

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830



120. JAHRGANG

1949

ERSTES HALBJAHR

SEITE 1—652

JANUAR BIS MÄRZ



P.52/49/Ia

Herausgeber und für den Inhalt verantwortlich: Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanien-Allee 35, für den Verlag: Hans Kaesser, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 35 92, 42 64 12 u. 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer dieses Vierteljahrsbandes: 1007/120/I. Qu. Preis DM 55,—, zuzüglich Porto- und Versandkosten.

Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022 — Nr. 519. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.

# 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 ..... 1

A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	1	b) Organische Verbindungen .....	100
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie .....	3	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ....	101
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	14	d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	102
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .....	17		
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie ..	18	H. Angewandte Chemie .....	103
B. Anorganische Chemie .....	20	I. Allgemeine chemische Technologie ....	103
C. Mineralogische und geologische Chemie .....	22	II. Feuerschutz, Rettungswesen .....	104
D. Organische Chemie .....	25	III. Elektrotechnik .....	105
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische	25	IV. Wasser, Abwasser .....	107
Chemie .....	25	V. Anorganische Industrie .....	108
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe ..	34	VI. Siliciumchemie, Baustoffe .....	109
Kohlenhydrate .....	65	VII. Agrikulturechemie, Schädlingsbekämpfung	111
Glucoside .....	65	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallver-	
Alkaloide .....	66	arbeitung .....	114
Terpen-Verbindungen .....	67	IX. Organische Industrie .....	123
Natürliche Farbstoffe .....	67	X. Färberei, Organische Farbstoffe .....	128
Gallensäuren .....	—	XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plasti-	
Sterine .....	68	sche Massen .....	130
Hormone .....	69	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ....	135
Vitamine .....	70	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik ..	138
Proteine .....	71	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke .....	139
Andere Naturstoffe .....	71	XV. Nahrungsmittel .....	141
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin ..	75	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	142
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	75	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs-	
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung .....	76	mittel, Wachse, Bohnermassen usw. ....	144
E <sub>3</sub> Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog. ....	78	XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier,	
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	80	Cellulose, Kunstseide usw. ....	146
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	81	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle .....	151
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie,		XXI. Leder, Gerbstoffe .....	155
Hygiene .....	86	XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw. ....	157
F. Pharmazie, Desinfektion .....	92	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spe-	
G. Analyse, Laboratorium .....	98	zialpräparate .....	158
a) Elemente und anorganische Verbindungen ..	99	XXIV. Photographie .....	158

Bibliographie: 1. 3. 13. 18. 25. 75. 76. 78. 79. 81. 86. 92. 97. 103. 104. 105. 107.  
108. 109. 114. 122. 139. 142. 144. 151. 155. 156. 160.

Buchbesprechungen: 3. 20. 75. 122.

## Namenregister

- Addressograph — Belkin 75.  
Multigraph Corp. Benezet 138.  
131. Benson 130.  
Adhesive Products Berendt 90.  
Co. 158. Beresowski 57.  
Afanasjew 25. Bergmann, A. G. 2.  
Agarwala 7. Bergmann, E. 46.  
Agejew 13. 62. 104.  
Agrosskin 151. Beringer 4.  
Akimow 16. Beritow 81.  
Aktiebolaget Leo 94. Berlin 100.  
Aktiebolaget Phar- Bernhard 152.  
macia 94. Berthier 30.  
Aktiebolaget Separat- Bessaritsch 142.  
tor-Nobel 153. Beutel [109].  
Alexejewski 15. Beynon [13].  
Allen 42. Bhatnagar 143.  
Allied Chemical & Bickel 32.  
& Dye Corp. 113. 132. Bidualt 104.  
Aluminum Co. of Binkley 140.  
America 122. Bishop 117.  
American Chemical Blakeslee 75.  
Paint Co. 112. Bloch 136.  
American Cyanamid Bloom 148.  
Co. 127. Blücher-Winckel-  
American Lecithin mann [104].  
Co. 145. Bocher 103.  
American Optical Co. Börner 109.  
157. Bogoljubow 107.  
American Rolling Bogs 92.  
Mill Co. 121. Boiew 91.  
Ampco Metall, Inc. Bolliger [3]\*.  
105. Bolton 31.  
Anacker 128. Borchert 9.  
Anderson 51. Borissow 26.  
Andrejew 78. Bostwick 34.  
Antoniani 101. Botshwar 11.  
Antonow 89. Bourgeois 51.  
Appleyard [97]. Boyland 86.  
Arkadaski 113. Bragg [1].  
Armbruster 19. Brandenberger 12.  
Armo Steel Corp. [104].  
120. Brandt 109.  
Aschkenasy 91. Braun 144.  
Austin 115. Brecht 147. 148.  
Aussinn 152. Brewer 71.  
Axelrod, H. E. 85. Brieskorn 155.  
Axelrod, R. Ss. 99. British Periclas Co  
Ltd. 108.  
British Thomson-  
Houston Co. Ltd. 133. 134.  
Babadshanow 79. Brookway 27.  
Bachmann 27. 42. Brodsky 20.  
Badgett 57. Brown 58.  
Baerwolff [92]. Bruce, L. R., Inc.  
Bagdykjanz 12. 139.  
Bailey 75. Brückner 152.  
Baily 143. Büchmann [86].  
Bainowa 58. Bungardt 115.  
Baker 72. Bungenberg de Jong  
Baker & Co., Inc. 53.  
104. Bush, B. T., Inc.  
Ballowitz 86. 97.  
Balß [1]. Busnel 81.  
Banaschek 2. Busse 32.  
Bannister 51. Butler 76. 77.  
Barac 102. Butusow 14.  
Bardinet 28. Campaigne 51.  
Barklo 111. Carborundum Co.  
Barkas 20. 119.  
Barrow 7. Carpdni 15.  
Barssanow 23. Carraud 92.  
Bartenev 17. Carroll 12.  
Barton [81]. Carson 36.  
Basilewskaja 58. Cason 38, 42.  
Bastien 115. Cavallieri, D. K. 65.  
Batujew 29. Cavallieri, L. F. 65.  
Bauer 92. Cawadias [86].  
Beck [144]. Cazier 49.  
Bequerel 81. Celanese Corp. of  
Behre 136. America 150.  
Chabrier 87.  
Chamein 25.  
Chasskin [156].  
Chemerda 42.  
Cherry 4.  
Chevallier 21.  
Cheymol 87.  
Chopint 40.  
Choroschaja 147.  
Chowdri 7.  
Chrétien 98.  
Chromium Mining  
& Smelting Corp.,  
Ltd. 119.  
Clarke, C. L. 4.  
Clarke, J. A. 109.  
Coast Reduction, Inc.  
119.  
Cocconi 6.  
Cole 117.  
Colgate-Palmolive-  
Peet Co. 145.  
Compagnie de Pro-  
duits Chimiques et  
Électrométallurgi-  
ques Alais, Froges  
& Camargue 108.  
Compo Shoe Machi-  
nery Corp. 157.  
Condon 26.  
Conway [103].  
Cooke 71.  
Corn Products Re-  
fining Co. 141.  
Corning Glass Works  
135.  
Corson 56.  
Costa 28.  
Cottrell [122].  
Courouleau 130.  
Courtaulds Ltd. 129.  
Couture 7.  
Crismon [86].  
Crockner [81].  
Crouch jr. 31.  
Csonka 82.  
Curtin 61.  
Dame 113.  
Danilow 105.  
Dankow 12.  
Dautzenberg 115.  
Davison Chemical  
Corp. 108.  
Dawson 152.  
Day 51.  
Dean jr. 26.  
Dearborn 139.  
Dee 1.  
Delvenne 102.  
Demjén 94.  
Demolon 1.  
Deno 42.  
Denton 82.  
Detroit Rex Pro-  
ducts Co. 93.  
Dewey and Almy  
Chemical Co. 121.  
Dikun 8.  
Distillers Co. Ltd.  
124. 125.  
Dixon 25.  
Djakonow 53.  
Dobrowinskaja 58.  
Dodds 76. 77.  
Dodsden 69.  
Döring 83.  
Domagk 88.  
Dominion Tar & Chem-  
ical Co., Ltd.  
128.  
Doré 117.  
Doroschko 89.  
Dougherty 58.  
Dow Chemical Co.  
127. 129.  
Drews 141.  
Dsidischwili 81.  
Duplaix [103].  
Du Pont de Ne-  
mours, E. I., &  
Co. 123. 125. 126.  
133. 134. 135. 148.  
151. 157.  
Dursou 151.  
Dussy 65.  
Eagle-Picher Co. 109.  
Eastman Kodak Co.  
157. 159. 160.  
Ehel 158.  
Eckart 18.  
Edson 153.  
Efferm 143.  
Egeler 22.  
Ehrlicher [122].  
Eichler 144.  
Eigeless 18.  
Eitel-McCullough,  
Inc. 105.  
Elder 104.  
Electro Metallurgical  
Co. 108.  
Elöd 146.  
Elston 17.  
Emde 76.  
Erb 98.  
Euler, v. 71.  
Evans, T. F. 74.  
Evans, T. H. 72.  
Falck 103.  
Falkowski, v. 2.  
Fanelli 32.  
Fankuchen 12.  
Fansteel Metallurgi-  
cal Corp. 106.  
Fausek, A. I. 103.  
Fausek, I. F. 103.  
Federico 101.  
Fedorow 49.  
Fedosow 99.  
Fehrmann 141. [142].  
Fell 31.  
Felsing 31.  
Ferté 140.  
Fialkowskaja 9.  
Fischer 48.  
Fisher 153.  
Florenzano 142.  
Földi 94.  
Fokina 140.  
Foldy 3.  
Fonø 71.  
Food Concentrated  
Inc. 144.  
Forman 55.  
Forrester 6.  
Fournieu 138.  
Fournier 131.  
Fox, F. A. 116.  
Fox, F. W. 85.  
Fox, H. H. 41.  
Fraenkel 116.  
Franke [156].  
Frankel 5.  
Frèrejacque 65.  
Freudenberger 134.  
Frey 141.  
Frey-Wyssling [76].  
Friedlander 152.  
Friedmann 9.  
Fritzsche 105.  
Fu 60.  
Gäbler 112.  
Gahtgens 88.  
Galanin 8.  
Gallien 82.  
Gallowhur Chemi-  
cal Corp. 97.  
Garrett 47.  
Garst 51.  
Gavaudan 83.  
Gaydon [13].  
Gaylor 140.  
Geier 131.  
Geigy, I. R., A.-G.  
93.  
Geißendörfer 76.  
General Aniline &  
Film Corp. 159.  
160.  
General Chemical Co.  
114.  
General Electric Co.  
121. 123. 135.  
General Foods Corp.  
144.  
Genesee Research  
Corp. 157.  
Georgijewski 143.  
Gerecs 94.  
Gerlicke 112.  
Gerjuoy 6.  
Gerlach 4.  
Ges. für Chemische  
Industrie in Basel  
129.  
Giauque 32.  
Giese [86].  
Giesen 115.  
Gilman 45.  
Giral 57.  
Girard 21.  
Giulotto 7.  
Glasmann 18.  
Goldmann 14.  
Gologorski 143.  
Golowsstikow 156.  
Goodman [13].  
Goodwin, S. 42.  
Goodwin, W. J. 118.  
Gordon 102.  
Gorter 34.  
Goubeau 7.  
Gould 146.  
Gourevitch 70.  
Govaert 49.  
Graber 69.  
Graton & Knight  
Co. 156.  
Gray 85.  
Greenew 138.  
Green 3.  
Greenwood 118.  
Gregg 19.  
Gregory 55.  
Griehl 47.  
Griessmann 103.  
Griffis 116.  
Grigorjew 151.

