bestimmung der Knickbruchzahl von Einzelfasern und Garnen.* Beschreibung eines einfachen Knickbruchapp. mit einer Fehlerbreite von ±5%. Die Knickbruchfestigkeit ist stark abhängig von der Belastung. Eine Faser kann in ihrer Biegefestigkeit nicht durch eine einzelne Zahl, sondern durch einen Kurvenzug in einem Knickbruchzahl–Last-Diagramm charakterisiert werden. Der Logarithmus der Knickbruchzahlen fällt linear mit steigender Belastung (g/den). (Textil-Rdsch. [Schweiz] **2**. 209—11. Juni 1947. Bern, Univ., Inst. für allg. u. spez. organ. Chem.) 285.8080

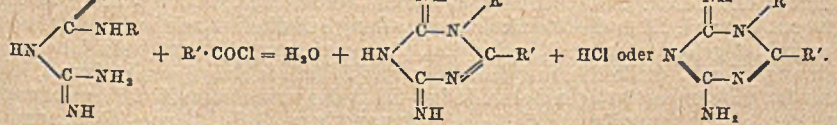
Walter Rauch, *Vergleichende physikalische Untersuchungen an Natur- und Kunstseiden.* Beschrieben werden vergleichende Verss. an Natur- u. Kunstseiden u. die Ergebnisse elektr. u. elast. Messungen sowie die von Sorptions- u. Bestrahlungsverss. mitgeteilt. (Melliand Textilber. **29**. 185—90. Juni 1948. Celle, Physikal.-chem. Inst. der Reichsforschungsanst. für Kleintierzucht.) 104.8080

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: **Daniel Swern** und **Thomas W. Findley**, Phildelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Aminofettsäurederivaten.* Man läßt entweder 9.10-Epoxystearinsäure oder 9.10-Epoxydecanol-1 mit wss. NH_3 oder Aminen gemäß den Gleichungen I u. II reagieren:



worin R u. R' H, Alkyl oder Aryl sein kann. Die *N.N-Dimethylamino-*, die *N-Äthylamino* u. die *N-Methylaminooxystearinsäuren* sind oberflächenakt. Stoffe, welche die Oberflächenspannung des W. herabzusetzen vermögen. (**A.P. 2 445 892** vom 5/2. 1946, ausg. 27/7. 1948.) 819.7961

I. R. Geigy A.-G., übert. von: **Adolf Grün**, Basel, Schweiz, *Herstellung von 2.4-Diamino-1.3.5-triazinen* durch Umsetzung von *Diguanid*, einem monoalkylsubstituierten Diguanid, einem monoarylsubstituierten Diguanid der Benzolreihe, einem Alkylaryldiguanid der Benzolreihe oder einem Alkylbenzyldiguanid mit einem *Carbonsäurehalogenid* in Ggw. von einem halogenwasserstoffbindenden Mittel in Form von Alkali- oder Erdalkalicarbonat oder -bicarbonat. — 36 (Teile) *Phenyldiguanid* werden in 400 Toluol gelöst u. nach Zusatz von 24 Na_2CO_3 werden bei 50—60° 42 *Laurinsäurechlorid*, in der gleichen Menge Toluol gelöst, allmählich eingerührt. Danach wird die Temp. auf 110° erhöht u. 16 Stdn. dabei gehalten. Dabei entsteht *2.4-Diimino-5-phenyl-6-undecyltetrahydro-1.3.5-triazin.* — Die Umsetzung geschieht gemäß der Gleichung:



— 3 (Teile) *Fencholsäurechlorid* werden in 4 Toluol bei 60° gelöst u. in die Lsg. werden 3 *Phenyldiguanidin*, in 20 Toluol gelöst, u. 2 Na_2CO_3 eingetragen. Danach wird die Temp. auf 100° u. danach auf 120° erhöht u. mehrere Stdn. dabei gehalten. Danach werden 3,5 Na_2CO_3 u. 4 Dimethylsulfat eingetragen u. nach fünfstd. Kochen unter Rückfluß wird filtriert u. aus dem Filtrat unter Vakuum das Lösungsm. abdestilliert. Der gelbe weichharzartige Rückstand wird in der doppelten Gewichtsmenge H_2SO_4 bei 15—20° gelöst u. mit 25%ig. Oleum sulfoniert. Man gewinnt daraus das Na-Salz der *Dimethyl-2.4-diimino-6-(1'-methyl-3'-isopropyl)-cyclopentyl-1.3.5-triazin-6-phenylsulfonsäure.* Das Sulfonat ist in W. leicht löslich. — An Stelle des Fencholsäurechlorids kann auch das entsprechende Bromid oder ein anderes Säurehalogenid verwendet werden, z. B. ein Essigsäure-, Buttersäure-, Valeriansäure-, Capronsäure-, Caprylsäure- oder