Grosse 100. Hunting 31.  
 Großheim 130. Hurd 48.  
 Grumez 25. Huston 34.  
 Grunberg 152. Hydrocarbon Re-  
 Grusakow 91. search, Inc. 154.  
 Gryszkiewicz-Trochi- Ilford Ltd. 159.  
 mowski, E. 42. Imperial Chemical  
 Gryszkiewicz-Trochi- Industries, Ltd. 113.  
 mowski, O. 42. 127, 134.  
 Guérillot-Vinet 70. Industrial Patents Co.  
 Guillot 95. 144.  
 Gummed Products Institute of Paper  
 Co. 157. Chemistry 141.  
 Gussewa 13. Interchemical Corp.  
 Gustavson 155. 158.  
 Gutfreund 34. International Nickel  
 Co., Inc. 120, 121.  
 Hackford 134. International Smel-  
 Häfeli 12. ting & Refining Co.  
 Hall, D. A. 78. 120.  
 Hall, V. E. [86]. Irving 85.  
 Halvorsen 147. Iwenssen 13.  
 Hamilton 54. Jackson 118.  
 Hanby 71. Jampolsky 44.  
 Hansen 78. Jang 66.  
 Harkort 2. Jánosy [13].  
 Harley-Mason 67. Jayme 148.  
 Harriman 104. Jegorow 113.  
 Harrington 104. Johnson 69.  
 Harshaw Chemical Jones, O. A. 22.  
 Co. 121. Jones, W. M. 32.  
 Hartford 21. Jordan 115.  
 Hartford-National Jorgensen [78].  
 Bank & Trust Co. Jouanneteau 70.  
 106. Justin-Mueller 128.  
 Harvel Corp. 132. Kabanow 17.  
 Hass 35. Kabatschnik 40.  
 Hassak [109]. Karrer [75]\*.  
 Haveg Corp. 110. Kasarnowski 6.  
 Haynes [104]. Keeley 115.  
 Haywood 146. Keeser 82.  
 Hazard 87. Keil 109.  
 Heeger 92. Keilin 31.  
 Heerd 7. Keller & Römer 143.  
 Heid 50. Kemnitz 117.  
 Heinrich 101. Kerr Manufacturing  
 Helmbolz 4. Co. 110.  
 Henze 55. Kessler 142.  
 Herken 92. Kirshenbaum 100.  
 Herman, D. 62. Kirste 109.  
 Herman, L. 7. Kirsten [122].  
 Herndon 153. Kissleuw 20.  
 Herts Pharmaceuti- Kisslewa 20.  
 cals Ltd. 94. KiBkalt [1].  
 Hesse, B. 92. Kissler 152.  
 Hesse, G. 32. Kittel 15.  
 Hewitt 117. Klatzkin 80, 81.  
 Hibbert 71, 72, 74. Kleiderer 34.  
 Hindin 100. Klein 102.  
 Hinshelwood 27. Klemm, K. H. 147.  
 Hirschmann 91. 148.  
 Hocket 1. Klemm, W. 2.  
 Hodge 14. Klenk 82.  
 Hodgson 47. Klessow 90.  
 Hoenes 24. Kling [75].  
 Hoffmann, I. 107. Knowles [114].  
 Hoffmann, J. 118. Knunjanz 57.  
 Hoffmann Jacobsen Knuch [103].  
 147. König 94.  
 Hogg 68. Kohn 41.  
 Honis 146. Koning 22.  
 Hohlweg 92. Kononow 107.  
 Holden 80. Koopman 117.  
 Holl 147. Koppers Co. 157.  
 Holtz 84. Kornfeld 34.  
 Honig 29. Kotte 146.  
 Horning 42. Krasso 41.  
 Hotop 2. Kraut 84.  
 Houdremont [122]\*. Kraybill 6.  
 Hougen [104]. Kreschkow 36.  
 Houwink 34. Kretschmer 147.  
 Huang 36. Krieger 109.  
 Hüchel 1. Kröger [13].  
 Hünlich 155. Ktuse [98].  
 Hüter 82. Kussenfontowa 107.  
 Hunt, I. N. 102. Kühles [108].  
 Hunt, R. E. 30. Küntzel [156].  
 Kuhn, A. [20]\*.  
 Kuhn, R. [76].  
 Kulberg 136.  
 Kuntze 93.  
 Kuper 107.  
 Kurth 147.  
 Kusmin 13.  
 Kutzelnigg [109].  
 Laffitte 17.  
 Lagneau 138.  
 Lambert 32.  
 Landgraf jr. 116.  
 Lane 21.  
 Lange 21.  
 Langecker 151.  
 Lantermann 141.  
 Lapique 88.  
 Laplaud 82.  
 Lassette 26.  
 Laue, v. 15.  
 Lee Foundation for  
 Nutritional Re-  
 search 144.  
 Lehmann [103].  
 Le Magnen 138.  
 Leonard 61.  
 Leontjew 113.  
 Lever Brothers Co.  
 145.  
 Levin 96.  
 Levine 50.  
 Lewin 16.  
 Lewitzkaja 2.  
 Li 36.  
 Libbey 111.  
 Libbey-Owens-Ford  
 Glass Co. 121, 133.  
 Liga 146.  
 Lilly, E., and Co.  
 95.  
 Lin 36.  
 Linsell 152.  
 Lippincott 29.  
 Litwinowa 36.  
 Liwshitz 58.  
 Ljamina 14.  
 Ljuxssemburg [156].  
 Lockwood 4.  
 Logginow 89.  
 Loghmann [122].  
 Lord jr. 29.  
 Lugg 80.  
 Lulla 76.  
 Lundqvist 11.  
 Lyons [97].  
 Lyttle 52.  
 Macadam 151.  
 McBee 35.  
 McCarthy, R. L. 4.  
 McCarthy, W. C. 51.  
 McDonald 29.  
 McKee 153.  
 McKesson & Rob-  
 bins, Inc. 139.  
 McMillan 4.  
 Maggs 19.  
 Malachow 99.  
 Mallinckrodt Chemi-  
 cal Works 126.  
 Mallory, P. R., &  
 Co., Inc. 122.  
 Malmberg 54.  
 Manning 153.  
 Manski 142.  
 Marnay 83.  
 Marsh [105].  
 Martynoff 25.  
 Masson 131.  
 Mathieson Alkali  
 Works, Inc. 127.  
 Mathieson Chemical  
 Corp. 145, 146. Mathieu 21.  
 Mathieu-Reverdyl 142.  
 Maximowitsch 24.  
 May von Laugenaus  
 [104].  
 Maymone 84.  
 Medshiboshski 114.  
 Meier 67.  
 Meili 128.  
 Melton 55.  
 Mentzer 40.  
 Menzel 13.  
 Merck & Co., Inc.  
 94, 96.  
 Métayer 28.  
 Metcalfe [122].  
 Metropolis 5.  
 Meunier 70.  
 Mensel 92.  
 Meyer 119.  
 Michael 79.  
 Michæl 76.  
 Mikulaschek [3].  
 Millar [114].  
 Miller 107.  
 Minz 77.  
 Mischusstin 155.  
 Modex Products Co.,  
 Inc. 97.  
 Moeller [107].  
 Mönch 131.  
 Moeller 78.  
 Mounier, A.-M. 88.  
 Monnier, D. 107.  
 Monolith Portland  
 Midwest Co. 110.  
 Montclair Research  
 Corp. 148, 149, 150.  
 Montgomery 4.  
 Monthéard 139.  
 Mordwinzewa 98.  
 Morse [3].  
 Morton, J. 45.  
 Morton, R. A. 1.  
 Mott 116.  
 Movikawa 116.  
 Mrak [144].  
 Müller 58.  
 Munkelt [75].  
 Musher Foundation  
 Inc. 139.  
 Naeser 114.  
 Natanson 3.  
 National Lead Co.  
 108.  
 Nessmejanow 26.  
 Neumeyer 101.  
 Newman 47.  
 Niederl 97.  
 Niemann 43.  
 Nieuwenburg, van  
 [103].  
 Nilson 146.  
 Noll 158.  
 Nopco Chemical Co.  
 96.  
 Norda Essential Oil  
 & Chemical Co.,  
 Inc. 138.  
 Norris 80, 81.  
 Noyes jr. 30.  
 Nurnberg [160].  
 Obert [18].  
 O'Boien 148.  
 Offenbacher 117.  
 Oisstrach 130.  
 Okolow 143.  
 Oliphant 1.  
 Olivelli 7.  
 Olleman 74.  
 Olson [103].  
 Onyx Oil & Che-  
 mical Co. 114.  
 Oparin 80. Orlemann [103].  
 Orzechowski 92.  
 Osdhalini [160].  
 Ossipow 13.  
 Osswald 115.  
 Ovrbeo 6.  
 Owtschinkin 107.  
 Fagny 20.  
 Palmer 118.  
 Panassenko 90.  
 Parakin 90.  
 Parkins 6.  
 Parnitzke 91.  
 Parsell 147.  
 Parshad 17.  
 Partridge 146.  
 Patrick 51.  
 Patterson 128.  
 Pawlow 156.  
 Peadimann 104.  
 Peaslee jr. 32.  
 Pederer 44.  
 Pellicux 151.  
 Penn 145.  
 Pennington 74.  
 Pepper 74.  
 Perkins 5.  
 Perow 33.  
 Pesce 28.  
 Peters 76.  
 Petersen 38.  
 Petrenko 151.  
 Phillips 76, 77.  
 Pignot 151.  
 Pinsker 12.  
 Pitelmann 140.  
 Pitha 26.  
 Plant 51.  
 Plouquin 25.  
 Plotka 77.  
 Plotnikow, N. M.  
 86.  
 Plotnikow, N. N. 89.  
 Pluvinage 6.  
 Poethke 92.  
 Pogodin-Alexejew  
 116.  
 Pogonja 23.  
 Poporewitsch 23.  
 Poljakow 93.  
 Polonowski, C. 91.  
 Polonowski, M. 81.  
 Polymerisable Pro-  
 ducts Ltd. 123.  
 Popowa 90.  
 Popper 84.  
 Poussel 83.  
 Powell, C. F. [160].  
 Powell, J. S. 153.  
 Prelog 67.  
 Preobraschenski 58.  
 Prescott [3].  
 Price 61.  
 Prochorow 98.  
 Proske 136.  
 Prschibram 9.  
 Pullman 30.  
 Pummerer 53.  
 Pumper 16.  
 Pure Oil Co. 153.  
 Quetel 81.  
 Radutzkaja 99.  
 Raitz 147.  
 Rajchman 4.  
 Ramart-Lucas 25.  
 Raoul 83.  
 Raucourt 139.  
 Rawikowitsch 32.  
 Redko 91.  
 Reese, M., Research  
 Foundation Corp.  
 104.  
 Regis, St. Paper Co.  
 150.