Palmitinsäurehalogenid. — Die nach dem Verf. erhältlichen Triazine besitzen wertvolle capillarakt. Eigg. u. sind als Textilhilfsmittel geeignet. (A. P. 2 437 691 vom 13/3. 1942, ausg. 16/3. 1948. Schwz. Prior. 25/4. 1939.) 808.7961

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Rupert C. Morris** und **Hans Dannenberg**, Berkeley, und **Harry de V. Finch**, Eel Cerrito, Calif., V. St. A., *Herstellung von Polyamiden* durch Kondensation von *Trimethyladipinsäuren* (I) oder deren Mischungen mit geeigneten Diaminen, insbesondere Diaminotrimethylhexanen. Man oxydiert z. B. 2.2.4-Trimethylcyclohexanon, 2.2.4-Trimethylcyclohexanol, 3.3.5-Trimethylcyclohexanon oder -hexanol mit HNO_3 in Ggw. von Überträgern wie V_2O_5 u. erhält I, die z. B. in Ggw. von Orthophosphorsäureestern mit NH_3 zu Nitrilen umgesetzt u. zu Diaminen reduziert werden können. Man erhält Polyamide, die in zahlreichen Lösungsmitteln lösl. sind. — Durch Oxydation von 3.3.5-Trimethylcyclohexanon erhält man eine Mischung aus 75% *α.α.β'-Trimethyladipinsäure* u. 25% *α.β.β'-Trimethyladipinsäure*. Eine Lsg. von 135,2 (g) dieser Mischung wird in 650 ccm absol. A. mit einer Lsg. von 80,8 frisch dest. Hexamethylendiamin in 450 ccm absol. A. gemischt. Beim Stehen in der Kälte erhält man das Diammoniumsalz vom F. ca. 184°, von dem 10,5 in N_2 1 Stde. bei 100—200°, 3 Stdn. bei 200—225°, 1,5 Stdn. bei 225° u. 9 Stdn. bei 225° u. 0,5 mm Druck zu einem hellgelben transparenten Harz kondensieren. Verarbeitung auf Fäden. (A. P. 2 442 958 vom 12/6. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 811.8053

Andreas v. Köppen, Über chemische, und biostrukturelle Unterschiede zwischen sauer und alkalisch aufgeschlossenen Zellstoffen. (74 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Darmstadt, TH, Diss. vom 24/8. 1948.

T. D. Perry, Modern Plywood. 2nd ed. New York: Pitman Pub. Corp. $ 6,—.

Heinrich Walland, Die Chemie der textilen Hilfsstoffe und ihre Anwendung. Mit einer Einführung in die Grundlagen der Chemie. Ein Lehr- und Hilfsbuch für Studierende und Praktiker. 2. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft der Fachbuch- und Fachzeitschriften-Verleger; Wittenberg: Ziemsen. 1948. (XII + 368 S.) gr. 8°. DM 18,—.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

J. J. Turin und **J. Huebler**, *Verbrennung von industriellen Gasen.* Wenn die Verbrennung als schnelle Rk. eines oxydierbaren Stoffes unter Wärmeentw. definiert wird, wobei gewöhnlich eine Flamme auftritt, dann hängt dieser Vorgang bei Brenngasen von deren Zündgeschwindigkeit ab. Zur Erhöhung der Zündgeschwindigkeit tragen bei: turbulente Strömung, ständige Zündung zur Verhinderung des Verlöschens der Flamme, Vorerhitzung des Gas–Luft-Gemisches, Anwendung von Katalysatoren im Verbrennungsraum, Erhöhung des Druckes des Gas–Luft-Gemisches. Mit diesen Maßnahmen sind der Zündgeschwindigkeit die Grenzen gesetzt. Sollen jedoch auf kleinstem Raum sehr große Energiemengen frei gemacht werden, dann muß man zu Explosionsvorgängen übergehen. Die Vff. haben einen App. konstruiert, der bei der Verbrennung mit einer Reihe aufeinanderfolgender Explosionen arbeitet, wodurch sehr große Wärmeleistungen erreicht werden können. (Amer. Gas Assoc. Monthly 30. 25—27. 42—43. Okt. 1948. Toledo, Univ.) 252.8128