- Rehm 78.  
Reitsema 61.  
Reitz 148.  
Renner 1.  
Reuss 53.  
Revere Sugar Refi-  
nery 140.  
Reynolds 120.  
Rice, O. K. 17.  
Rice, P. J. 4.  
Rideal 2.  
Riegel 69.  
Riemschneider 112.  
Riesser 1.  
Rikowski 142.  
Rinderknecht 43.  
Ringel 82.  
Ris 129.  
Risch 93.  
Ritter 74.  
Robertson 45.  
Roeder [86].  
Röbfler [114].  
Rogers 116.  
Rolland 91.  
Rollason 117.  
Romano 80.  
Rosenfeld 32.  
Ross 62.  
Rothamel 148.  
Rousseau 81.  
Roy 143.  
Rubin 105.  
Rugh 151.  
Ruiter, de 33.  
Rummel [122]\*.  
Rundle 12.  
Rupp [92].  
Rutter 98.  
Rybak 75.
- Sachariza 100.  
Sagwodskin 111.  
Saibel 10.  
Sandermann 93.  
Sannié 65.  
Sargent 59, 60, 51.  
Satina 75.  
Sauter 32.  
Savage 20.  
Sawaritzki 23.  
Sax 151.  
Schade 76.  
Schaefer 135.  
Scheinker 98.  
Schenk, G. O. 50.  
Schenck, M. 100.  
Schenz [86].  
Schesstakowa 156.  
Schiel [160].  
Schiemann [144].
- Schiganow 98.  
Schirmann 157.  
Schklower 10.  
Schmidt 42.  
Schneider, H.-H. 87.  
Schneider, W. C. 31.  
Schüller, A. 23.  
Schüller, K. 156.  
Schulein 122.  
Schuler 101.  
Schultz 4.  
Schutzenberger 83.  
Schwabe 142.  
Schwartz 128.  
Schwengler 89-  
Schwyrjajew 118, 119.  
Scurti 75.  
Seborg 148.  
Seebeck 37.  
Seegers [92].  
Selle 158.  
Semler 91.  
Senter 153.  
Serber 5.  
Sewell 4.  
Shadajewa 11.  
Sharp [92].  
Shaw 134.  
Shearin 116.  
Shell Development  
Co. 104, 132, 137,  
154.  
Shen 78.  
Shepard 53.  
Shonle 53.  
Shunk 70.  
Sieber 1.  
Siebert 152.  
Sieger 129.  
Sikejew 99.  
Silbermann 84.  
Sillay 147.  
Simmond 148.  
Sirotenko [3].  
Sisley 78.  
Skanawi 14.  
Skark 147.  
Slobodin 70.  
Small 59, 60, 51.  
Smazewska 87.  
Smedley [144].  
Smidth 132.  
Smimow 23.  
Smith, G. B. L. 26.  
Smith, W. E. 134.  
Soc. An. des Forges  
et Acieries du Nord  
& de l'Est 119.  
Soc. an. Usines de  
Melle 142.
- Soc. des Usines Chi-  
miques Rhône-Pou-  
lenc 150.  
Socony-Vacuum Oil  
Co., Inc. 126, 153,  
154.  
Spencer 79.  
Sprung 89.  
Ssedow 2.  
Sseit 77.  
Ssemichatow 24.  
Ssemuschkin 88, 90.  
Ssergejew 107.  
Ssikorski 14.  
Ssissakjan 80.  
Ssokolow 86.  
Ssolomin 10.  
Ssuchow 79.  
Stackelberg, v. 21.  
Staiger 43.  
Standard Oil Co.  
154, 155.  
Standard Oil Deve-  
lopment Co. 126,  
154.  
Stark 134.  
Staudinger [75].  
Steinberg 35.  
Steinlin 147, 148.  
Stephen 76, 77.  
Stern 156.  
Stewart [144].  
Stock 130.  
Stokes 31.  
Stoll 37.  
Stribley 130.  
Strunz [25].  
Stubbs 27.  
Süe [13].  
Sullivan 145.  
Surface Combustion  
Corp. 121.  
Sweschnikow 8.  
Sy 113.  
Sylvania Electric Pro-  
ducts Inc. 106.  
Szent-Györgyi [86].
- Tamm 6.  
Tausin 8.  
Taylor 47.  
Thayer 56.  
Thews 118.  
Thibault 82.  
Thomas 151.  
Thomson 46.  
Thomssen [139].  
Thorpe 85.  
Tiberio 84.  
Tidwell 85.
- Tjapkina 12.  
Tödt 139.  
Tomisek 58.  
Traubad 138.  
Trappmann 112.  
Trinity Holding Corp.  
156.  
Trömel 2.  
Truscon Laborato-  
ries, Inc. 110.  
Tschapowski 24.  
Tschdenykajewa 77.  
Tschercpnew 9.  
Tschirkow 26.  
Tschitschagow 24.  
Turk [114].  
Turner 48.  
Tyner 127.  
Tyrell [25].
- Umstätter 18.  
Ungnade 44.  
Union Oil Co. of  
California 123, 124.  
United Gas Impro-  
vement Co. 150.  
United States of Ame-  
rica, Civilian Pro-  
duction Admini-  
stration 95.  
United States of Ame-  
rica, Secretary of  
Agriculture 96, 103,  
114.  
United States Gyp-  
sum Co. 111.  
United States Rub-  
ber Co. 137.  
Universal-Cyclops  
Steel Corp. 120.
- Vago 7.  
Valentin 1.  
Vaucouleurs, de [160].  
Vaughan jr. 51.  
Vellus 28.  
Verman 17.  
Villasante 86.  
Vitro Mfg. Co. 109.  
Voelkel 130.
- Wachsmuth 101.  
Waddey 36.  
Wagner 43.  
Wagner-Jauregg [92].  
Wakelin 76.  
Waley 71.  
Walker, A. R. P. 85.  
Walker, J. 58.
- Walker, W., & Sons  
Ltd. 133.  
Walther 91.  
Wanjukowa 17.  
Ward Baking Co. 93.  
Watson, J. 71.  
Watson, W. W. 4.  
Weil-Malherbe 76.  
Weiner 102.  
Weingerow 99.  
Weisblat 52.  
Welitschkin 89.  
Weller 80.  
Wendt 116.  
Wenger 107.  
Wernzer 12.  
Western Condensing  
Co. 140.  
Western Elektrik Co.  
Inc. 132.
- Westphal [3].  
Wiczor 103.  
Widmer 147.  
Wiener 25.  
Wiggins 55.  
Wijkerslooth, de 23.  
Wilds 70.  
Wiley 36.  
Williams 27.  
Willy [160].  
Wilson 84.  
Windisch, F. 142.  
Windisch, S. 141.  
Winter 152.  
Winthrop-Stearns  
Inc. 96.  
Wissteliuss 22.  
Withrow 153.  
Wittekindt 109.  
Wlassow 4.  
Woinowski-Kriger 23.  
Wokes 80, 81.  
Wolfom 65, 140.  
Woodberry 28.  
Worden jr. 116.  
Woronzow 100.  
Wright 74.  
Wudroff [156].  
Wuest 44.  
Wul 14.  
Wyeth Inc. 96.
- Zahn 146.  
Zankl 152.  
Zapffe 116.  
Zeerleder, v. [123]\*.  
Zeyen [122].  
Zimkin 62.  
Zirelson 4.  
Zucari 131.