Adolf Thau, *Der Stand der Steinkohlenschwelung in Deutschland.* Nachdem die in der älteren Steinkohlenschwelung angewandte stetige Betriebsweise aufgegeben u. der Vertikalkammerofen als Vorbild genommen wurde, setzten sich im wesentlichen drei Ofenarten durch, nämlich: Heizflächenofen (vgl. C. 1937. I. 1609), Spülgasschwelofen u. keram. Schwelofen. Da backende Steinkohle restlos von Kokerei- u. Gasindustrie aufgenommen wird, blieb die Steinkohlenschwelung auf die fast nur in Oberschlesien u. im Saargebiet geförderten nichtbackenden, jüngeren, sauerstoff- u. teerreichen Steinkohlen angewiesen. Brikettierung derselben mit Zellstoffablauge ergibt festen, leichtbrennenden u. formbeständigen Schwelkoks. Statt der unvorteilhaften Verwendung des Schwelteers als Brennstoff empfiehlt sich Trennung in ca. 30% Phenole (für Kunstharz- u. Lackindustrie), 30—40% Pech (evtl. zur Druckhydrierung) u. 30—40% Mineralölgemisch, z. T. als Dieselöl geeignet. Die wiederholt in Betracht gezogene Kupplung von Schwel- u. Gaswerk wird an Hand eines Beispiels kurz besprochen. — 2 Abb., 10 Literaturangaben. (Gas- u. Wasserfach 88. 97. 1947.) 190.8140

E. J. Gardner, *Hochofenkoks.* Die Notwendigkeit, eine bisher für die Herst. von Hochofenkoks verwendete Kohlensorte durch eine andere zu ersetzen, hat die Inland Steel Co., East Chicago veranlaßt, eine Reihe von Kohlenmischungen unter gleichen Bedingungen zu verkoken u. den so gewonnenen Hochofenkoks in aufeinanderfolgenden Verss. in einem Ofen bei möglichst gleichbleibendem Betrieb zu verschmelzen. Am besten bewährte sich Koks mit folgenden Eigenschaften: Aschegeh. 7,0%, Durchschnittsgröße 2,18—2,19 in. Abriebfestigkeit 47—49%. Abriebhärte 67—69%. Porosität

51—53%. Ergab somit der Wechsel einer Kokskohlensorte auch einen Wechsel der physikal. u. chem. Eigg. des Kokses, so zeigte sich doch in Großverss., daß die üblichen physikal. Prüfmethoden zur Beurteilung der Eignung des Kokses für den Hochofenbetrieb ausreichen. (Blast Furnace Steel Plant 36. 707—19. Juni 1948.) 156.8144

D. M. Cromwell und **C. A. Covington**, *Genaue Korngrößeneinstellung, Siebung und Aufbereitung von Hochofenkoks.* Die Campbell Werke sorgen genau für Probenahme, Unters., Brechen, Sieben u. Reinigen des Kokses u. erzielen auf diese Weise die bestmöglichen Ergebnisse im Hochofenbetrieb, während unaufbereiteter Rohkoks schlechte Ergebnisse liefert. (Blast Furnace Steel Plant 36. 965—71. Aug. 1948.) 252.8144

Karl Lemmerz, *Kohlenwirtschaftliche Betrachtungen zur Gasversorgung der VEW.* Veredlung der Kohle durch Entgasung. Steigerung der Gasausbeute durch Vergasung von Koks zu Generator- oder Wassergas u. Zusatz dieser Vergasungsgase zum Kohlengas. Wärmeaufwand für verschied. Verwendungszwecke bei Benutzung von Gas oder Kohle; Verhältniszahlen von Gas zu Kohle für häusliche, gewerbliche u. industrielle Wärmedeckung. Verringerung des Kohlenaufwandes durch Gasanwendung. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 23. 1—3. Juli 1948. Recklinghausen.) 252.8156

Walter C. Wardner, *Gesteigerte Gasproduktion aus Koksofenanlagen.* Wenn man von der Starkgasunterfeuerung absieht, dann bleiben auf der Grundlage der jetzigen Verkokungspraxis wenig Möglichkeiten übrig, um die Gaserzeugung zu steigern. Es seien genannt: Einstellung der Benzolauswaschung, Verwendung gasreicher Kohlen, wodurch jedoch die Koksqualität ungünstig beeinflußt wird, Verkürzung der Garungszeit. Geht man jedoch von der n. Verkokungspraxis ab, so hat man verschied. Möglichkeiten einer beträchtlichen Steigerung der Gaserzeugung: Verkokung von Öl-Kohle-Gemischen, Spaltung von Ölen im Verkokungsraum, Mischung des Kohlengases mit Naturgas u. Generatorgas, Zusatz von carburiertem Wassergas, Zusatz von Propan oder Butan zum Kohlengas, Verwendung von Cannelkohle. (Amer. Gas Assoc. Monthly 30. 30—31. 36. Okt. 1948. New Haven, Conn.) 252.8156

S. Pexton, G. Dougill und **L. A. Ravald**, *Abscheidung von Teer, Naphthalin und Ammoniak aus dem Gas.* Das Koksofengas in Beckton durchströmt folgende Gasaufbereitungsapparate: Wasserkühler, Sauger, erster Elektroniederschlagapp. für Teerabscheidung, Naphthalinwäscher, Wasserkühler, zweiter Elektroniederschlagapp. für Ölnebelabscheidung, Ammoniakwäscher. Besprechung der einzelnen Apparate. Betriebsweise u. -ergebnisse. Als Anhang eine Übersicht des Sättigungsdrucks von Naphthalin, des Naphthalingeh. verschied. Verkokungsgase u. eine Arbeitsvorschrift für die Naphthalinbest. in Hochtemperaturteeren. (Gas J. 254 (100). 539—40. 542—44. 9/6. 1948.) 252.8164

K. W. Schneider und **H. Feichtinger**, *Die Entschwefelung von Gasölen.* Nach kurzer Betrachtung der in Frage kommenden verschied. Verff. befaßt sich Vf. mit der Anwendung von HF (I), der als selektives Lösungsm. für die S-Verbb. in Frage kommt. Die Wrkg. von I wurde ausführlich mit der von H_2SO_4 verglichen. Aus den angestellten Verss. ergaben sich für I in der Hauptsache folgende Vorteile: Die Raffinationsausbeuten u. die entschwefelnde Wrkg. ist besser. Entgegen dem bei der Schwefelsäurebehandlung anfallendem Säureteer ist der I-Auszug verwendbar u. stellt somit kein Abfallerzeugnis dar. Weiterhin läßt sich I zurückgewinnen, so daß im Kreis aufgearbeitet werden kann. Die Rückgewinnung von I erfolgt durch Destillation. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 12—16. Jan./Febr. 1948. Hannover, Reichsinst. für Erdölforsch.) 206.8212

A. H. Stuart, *Die Schmiereigenschaften von trockenen Filmen.* Bei Reibungsvorgängen ist der Kontakt von Metall an Metall bes. schädlich. Er wird bereits durch sich selbst bildende, submikroskop. Schichten von Oxyden oder Sulfiden der Metalle verhindert. Wirksamer sind künstlich auf die Metalloberflächen aufgebrachten Schichten von koll. Graphit, der in Lsg. aufgetragen wird; das Lösungsm. muß vor Benutzung des Graphits als Schmiermittel verdunsten. Bei Ölschmierung ist es günstig, das Öl nicht unmittelbar auf die Metalloberflächen, sondern auf eine Zwischenschicht von koll. Graphit aufzubringen. (Machinery [London] 72. 455—57. 8/4. 1948.) 252.8220

M. Gratzl, *Praktische Fragen der Schmierstoffalterung.* Vf. bespricht die Eigg. von Mineralschmierölen in Abhängigkeit von ihrer chem. Zus. sowie die bei der Alterung solcher Öle stattfindenden Rkk. (Oxydation, Polymerisation, Kondensation u. Wärmespaltung). Die Auswirkung der Alterung auf Farbe, Geruch u. Viscosität der Öle wird beschrieben. Bes. eingehend wird die dabei stattfindende Bldg. an unlösl. Rückständen (Polymerisations- u. Kondensationsprodd., Ölkoks u. Prodd. der Rk. mit Metallen)

sowie der Einfl. dieser Rückstandsbldg. auf das Betriebsverh. behandelt. Des weiteren werden die bes. durch Schmutz, Metallabrieb u. W. bedingte mechan. Verunreinigung der Öle sowie Maßnahmen zu ihrer Verhinderung besprochen. (Technik 3. 267—70. Juni 1948. Hamburg, Deutsche Vakuum-Öl-AG.) 212.8220