## Chemisches Zentralblatt

Der Anschluß an das 1. Quartal 1945 wird hergestellt durch die als Sonder-  
bände erscheinenden

# Ergänzungsbände und Register

Es sind bisher erschienen:

Vierteljahresband 1945/2. Quartal und 3. Quartal sowie Formelregister 1943,  
Sachregister 1943 und Autorenregister 1944/1

A K A D E M I E - V E R L A G . B E R L I N

## Geschichte der Chemie.

O. Renner, *Wilhelm Ruhland 70 Jahre alt.* Am 7. Aug. 1948 vollendete WILHELM RUHLAND, bis vor kurzem Ordinarius der Botanik in Leipzig, sein 70. Lebensjahr. Er ist vor allem durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie u. des Stoffwechsels der Pflanzenzelle bekannt geworden. (Z. Naturforsch. 3b. 141.—44. März/April 1948.) 149.1

Walter Hückel, *Paul Walden zum 85. Geburtstag.* Am 26. Juli 1948 beging PAUL WALDEN, der bekannte Forscher auf dem Gebiete der opt. Aktivität organ. Verb., ihrer elektr. Leitfähigkeit u. der Geschichte der Chemie, der als Gastprofessor in Tübingen lehrt, seinen 85. Geburtstag. (Z. Naturforsch. 3b. 140—41. März/April 1948.) 149.1

R. A. Morton, *Prof. E. C. C. Baly.* Würdigung des am 3. Jan. 1948 verstorbenen Professors der anorgan. Chemie an der Universität Liverpool. (Nature [London] 161. 120. 24/1. 1948.) 160.1

Robert C. Hockett, *Stroud Jordan.* Nachruf auf den am 11. Nov. 1885 in Orange County (N. C.) geborenen u. am 28. Dez. 1947 in Miami (Fla.) verstorbenen amerikanischen Nahrungsmittelchemiker. (Chem. Engng. News 26. 178. 19/1. 1948.) 149.1

Otto Riesser, *Ernst Laqueur f.* Kurze Würdigung der Persönlichkeit u. der Bedeutung ERNST LAQUEURS als Wissenschaftler anlässlich seines Ablebens am 19. Aug. 1947. Seine bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiete der Hormone (Insulin, Keimdrüsen- u. Hypophysenhormone) werden kurz besprochen. Die zahlreichen Arbeiten des pharmakol. Instituts in Amsterdam (1920 als erstes derartiges Institut in Holland gegründet) sind ihm zu danken. (Med. Mschr. 1. 538—39. Dez. 1947. Frankfurt a. M., Karl-Weigert Str. 3.) 120.1

Albert Demolon, *Nachruf auf D. N. Prjanischnikow.* Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten des russ. Agrikulturchemikers, der am 30. April 1948 starb. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 166—67. 19/7. 1948.) 149.1

M. L. Oliphant und A. A. Dee, *Prof. S. W. J. Smith, F. R. S.* Nachruf auf den am 20. Aug. 1948 im 78. Lebensjahr verstorbenen engl. Physiker, früheren Professor für Physik an der Universität Birmingham, der bes. auf dem Gebiete des Ferromagnetismus arbeitete. (Nature [London] 162. 519—20. 2/10. 1948.) 149.1

Siegfried Sieber, *Georgius Agricola als Arzt und Apotheker.* In Fortsetzung seiner beiden von GEORG AGRICOLA (1494—1555) ausgehenden Aufsätze (vgl. C. 1947. 825 u. 1445) bringt Vf. eine spezielle Würdigung AGRICOLAS unter Benutzung neuerer Biographien. (Pharmazie 3. 379—81. Aug. 1948. Aue i. Sa.) 344.1

H. Valentin, *Rudolph Glaubers Furni Novi Philosophici.* Die 1648/50 erschienenen „Furni Novi Philosophici“ („Neue philosoph., das heißt chem. Öfen“) von J. R. GLAUBER zeigen, daß GLAUBER die Technik der Mineralsäurenherst. u. die Herst. von Natriumsalzen aus Metallen bzw. Metalloxyden für chem. u. medizin. Zwecke kannte u. daß er viele organ. Stoffe entdeckte, die erst im 19. Jahrhundert systemat. untersucht wurden. GLAUBER befaßte sich auch mit Bodendesinfektion u. Pflanzenschutz. (Pharmazie 3. 375—79. Aug. 1948. Greifswald, Univ., Pharmazeut.-chem. Inst.) 344.1

Heinrich Balß, *Albertus Magnus als Biologe.* Werk und Ursprung. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1947. (306 S. m. 37 Abb.) DM 8.—

Lawrence Bragg, *Geschichte der Röntgenspektroanalyse.* Berlin: Verlag Archiv und Kartel. 1947. (31 S. m. Abb.) 8°. = Wissenschaft in England. DM 4.—

K. Kiskalt, *Mix von Pottenkofer.* Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1948. (135 S. m. 13 Abb. u. einer Handschriftenprobe.) DM 4.50.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Neue Tafel des Periodischen Systems.* Angabe einer neuen Tafel des Period. Syst. der Elemente, in der die 8 neuen Elemente Nr. 43 Tc (Technecium), Nr. 61 (seltene Erde), Nr. 85 At (Astatin), Nr. 97 Fr (Francium) sowie die Transurane Nr. 93 Np (Neptunium), Nr. 94 Pu (Plutonium), Nr. 95 Am (Americium) u. Nr. 96 Cm (Curium) eingeordnet sind. (Physikal. Bl. 3. 151—55. 1947.) 338.12

M. A. Lewitzkaja, *Weitere Gesetzmäßigkeiten im System der Isotopen*. Im Anschluß an die frühere Veröffentlichung (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. [1947.] 309) macht Vf. auf folgende Gesetzmäßigkeiten aufmerksam, die sich bei Betrachtung der dort gegebenen Isotopentabelle zeigen (5. u. 6. Spalte): Wo es mehr schwerere Isotope (im Vgl. mit dem Hauptisotop) gibt, ist die Änderung der Anzahl „freier“ Neutronen beim Übergang vom geraden Kern zum nächstfolgenden ungeraden eine Zahl über Null u. umgekehrt. Eine weitere Gesetzmäßigkeit besagt, daß bis  $Z = 32$  die ungeraden Kerne aus dem schwereren Isotop, oberhalb  $Z = 32$  aus dem leichteren entstehen. Weitere Bemerkungen über „besondere Zonen“. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 45—46. 1/4. 1948. Woronesh, Univ.) 261.13

Wilhelm Klemm und Ingeborg v. Falkowski, *Das System Phosphor-Arsen*. In dem Syst. P-As, welches röntgenograph. u. thermoanalyt. untersucht wurde, tritt neben einer P- u. einer As-Phase eine P-As-Phase auf, welche dem schwarzen P einerseits u. den  $\beta$  u.  $\gamma$ -As andererseits auf Grund des Mol.-Vol. zugeordnet ist. Ihr elektr. Widerstand liegt zwischen  $10^0$  u.  $10^1$ . (Z. anorg. Chem. 256. 343—48. Juli 1948.) 338.23

Gerhard Trömel, Hans-Joachim Harkort und Werner Hotop, *Untersuchungen im System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$* . In dem therm., röntgenograph. u. mkr. untersuchten bin. Syst.  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  schm. die Verb.  $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  unter Abspaltung von CaO. In dem Schnitt  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-3CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  treten mehrere Mischkristallreihen auf. In der CaO-Ecke des tern. Syst. nimmt die prim. Ausscheidung von CaO eine breite Fläche ein. In der  $\text{SiO}_2$ -Ecke liegt ein ausgedehntes Gebiet der Entmischung in 2 Schichten, von denen die eine reines  $\text{SiO}_2$  darstellt. Der Silicocarnotit entsteht erst durch Rk. in festem Zustand. (Z. anorg. Chem. 256. 253—72. Juli 1948. Düsseldorf, KWI für Eisenforsch.) 338.23

Je. I. Banaschek und A. G. Bergmann, *Das nichtumkehrbar-reziproke zweireihengipflige System der Fluoride und Chloride des Bariums und Kaliums*. (Vgl. C. 1948. I. 1167.) Die 4 bin. Systeme, die zum quartären Syst. Ba-K-Cl-F gehören, wurden nachgeprüft u. die Befunde von PONOMAREFF 1914, PLATO 1907, GEMSKY 1913 bestätigt. Die Unters. wurde nach der visuell-polytherm. Meth. durchgeführt. 23 innere u. 2 diagonale Schnitte bauen das Quadrat. Liquidusdiagramm des reziproken Syst. auf. An den 4 Ecken des Quadrats werden die reinen Salze eingezeichnet. Der am schärfsten ausgesprochene stabile Schnitt des Syst. stellt die Linie  $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{-BaF}_2$  dar, die nächststabilste Schnittlinie ist  $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{-BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ . 50,12% des Feldes nimmt  $\text{BaF}_2$  ein, dann folgt  $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$  (28,13%); diese beiden Felder sind auf dem Raummodell durch 2 scharf ausgesprochene Bergrücken (räumliche Falten, Gipfelreihen) gekennzeichnet. Die Tabelle enthält 4 eutekt. Punkte: I  $\text{BaF}_2\text{-K}_2\text{F}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  575°, II—IV 616, 625, 728° (enthalten kein  $\text{K}_2\text{F}_2$ ). — Das nichtumkehrbar-reziproke Syst. vom diagonalen Typus ist durch die Bldg. der Verb.  $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$  gek., welche jedoch die Richtung u. Verschiebung der Austauschrrk. nicht beeinflusst. Dasselbe gilt auch von den Chloriden, die nur 0,75% des Liquidusfeldes einnehmen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 905—06. 21/9. 1947. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.23

L. I. Ssedow, *Über die allgemeine Form der Gleichungen der Kinetik chemischer Gasreaktionen*. Um zu der allg. Form der Gleichungen zu gelangen, werden physikal. u. chem. unterschiedene Gaskomponenten betrachtet, deren statist. Mittelwerte u. Gesetzmäßigkeiten es ermöglichen, jede der Komponenten u. das Ganze durch ein materielles Kontinuum zu ersetzen, das mit entsprechenden Eigg. ein gewisses Vol. durchgehend füllt. Es wird dann dieses (physikal. unendlich kleine) Vol. V im Gesamtvol. der Gase betrachtet. Im Endergebnis der mathemat. Analyse gelangt Vf. zu einer allgemeinsten Formel, die die komplizierten Erscheinungen der homogenen u. heterogenen Prozesse beschreiben kann, falls die Anfangs- u. Randbedingungen für die sich bewegendenden MM. des Gemisches gegeben sind. Zur Vervollständigung des Syst. zu einem umfassenden Syst. von Gleichungen gehören allerdings noch die NAVIER-STOKES'schen Gleichungen der Hydromechanik u. die Energiegleichungen für ein Gemisch idealer Gase. Aus diesen Beziehungen können die meisten bekannten kinet. Gleichungen abgeleitet werden (СЗЕМЕНОВ, Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 33. [1940.] Nr. 3). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 73—76. 1/4. 1948.) 261.28