Soc. Chimique de la Grande Paroisse (Azote et Produits Chimiques), übert. von: **Henri Lantz**, Paris, *Tieftemperaturdestillation von Brennstoffen.* In einem senkrechten Schwelofen von rechteckigem Querschnitt haben zwei einander gegenüberliegende Wände jalousieartige Öffnungen zum Durchspülen der Heizgase durch den Brennstoff (Kohle, Lignit, Ölschiefer u. a.). Der Brennstoff durchwandert eine Vorerhitzungszone u. die Destillationszone durch die eigene Schwere. Das umlaufende Spülgas wird nach der Kondensation von Teer in Öl wieder erhitzt der Destillationszone zugeführt. Die flüchtigen Bestandteile werden aus drei verschied. heißen Zonen abgezogen. Die Feuerungsgase der Aufheizung durchströmen die Vorerhitzungszone. (**A. P. 2 448 223** vom 8/8. 1946, ausg. 31/8. 1948.) 833.8141

Standard Oil Co., übert. von: **Fred W. Scheineman**, Chicago, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen* unter Verwendung eines Katalysators von feiner Teilchengröße, der in einem damit gefüllten Turm mit nach unten geneigten schrägen Bodenrutschflächen untergebracht ist. Der Katalysatorturm ist in zwei Kammern unterteilt. Die schmalere u. längere untere Vertikalkammer ist die Reaktionskammer u. die darüber befindliche Kammer ist die Regenerierkammer. Beide Kammern sind durch Längstrennwände, welche sich durch die untere Kammer erstrecken, voneinander getrennt. Der Katalysator u. die zu behandelnden KW-stoffe werden im Gegenstrom geführt. — 2 Blatt Zeichnungen. (**A. P. 2 439 582** vom 31/3. 1944, ausg. 13/4. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Charles W. Tyson**, Summit, **Herbert G. M. Fischer**, Westfield, und **Eger V. Murphree**, Summit, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von festem Adsorptionskontaktmaterial, welches sich dabei mit festem Kohlenstoff überlagert. Dieser wird in einer Regenerierkammer unter Zuführung von oxydierenden Gasen in Form von Luft oder eines Gemisches von Luft mit Wasserdampf oder Verbrennungsprodd. wieder aktiviert. Die aus der Regenerierkammer abziehenden Regeneriergase werden durch indirekten Wärmeaustausch mit heißen KW-stoffen gekühlt, welche aus der Reaktionskammer, z. B. einer Crackkammer abgezogen werden. Ein Teil der gekühlten Regeneriergase wird zur Temperaturregelung in die Regenerierkammer zurückgeführt u. die vom Wärmeaustauscher abziehenden heißen KW-stoff-Dämpfe gelangen wieder in die Crackkammer zur nochmaligen Crackung. — 3 Blatt Zeichnung. (**A. P. 2 438 467** vom 15/10. 1938, ausg. 23/3. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Charles E. Hemminger**, Westfield, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung von fein verteilten Katalysatoren, welche durch die Reaktionszone mit den KW-stoff-Dämpfen oder -Gasen im Gegenstrom hindurchgeleitet werden. Dabei wandern der Katalysator abwärts u. die KW-stoffe aufwärts durch den Reaktionsraum. Die Geschwindigkeit der Gase u. Dämpfe ist so geregelt, daß die festen Teilchen in dem Gemisch sich in einem fließenden Zustand befinden. In dem Reaktionsraum sind Unterteilungen u. Leitvorr. eingebaut, um einen innigen Kontakt zwischen Katalysator u. Gasen u. Dämpfen zu bewirken. — 3 Blatt Zeichnungen. (**A. P. 2 444 990** vom 12/9. 1941, ausg. 13/7. 1948.) 808.8197

K. A. Below, Das Auffangen der chemischen Produkte der Verkokung. Charkow-Moskau. 1948. (310 S.) 17 Rbl. [in russ. Sprache].

Park J. Jones, Petroleum production. Vol. III: Oil production by water. New York: Reinhold Pub. Corp.; London: Chapman & Hall. 1947. (VII+271 S.) 30 s.

P. P. Karpow, Die Bearbeitung des Petroleums. M.-L. Gostoptechisdat. 1948. (308 S.) 11 Rbl. [in russ. Sprache].

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 24, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin; Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanien-Allee 35. Fernsprecher: Potsdam 59 79. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19. Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/5-61. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntägig in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, anderenfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022. — Nr. 104. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.