Eric K. Rideal, *Adsorption und heterogene Katalyse*. Zusammenfassung einer Vortragsreihe. Bedeutung der Unters. der Adsorption von typ. Stoffen an definierten Flächen, z. B. von polarisierbaren u. nichtpolarisierbaren Adsorbentien an Substraten mit Gitterstruktur mit Ionen-, Covalenz- u. metall. Bindung; aktivierte Adsorption



u. aktivierte Diffusion; Bedeutung der gleichzeitigen Untors. der Oberflächeneig. bei Adsorptionsvers., um bei langsamer Gasaufnahme etwa zwischen langsamen Chemisorptionsprozessen, Lsg. des Gases im festen Körper oder Ersatz der Oberflächenschicht durch eine andere zu unterscheiden; Größe der Aktivierungsenergie; Bedeutung von  $\pi$ - u.  $\sigma$ -Elektronen bei Chemisorption; Oberflächenbeweglichkeit physikal. adsorbierter Moll. im Temp.-Bereich der katalyt. Rkk.; Abstoßungs- u. Anziehungskräfte innerhalb der Adsorptionsschicht; isolierte Oberflächenpunkte bei unbeweglichen Adsorptionsschichten; verschied. Mechanismus von Rkk. an Oberflächen; Hypothese des halbhydrierten Zustandes; Platzfragen an Oberflächen bei Chemisorption u. ihre Bedeutung für die Aktivierungsenergie; Ansätze zur theoret. Berechnung von Aktivierungsenergien. (Nature [London] 161, 461—62. 27/3. 1948.) 254.31

G. L. Natansson, *Über die Größe des elektrischen Feldes in Hohlräumen, die bei der Cavitation einer Flüssigkeit durch Ultraschall entstehen*. Vt. berechnet das mittlere Quadrat der Ladung ( $\sigma$ ), die auf den Wänden der Hohlräume infolge Fluktuationen in der Ionenverteilung entsteht, sowie die Feldspannung E innerhalb des Hohlraumes. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 83—85. 1/1. 1948. Physiko-chem. Karpow-Inst., Labor. für Aerosole.) 261.60

W. Mikulasek, Die Dissertationen der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 1909—1946, eine systematische Bibliographie. Zürich: Gebr. Leemann & Co. 1948. (142 S.) 10 fr.

Edna Curtiss Morse, College chemistry in nursing education. New York: Macmillan. (276 S.) \$4.—.  
Frederick Prescott, Intermediate chemistry: inorganic and physical. 3rd ed. London: Univ. Tutorial Press. 1947. (VIII+828 S.) 17s.

A. Sirotenko, Repetitorium aus der Allgemeinen und Anorganischen Chemie für Mediziner. München: Akademischer Verlag der ausländ. Wissenschaftler. (XII+316 S.) 8°. DM 12,60.

Wilhelm H. Westphal, Physik. Ein Lehrbuch. 12. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer. 1947. (XII+696 S. m. 635 Abb.) DM 19,70.

R. Bolliger, Basel, Allgemeine und Anorganische Chemie. — Eine Einführung für Laboranten. 216 Seiten. Basel: Wepf & Co. 1948. Fr. 16.—. — Eine klare, in glücklich getroffener Auswahl das Wesentliche herausarbeitende Zusammenstellung der Grundgesetze und Grundtatsachen der allg. und anorgan. Chemie, die ein ausgezeichnetes, anleitendes und anregendes Hilfsmittel beim häuslichen Studium für Laboranten sein wird. 10.4

### A<sub>1</sub>. Aufbau der Materie.

Alex E. S. Green, *Über Unendlichkeitsstellen in der verallgemeinerten Mesonen-Feldtheorie*. Die Ergebnisse einer Ausdehnung der PODOLSKYSCHEN verallgemeinerten Elektrodynamik, die der Erweiterung der MAXWELLSCHEN Elektrodynamik durch PROCAs entspricht, werden mitgeteilt. Dabei hängt die LAGRANGE-Funktion von den Feldkoordinaten ab, darin besteht der hauptsächlichste Schritt beim Übergang von der Elektrodynamik zur Mesonen-Feldtheorie. Stat. Wechselwrg. u. Selbstenergie, abgeleitet nach klass. u. Quantenmethoden, sowie dynam. Wechselwrg. u. Selbstenergie, abgeleitet nach der quantenmechan. Störungsmeth., werden angegeben. Die gesamte Wechselwrg. u. Selbstenergie sind frei von Singularitäten u. Unendlichkeitsstellen, im Gegensatz zur gewöhnlichen relativist. Mesonen-Feldtheorie. Es scheint daher möglich, diese Schwierigkeiten der Mesonentheorie, ebenso wie in der Elektrodynamik, durch den Übergang zur verallgemeinerten Feldtheorie, in der die LAGRANGE-Funktion die zweiten Ableitungen der Feldkoordinaten enthält, zu vermeiden. (Physic. Rev. [2] 73. 26—29. 1/1. 1948. Cincinnati, O., Univ.) 194.78

Leslie L. Foldy, *Über die Mesonentheorie der Kernkräfte*. Die Tatsache, daß die von MÖLLER, ROSENFELD u. SCHWINGER eingeführte Mischung von pseudoskalaren u. Vektormesonen zu keiner quantitativen Übereinstimmung mit den beobachteten Eigg. des Syst. Proton-Neutron führt, legt die Vermutung nahe, daß Übereinstimmung mit anderen derartigen Mischungen erhalten werden kann, in denen sich die Singularitäten der Tensorkräfte gegenseitig aufheben. Es existieren einige solcher Möglichkeiten auf der Basis von Vektor-, Pseudovektor- u. Pseudoskalarmesonen, von denen einige die Eig. besitzen, daß sie eine endliche tensorielle u. zentrale Wechselwrg. haben für den Grenzfall, daß die Mesonenmassen gleich werden u. das Quadrat der Kopplungskonstante umgekehrt wie die Massendifferenzen gegen Unendlich geht. Die resultierende Wechselwrg. ist von einfacher Form, so daß es wünschenswert erschien, die Rechnungen für die Systeme Proton-Neutron u. Proton-Proton trotz gewisser Schwierigkeiten der Deutung der Resultate durchzuführen. Es ergab sich, daß befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nicht erhalten werden kann auf Grund solcher Limesformen der Wechselwrg., wenn man die in den Höhenstrahlen beobachteten Mesonenmassen zugrunde legt. Wesentlich besser ist die Übereinstimmung, wenn man die Mesonenmasse zu 300 Elektronenmassen annimmt. (Physic. Rev. [2] 73. 125—30. 15/7. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) 194.78

**Walther Gerlach**, *Beispiele aus der Kernphysik für die heutige Art des Vorstoßes in physikalisches Neuland.* Entdeckung des Neutrons, Nachw. seiner ladungsfreien materiellen Natur u. Best. von Neutronengeschwindigkeiten aus dem Beugungsspektr. an LiF im Neutronenspektrometer als bes. kennzeichnende Beispiele für die Art, wie die Physik durch Grundprinzipien geführt zur Erkenntnis über Körper gelangt, deren Existenz nicht unmittelbar nachweisbar ist; Folgerung der Existenz des noch hypothet. Neutrinos nach den gleichen Grundprinzipien; prakt. Ausw. d. der Neutronenphysik: Erzeugung künstlich radioakt. Substanzen, Best. der Streuquerschnitte von Atomen, Neutronendurchleuchtung, Neutronenphotographie unter Verwendung einer mit einem Neutronenindicator, d. h. mit einer durch Neutronenabsorption radioakt. werdenden Substanz sensibilisierten Platte. (Z. Ver. dtsh. Ing. [N. F.] 90. 33—37. Febr. 1948. Bonn.) 254.80

**Jan A. Rajchman und William H. Cherry**, *Die Elektronenmechanik der Induktionsbeschleunigung.* Die radialen u. axialen Bewegungen der Elektronen im Betatron werden mittels einer Potentialfunktion der Kräfte dargestellt. Für das Gebiet parabol. Potentialänderung werden die Bedingungen des Gleichgewichts, der Stabilität u. der Schwingungsdämpfung abgeleitet. Eine Ausdehnung der Analyse auf nichtparabol. Gebiete gibt Rechenschaft von der Elektroneneinführung in die üblichen Geräte speziell bei höheren Spannungen. Es werden die durch Raumladungen bedingten Begrenzungen mit Hilfe der LAPLACESchen Gleichung des Kräftepotentials erörtert. Mit Hilfe eines radialen elektr. Feldes können Elektronen wie beim Magnetron eingeführt werden. Die Analyse der Gleichgewichts- u. Stabilitätsbedingungen zeigt, daß keine wesentliche Verbesserung der Beschränkungen durch Raumladungen erwartet werden kann u. daß die erforderlichen Änderungen zwischen dem Fluß, der die Elektronenbahnen trennt, u. den elektr. u. magnet. Feldern schwierig zu realisieren sind wegen der Kompliziertheit u. der Kleinheit der Toleranzen. Die in einem kleinen Doppelloch-Experimentiergerät erzeugte Röntgenstrahlung wurde mittels eines Fluoreszenzschirmes über eine Elektronenvervielfacherphotozelle gemessen. Sie zeigt das Auftreten mehrfacher Elektronengruppen an. (J. Franklin Inst. 243. 261—85. April 1947. Princeton, N. J., RCA Laborr.) 194.81

**H. L. Schultz, R. Beringer, C. L. Clarke, J. A. Lockwood, R. L. McCarthy, C. G. Montgomery, P. J. Rice und W. W. Watson**, *Ein Hohraumbeschleuniger für Elektronen.* Ein Linearbeschleuniger für Elektronen mit einer Reihe von Hohlräumresonatoren, der sich im Bau befindet, wird beschrieben. Frequenz- u. Phasenkohärenz der Resonatoren worden durch einen Oscillator über eine Reihe von Kraftverstärkern reguliert. Das Syst. ist vorgesehen für eine Frequenz von 580 Mc/sec. Die Resonatoren sind Kreiszyylinder mit axialem Beschleunigungsfeld in koaxialer Montierung. Energieverteilung u. Fokussierungsbedingungen werden berechnet. (Physic. Rev. [2] 72. 346—47. 15/8. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ.) 194.81

**N. A. Wlassow und E. A. Zirelsson**, *Winkelmäßige Verteilung der  $\gamma$ -Quanten, die bei der Annihilation der Positronen entstehen.* Im Anschluß an die Arbeit von BERINGER u. MONTGOMERY (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 222) wird die Breite der tatsächlichen winkelmäßigen Verteilung der Annihilationsquanten neu gemessen. Die Messungen wurden bei 22 u. später 52 cm Entfernung (Quelle-Zähler) ausgeführt u. ergaben, daß mindestens 95% der Annihilations- $\gamma$ -Quantenpaare in Winkeln von unter  $1^\circ$  Differenz (von  $180^\circ$ ) auseinander fliegen. Der entsprechende Anteil der Positronen annihiliert bei einer Energie von weniger als 80 eV, daher ist die Annihilations- $\gamma$ -Strahlung weitgehend monochromatisch. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 879—82. 11/2. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Physikal. Inst.) 261.82

**A. C. Helmholz, Edwin M. McMillan und Duane Sewell**, *Winkelmäßige Verteilung der Neutronen von mit 190 MeV-Deutonen bombardierten Kathoden.* Treffen Deutonen mit einer geschätzten Energie von 190 MeV eine dünne innere Kathode in einem 184-in.-Cyclotron, so werden reichliche Mengen von Neutronen mit hoher Energie erzeugt. Sie sind hauptsächlich konz. in einem Strahl von etwa  $10^9$  Halbwertsbreite. Die Form dieses Strahls wurde untersucht unter Benutzung der in Kohlenstoffscheiben gemäß der Rk.  $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$  induzierten Aktivität. Die als Neutronenquellen benutzten Kathoden bestanden aus Be, Al, Cu, Mo, Sn, Ta u. Pb u. waren alle  $\frac{1}{16}$  in. dick. Die Form des Neutronenstrahls ist für alle Elemente dieselbe u. kann dargestellt werden durch die Funktion  $I = (1 + \alpha \vartheta^2)^{-3/4}$ , wobei  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Achse des Strahls u. den austretenden Neutronen ist u.  $\alpha$  eine für die Kathode charakterist. Konstante bedeutet. Die Halbwertsbreiten dagegen variieren deutlich von Kathode zu Kathode; sie nehmen roh mit der Atomzahl zu von 0,16 Radianen für Be auf 0,21 bei Pb. Sowohl

die Form wie die Halbwertsbreiten stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie von SERBER (vgl. nachst. Ref.) (Physic. Rev. [2] 72. 740. 15/10. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) 110.82

R. Serber, *Erzeugung von Neutronen hoher Energie durch Abspalten*. I. Mitt. *Energieverteilung*. (Vgl. vorst. Ref.) Der im vorst. Ref. beschriebene schmale Neutronenstrahl hoher Energie, welcher aus der Beschießung von Kernen mit Deutonen hoher Energie resultierte, wird zum größten Teil durch einen Prozeß erzeugt, in welchem die Deutonen nahe der Kante des Kerns vorüberfliegen; hierbei trifft das Proton den Kern u. wird abgespalten, während das Neutron den Kern verfehlt u. seinen Weg mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wie das einfallende Deuton fortsetzt. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist  $\sigma = \frac{1}{2} \pi R R_d$ , wobei R den Kernradius u.  $R_d = \frac{1}{2} (\frac{M}{M_d})^{\frac{1}{2}} = 2,1 \cdot 10^{-13}$  cm den Radius des Deutons bedeutet (M = Masse des Protons u.  $\epsilon_d$  die Bindungsenergie des Deutons). Da für die hohen Deutonen Geschwindigkeiten die Zeit zur Abspaltung zu kurz ist im Vgl. mit der Periode des Deutons, geht das Neutron aus diesem Zusammenstoß mit unverändertem Moment hervor. Das Moment ist die Resultierende aus dem Moment der Bewegung des Zentrums der M.,  $P_0 = (M \epsilon_d)^{\frac{1}{2}}$ , u. dem Moment seiner Bewegung im Deuton. Da die Momente des Neutrons im Deuton zum größten Teil kleiner sind als  $P_1 = (M \epsilon_d)^{\frac{1}{2}}$ , folgt, daß die austretenden Neutronen zum größten Teil Energien in dem Band  $(P_0 \pm P_1)^2 / 2M = \frac{1}{2} \epsilon_d \left[ 1 \pm \left( \frac{\epsilon_d}{E_d} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2$ , ( $\frac{1}{2} \epsilon_d \pm 20$  MeV) haben. (Physic. Rev. [2] 72. 740. 15/10. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) 110.82

R. Serber, *Erzeugung von Neutronen hoher Energie durch Abspalten*. II. Mitt. *Winkelmäßige Verteilung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die austretenden Neutronen werden mit der Richtung des Deutonenstrahls einen Winkel bilden, welcher kleiner ist als  $\theta = P_1/P_0 = (\epsilon_d/E_d)^{\frac{1}{2}} \sim 6^\circ$ . Die winkelmäßige Streuung des Neutronenstrahls ist wahrscheinlich für die schweren Kerne etwas größer als für die leichten Kerne wegen der Ablenkung der Deutonen durch das COULOMBSche Feld des Kerns u. in einem geringeren Maße infolge Vielfachstreuung in der Kathode. Die berechneten Kurven der Neutronenintensität als Funktion des Winkels stimmen gut mit den Messungen von HELMHOLTZ, McMILLAN u. SEWELL (vgl. vorvorst. Ref.) überein. Zusätzlich zu dem Abspaltungsprozeß werden noch Neutronen hoher Energie erzeugt durch direkte Kernzusammenstöße u. für weiter entfernte Zusammenstöße durch die Dissoziation des Deutons durch das COULOMBSche Feld des Kerns. Die Gesamtzahl der durch diesen Prozeß erzeugten Neutronen sollte vergleichbar sein mit der durch Abspaltung erzeugten Anzahl, aber da eine beträchtlich breitere winkelmäßige Verteilung zu erwarten ist, leisten diese nur einen geringen Beitrag zu dem engen Strahl. Der Wirkungsquerschnitt ist proportional  $Z^2$ . (Physic. Rev. [2] 72. 748. 15/10. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) 110.82

D. H. Perkins, *Zerfall von hochangeregten Kernen*. In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1948. I. 527) zeigte Vf., daß das Energiespektr. der Protonen in Sternen, die aus Kernzertrümmerungen in der photograph. Emulsion durch kosm. Strahlungen stammen, durch einen einfachen Kernverdampfungsprozeß erklärt werden kann. Die Winkelverteilung der Sternteilchen sollte danach kugelsymm. sein. Aus einer Anzahl neuer Aufnahmen ergibt sich, daß, entgegen der Theorie, die  $\alpha$ -Teilchen anisotrop gestreut werden. Vf. erklärt solches Verh. damit, daß der Kern erst in Bruchstücke spaltet, wobei  $\alpha$ -Teilchen u. nicht Protonen ausgesandt werden. Die Protonen werden bei der Abkühlung der Kernbruchstücke verdampft. Nach Abschätzung der Ladung der Rückstoßtrümmer in Verb. mit der Reichweitenmessung ergibt sich, daß die Annahmen zu Recht bestehen. (Nature [London] 161. 486—87. 27/3. 1948. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Physics.) 126.83

S. Frankel und N. Metropolis, *Berechnungen mit dem Tröpfchenmodell der Kernspaltung*. Das Tröpfchenmodell von BOHR u. WHEELER wird näher untersucht u. zur Berechnung die Elektronenrechenmaschine „Eniac“ benutzt. Für Verhältnisse von 1,26—1,8 von COULOMB-Energie zu Oberflächenenergie wird die zur Spaltung erforderliche Deformationsenergie in höherer Ordnung als bei BOHR berechnet. Die Deformation wird rotationssymm. u. symm. bezüglich der Äquatorebene angesetzt. Für den Photoeffekt besteht Übereinstimmung mit den Experimenten. Vf. berechnen weiter den GAMOW-Exponenten für spontane symm. Kernspaltung u. kommen für  $^{238}\text{U}$  bei einer Oberflächenenergie von 538 MeV auf eine mittlere Lebensdauer von  $10^{26}$  Jahren. Für einige asymm. Deformationen, die nicht systemat. untersucht werden, ergibt sich kein Energiegewinn gegenüber symm. Deformationen, so daß die Betrachtungen nicht zu einer Erklärung asymm. Spaltung führen. (Physic. Rev. [2] 72. 914—25. 15/11. 1947. Chicago, Univ., Inst. for Nuclear Studies.) 388.83

**G. Cocconi**, *Theoretische Auswertung der Ausdehnungs-Frequenzkurve großer Höhenstrahlenschauer*. Zur Deutung der von SKOBELTZYN, ZATSEPIN u. MILLER (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 315) erhaltenen Resultate (Mehrfachkoinzidenzen von Höhenstrahlenschauern in 3860 m ü. d. M. als Funktion des Zählrohrabstandes), für die von ihnen eine unbefriedigende theot. Kurve erhalten worden war, werden neue Berechnungen auf Grund der Formel von ROSSI u. GREISEN (Rev. mod. Physics 13. [1941.] 240) für die Kaskadentheorie sowie der MOLIERESCHEN Vorträge über kosmische Strahlen (Berlin 1943) über die Elektronenverteilung in ausgedehnten Schauern angestellt. Beide Theorien werden miteinander verglichen. Die neuen Rechnungen stehen mit den bisher angestellten Messungen im Einklang. (Physic. Rev. [2] 72. 350—51. 15/8. 1947. Catania, Italien, Univ.) 194.100

**Henry L. Kraybill und Paul J. Ovrebo**, *Die Höhenabhängigkeit energiereicher atmosphärischer Schauer*. Es wurden Messungen der Häufigkeit energiereicher atmosphärischer Schauer oberhalb 4500 m im Flugzeug angestellt. Die Höhenabhängigkeit der Schauer wurde ermittelt durch Zählung der Dreifachkoinzidenzen mit einem größeren Zählrohrabstand von 3,35 m. Die Verss. wurden zwischen 48 u. 51° nördlicher geomagnet. Breite in Höhen zwischen 4500 u. 10 000 m durchgeführt. Weitere Messungen wurden in 10 000 m Höhe zwischen 0 u. 25° geomagnet. Breite angestellt. Die Schauerhäufigkeit zeigt keinen Breiteneffekt, die beobachteten Schauer können daher nicht von hoch geladenen Teilchen herrühren. Die Häufigkeit der Schauer wächst bis zu einer Höhe von 7500 m rasch an u. bleibt von da an konstant. Es muß angenommen werden, daß die Schauer von Primärteilchen mit einer Energie von mehr als  $10^{12}$  eV herrühren. Die flache Form der Kurve läßt darauf schließen, daß die erregenden Teilchen aus großen Zenitdistanzen einfallen. (Physic. Rev. [2] 72. 351. 15/8. 1947. Chicago, Ill., Univ. u. Dayton, O., Aircraft Radiation Labor.) 194.100

**I. A. Kasarnowski** (unter Mitarbeit von I. Je. Tamm), *Die Elektronenaffinität des Sauerstoffmoleküls*. Die vorföhrten Berechnungen dieser wichtigen Größe schwanken zwischen 3 u. 69 kcal. Vgl. berechnet a) die elektrost. Gitterenergie (die MADELUNG-Konstante nach EWALD; vgl. KASARNOVSKAJA, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 1403); b) die VAN DER WAALS-Kräfte (SLATER-KIRKWOOD, Physic. Rev. [2] 31. [1931.] 682); c) das Potential des Quadrupolmoments des Ions  $O_2^-$ , dessen Wert in der Gitterenergie maximal 2,5—4 kcal beträgt, bei Annahme von  $3 \cdot 10^{-28}$  (der wahre Wert dürfte bei  $1 \cdot 10^{-28}$  liegen) für das Quadrupolmoment des  $O_2^-$ ; der Gesamtfehler in der Anziehungsberechnung dürfte durch die annähernde Berechnung des Quadrupolmomentes nicht über 1—2 kcal betragen; d) die Abstoßkräfte u. die Gitterenergie. Aus der Gleichung für das Abstoßpotential zwischen 2 Ionen unter Hinzuziehung thermodynam. Gleichungen wird eine Gleichung gefunden, die sich graph. lösen läßt. Daraus folgt für die wichtige Konstante  $\rho = 0,478 \text{ \AA}$  für  $KO_2, RbO_2, CsO_2$ . Die Ausgangsgleichung, die sich von der BORN-MAYERSCHEN Theorie um ein Glied  $D/r^3$  unterscheidet, erhält eine etwas kompliziertere Gestalt, aber da außer  $\rho$  nun auch  $(1-k)$  ermittelt ist (0,950; 0,954; 0,956 für  $KO_2, RbO_2, CsO_2$ ), wird sie lösbar. Die Anwendung des BORN-HABERSCHEN Kreisprozesses ergibt für  $E_0$   $22,2 \pm 1,5$  kcal, in jedem Fall aber  $22 \pm 10$  kcal, was sich angehört auch aus der Berechnung der Verwandtschaft des Mol.  $X_2$  u. des Ions X zum Elektron ergibt (20,5 bis 16 kcal) (vgl. MASSEY, Negative Ions 1938 u. die HERZBERG-Regel der  $3/4$ -Energie). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 67—70. 1/1. 1948. Physiko-chem. Karpow-Inst., Labor. für anorgan. Chem.) 261.133

**A. Theodore Forrester, William E. Parkins und Edward Gerjuoy**, *Über die Möglichkeit, Schwebungsfrequenzen zwischen Linien des sichtbaren Spektrums zu beobachten*. Die Schwingung des elektr. Vektors einer Spektrallinie der Linienbreite  $\delta$  zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Sinuswelle. Die Phasendifferenzen der verschied. Komponenten einer Linie der Frequenz  $f_1$  behalten ihren Wert über ein gewisses Zeitintervall, das so kurz ist, daß die Phasenänderung der Frequenz  $f_1 - \delta/2$  sich nur um einen Bruchteil von  $2\pi$  von der Phasenänderung der Frequenz  $f_1 + \delta/2$  unterscheidet. In dem Zeitintervall  $\tau$ , das klein ist gegen  $1/\delta$ , schwingt der elektr. Vektor wie eine Sinuswelle der Frequenz  $f_1$ . Sind  $f_1$  u.  $f_2$ , deren Differenz  $\Delta$  ist, in der gleichen Ebene polarisiert, so werden Schwebungen auftreten, falls  $\Delta > 2\delta$ . Für Linien der Breite  $10^9$  Schwingungen pro Sek., wie sie im Sichtbaren hergestellt werden können, sind Schwebungen mit  $\Delta = 10^{10}$  Schwingungen pro Sek. herstellbar. Es wird eine experimentelle Anordnung vorgeschlagen, mit der solche Schwebungsfrequenzen beobachtet werden könnten. (Physic. Rev. [2] 72. 728. 15/10. 1947. Los Angeles, Calif., Univ.) 194.133

**P. Pluvinae**, *Klassische Theorie des Zeemaneffektes der Multipolstrahlungen*. (Eine Anwendung der Korrespondenzmethode.) Um Bedürfnissen der Spektroskopie zu

entsprechen u. Irrtümer bei der Deutung von Spektren des He u. Hg zu beheben, wird mit Hilfe der klass. Mechanik der ZEE-MAN-Effekt einer Oktropolstrahlung von Singulett berechn. Es können dann sehr leicht einige allg., für die Multipolstrahlung irgendeiner Ordnung gültige Gesetze aufgestellt werden. (Ann. Physique [12] 2. 486 bis 501. Sept./Okt. 1947. Strasbourg.) 235.135

B. K. Agarwala und A. G. Chowdri, *Entropieschwankungen in flüssigem Helium II und die Rayleigh-Streuung*. Wird Licht in Fl. gestreut, so hat die RAYLEIGH-Linie im Spektr. des Streulichtes im Vgl. zur erregenden Frequenz eine nicht verschobene Komponente u. zwei verschobene Komponenten zu beiden Seiten davon: die Intensitäten lassen sich aus den spezif. Wärmen bei konstantem Druck bzw. konstantem Vol. ermitteln. Nach Gross ist die nicht verschobene Komponente durch Entropieschwankungen verursacht, die als stationär angesehen werden können. Die verschobenen Komponenten dagegen sind wie die elast. Schwingungen nach DEBYE auf Rechnung der Dichteschwankungen zu setzen, die in einer Fl. mit der Geschwindigkeit der DEBYE-Wellen verlaufen. Die vorliegende Notiz befaßt sich mit der Anwendung der Theorie auf das fl. He II, bei dem LANDAU u. ПЕЩКОВ zwei „Schallwellen“ theoret. u. experimentell gefunden haben. Die eine ist die n. u. den Dichteschwankungen zuzuordnen, die zweite ist den Entropieschwankungen zuzuschreiben, die nicht mehr stationär sind, sondern mit einer Geschwindigkeit laufen, die bei  $T \rightarrow 0$  einen endlichen Wert hat. Die RAYLEIGH-Linie müßte also im fl. He II eine ganz andere Struktur zeigen, nämlich vier verschobene Komponenten u. keine nicht verschobene. Die experimentelle Beobachtung könnte ein interessantes Licht auf den n. u. auf den „suprafließfähigen“ Zustand des fl. He II werfen. (Nature [London] 160. 750. 29/11. 1947. Delhi, Univ.) 235.136

Louis Herman, *Die Gruppe 2575 Å im UV-Spektrum von Gemischen aus Sauerstoff und Kohlenoxyd*. Durch Erhöhung der Stromdichte gelang es VI., im UV-Spektr. von CO im Gebiet um 2575 Å außer den von KAPLAN u. von GERÖ beobachteten noch weitere neue Banden zu erzeugen. Da diese sich nicht in das Schwingungsschema eines zweiatomigen Mol. einordnen lassen, werden verschied. Möglichkeiten für das Vorliegen von Dissoziationsgemischen diskutiert, von denen ein solches aus  $\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$  die größte Wahrscheinlichkeit hat. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 180—81. 21/7. 1947.) 121.136

E. E. Vago und R. F. Barrow, *Dissoziationsenergien einiger zweiatomiger Moleküle*. Aus den Elektronenspektren im Gebiete von 2100—6500 Å von ungefähr 20 Verb. der Elemente C, Si, Ge, Sn u. Pb einerseits mit O, S, Se u. Te andererseits werden die Dissoziationsenergien des Grundzustandes u. zweier angeregter Zustände berechnet, einmal nach BERG-SPONER, zum anderen in einigen günstigen Fällen aus dem Beginn der kontinuierlichen Absorption am kurzwelligen Ende des Bandensystems. Die Absorptionsspektren liefern vollständiger Ergebnisse als die Emissionsspektren. Weiterhin werden die Bindekräfte u. die Abstände bestimmt. Die Dissoziationsenergien des Grundzustandes, ebenso die Konstanten der Bindekräfte, nehmen von den Oxyden zu den Telluriden u. von Si zum Pb hin ab. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 9—10. Jan./März 1948. Oxford, Univ., Physic. Chem. Labor.) 238.136

L. Giulotto und G. Olivelli, *Das niederfrequente Ramanspektrum von Calcit*. Es werden die Photometerkurven der beiden RAMAN-Spektren wiedergegeben, die erhalten wurden, indem der elektr. Vektor einmal parallel u. das andere Mal senkrecht zur opt. Achse von Calcit schwingt (die Kurven befinden sich im Original irrtümlicherweise S. 552). Die Ergebnisse an den beiden niederen Frequenzen 155 u. 282  $\text{cm}^{-1}$  werden im Zusammenhang mit möglichen Winkelschwingungen des  $\text{CO}_3$ -Ions im Krystallgitter diskutiert. (J. chem. Physics 16. 555—56. Mai 1948. Pavia, Univ., Ist. di Fisica.) 238.137

R. Heerdt und J. Goubeau, *Die Ramanspektren der festen Alkalisulfate*. Es werden die RAMAN-Spektren von wasserfreiem Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-,  $\text{NH}_4$ - u. Be-Sulfat mitgeteilt u. ausgedeutet. Für sämtliche Schwingungen des  $\text{SO}_4$ -Tetraeders ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Kation. Mit abnehmendem Ionenradius u. zunehmender Kernladung nehmen alle Frequenzen zu. Bei nahezu allen Spektren wird eine Aufspaltung der entarteten Schwingungen beobachtet, die durch eine Deformation der  $\text{SO}_4$ -Tetraeder erklärt wird. (Z. anorg. Chem. 255. 309—15. März 1948. Göttingen, Univ. Anorg. Chem. Inst.) 238.137

Lucienne Couture, *Untersuchung der Schwingungsspektren von Ionen-Einkristallen*. Es werden die allg. Gesetze der Schwingungen in Krystallen besprochen. Diese werden bei den untersuchten Ionenkrystallen mit komplexen Anionen ( $\text{CO}_3^{2-}$  u.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) unterteilt in innere u. äußere Schwingungen, die letzteren nochmals in Schwingungen unter

Änderung oder Beibehaltung der Ionenschwerpunkte. Die Aufnahme der RAMAN-Spektren, für die sorgfältig ausgewählte Einkristalle verwandt wurden, wird kurz beschrieben. Mitgeteilt u. ausführlich besprochen werden die Spektren von *Calcit*, *Dolomit*, *Aragonit*, *Cerussit*, *Kaliumnitrat*, *Baryt* u. *Cölestin*. In allen Fällen werden aus den bekannten Kristallstrukturen die Eigenschwingungen, die Auswahlregeln u. die Polarisationszustände der Linien abgeleitet u. mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, auch mit den bekannten Ultrarotspektren. In einigen Fällen, wie  $\text{BaSO}_4$  u.  $\text{SrSO}_4$ , sind die Spektren isomorpher Kristalle sehr ähnlich, in anderen Fällen, wie  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{PbCO}_3$ , sehr unterschiedlich. Diese Unterschiede werden durch Unterschiede in den Kristallstrukturen erklärt. Auch die äußeren Schwingungen der Kristalle rufen starke Linien hervor, u. zwar beide Klassen. Den verschied. Eigenschwingungen des Einzelions entsprechen jeweils „Gruppen“ von Schwingungen im Kristall. Aus der allg. Symmetrie des Ions, der Aufspaltung der Linien u. den Linienintensitäten werden Schlüsse auf die Symmetrieänderungen der Ionen in den Kristallen gezogen. Es zeigt sich, daß die Aufhebung der Entartung einer Schwingung zu einer größeren Zahl von Aufspaltungen führt, als die Kopplung dieser Schwingung der verschied. Einzelionen im Kristall erwarten läßt. Dabei führen die entarteten Valenzschwingungen zu verwickelteren Verhältnissen als die Deformationsschwingungen. (Ann. Physique [12] 2. 5—94. Jan./Febr. 1947. Paris, Labor. de Rech. Phys.) 238.137

**Pierre Tausin**, *Die Erscheinungen der Photophorese. Experimentelle Tatsachen und Deutungsversuche*. Das Wort „Photophorese“ (I) stammt von EHRENFART u. bezeichnet die Bewegungen gewisser, in Luft suspendierter Partikel unter dem Einfl. von Licht. Zunächst werden die verwickelten Beobachtungen beschrieben: longitudinale I als Bewegung in oder entgegen der Richtung des Lichtstrahls, transversale I als Bewegung senkrecht zum Lichtstrahl, Elektro-I u. Magneto-I als Bewegungen unter dem Einfl. von Licht u. eines elektr. bzw. magnet. Feldes, schwingende u. schraubenförmige Bewegungen. Dann folgen Bilder von transversaler I u. Elektro-I bei Kupferteilchen aus einem Kupferbogen in Stickstoff. Endlich werden Erklärungen im Anschluß an andere klass. Vorgänge wie Lichtdruck u. Radiometereffekt gesucht u. weitere Unters. empfohlen. Die Schwierigkeiten werden in der kleinen Energie der auffallenden Photonen u. in der großen M. der gestoßenen Teilchen gesehen. (Ann. Physique [12] 2. 457—85. Sept./Okt. 1947. Paris, Inst. Henri Poincaré.) 235.138

**B. Ja. Sweschnikow** und **P. P. Dikun**, *Die Lichtabsorption an metastabilen Molekülzuständen in Organoluminophoren und photochemische Reaktionen mit quadratischer Abhängigkeit von der Lichtintensität*. Es wurden Messungen im Gebiet der Absorptionsspektren durchgeführt, u. zwar mit einem Borphosphor, der mit Fluorescein aktiviert war. Die Messungen wurden im UV-Gebiet durchgeführt mit den Linien 366, 334, 313, 265  $\mu$  u. ergaben, daß überhaupt keine Abhängigkeit der Absorption dieser Linien von der Intensität des auf den Phosphor fallenden Lichtes vorhanden ist. Der Phosphor befand sich in einer Quarzküvette, wurde für die Linien 366 u. 313 mit  $\text{CCl}_4$ , für 265  $\mu$  mit Glycerin getrocknet u. mit dem konz. Licht einer Hg-Lampe belichtet. Für 366 u. 313  $\mu$  wurden auch monochromat. Filter angewandt. Die Menge der metastabilen Atome schwankte zwischen 25 u. 50%, der Übergang in diesen Zustand zeigte sich nicht in der 2. u. 3. Absorptionsbande, was leicht zu erklären ist, jedenfalls kehrt der Oscillator der Absorption der 2. u. 3. Bande rasch wieder in den Normalzustand zurück u. kann eine 2. Absorption bewirken, wobei eine große Energie (ca. 150 kcal) auftreten muß. Verss., diese Energie nachzuweisen, schlugen fehl. Das Schema der zweimaligen Anregung führt jedoch zur Annahme einer quadrat. Abhängigkeit der photochem. Wrkg. von der Lichtintensität. Zu diesem Zweck wurden photochem. Veränderungen der Borphosphore untersucht, die mit  $\alpha$ -Nitronaphthalin u. Fluorescein aktiviert worden waren. Die photochem. Rk. wurde durch Änderung der Gesamtstrahlung (Fluorescein) u. durch die Intensität der Phosphoreszenz ( $\alpha$ -Nitronaphthalin) nach Belichtung des Phosphors mit Hg-Lampe durch einen Quarzkondensator angezeigt. Die Gesamtstrahlung wurde durch Vgl. mit der Lumineszenz einer unbelichteten Stelle ermittelt, wobei ein Wood-Glas vor dem Kondensator angebracht wurde. Die Phosphoreszenz wurde mit einem photoelektr. Photometer u. einem kurzperiod. Galvanometer gemessen. Bei geringen Intensitäten zeigten sich die erwarteten Abweichungen vom BUNSEN-ROSCOE-Gesetz u. damit die quadrat. Abhängigkeit, bei größeren Intensitäten wird die Abhängigkeit linear. Zum Schluß werden weitere bekannte Fälle quadrat. Abhängigkeit aufgezählt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 37—40. 1.1. 1948. Staatl. Opt. Inst., Labor. für Lumineszenz.) 261.140

**M. D. Galanin**, *Konzentrations-Depolarisation der Fluoreszenz beim Abklingen*. Bei einem Fluoreszenzprozeß muß beim allmählichen Abklingen ein Fallen des Polari-

sationsgrades zu beobachten sein (WAWILOW, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 42. [1944.] 344), wobei die parallel zum elektr. Vektor des anregenden Lichtes polarisierte Komponente rascher als die senkrecht dazu polarisierte abklingen wird. Die Formeln dafür können aus der Theorie WAWILOWs erhalten werden (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 13. [1943.] 13; Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 45. [1944.] Nr. 1), es werden sowohl  $J_{\parallel}(t)$ ,  $J_{\perp}(t)$  als auch  $\tau_{\parallel}$  u.  $\tau_{\perp}$  u. die Ausdrücke für die mittlere Lebensdauer, die aus dem Abklinggesetz  $J_{\parallel, \perp}$  folgen, angegeben. Experimentell wurden  $\tau_{\parallel}$  u.  $\tau_{\perp}$  in der fluorometr. Aufstellung von TUMERMAN (C. 1942. II. 255) mit geringen Abänderungen gemessen, wobei das Visualphotometer durch einen Photoelektronenverstärker von KUBETZKI ersetzt wurde. Die nicht exponentiellen Abklinggesetze erfordern eine Korrektur. Angeregt wurde mit polarisiertem Licht, beobachtet im parallelen oder gekreuzten Analysator. Um eine Depolarisation durch Drehung zu vermeiden, wurde in Glycerinlsgg. von über 8 P (20°) Viskosität gemessen, dann war eine Abweichung von nicht über 3% nach JAWLOŃSKI zu erwarten. — Es wurden noch nach einer anderen Meth.  $\tau_{\parallel}$  u.  $\tau_{\perp}$  im selben Vers. bestimmt, u. zwar mit dem SAVARAT-Polarimeter an Stelle des Photometers der fluorometr. Aufstellung, mit Modulationseinrichtung, die auf dem DEBYE-SEARS-Effekt beruht. Die Verss. mit Lsgg. von Fluorescein, Rhodamin 5 G u. Rhodulinorange in Glycerin u. Fluorescein in Zucker bestätigen WAWILOWs Theorie. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 883—86. 21/9. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.140

Werner Borchert, *Verfärbung von Steinsalz durch Röntgenstrahlen*. Verfärbungen von Steinsalz worden durch Bestrahlung mit Cu<sub>K</sub>-Strahlung bei 20 mAmp u. 35 kV erzeugt u. ihr An- u. Abklingen verfolgt. Die Bldg. der Haupt- u. Nebenbanden verläuft verschieden u. hat 2 wesentlich verschieden. Zentrenarten als Ursache. Die Zentrenbldg. wird als Anlagerung eines Elektrons an ein Na-Ion erklärt, so daß ein neutrales Atom entsteht; gestörte Gitter sind vorauszusetzen. Die stabilen Zentren der Hauptbande F, metastabile F\* u. instabile F<sup>+</sup>-Zentren wandeln sich während u. nach der Bestrahlung ineinander um. Die „blauen“ F<sub>2</sub>-Zentren der Nebenbande entstehen aus den „gelben“ Zentren der Hauptbande, worauf auch die Bldg. des „blauen“ aus „gelbem“ Steinsalz in der Natur zurückgeführt wird. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 203—12. 1948.) 231.140

O. W. Fialkowskaja, *Eine neue Absorptionsbande in Alkalihalogenphosphoren, die durch Thallium aktiviert wurden*. Im Absorptionsspektr. des Phosphors KCl + TlCl wurde bei der Versuchsanordnung des Vf. neben den bekannten Banden  $\lambda_{\max} = 2475$  u. 1950 Å noch eine neue bei 2730 Å gefunden. Lichtquelle für das kontinuierliche Spektr. war eine H<sub>2</sub>-Lampe des Staatlichen Opt. Instituts, die Absorptionsspektren wurden mit einem Quarzspektrographen aufgenommen. Die Bande konnte bei 0,05% Tl noch nicht, jedoch bei 0,15% Tl gut nachgewiesen werden, sie wurde bei 20,0 Mol-% Tl außerordentlich stark. Der Einkrystall KCl + TlCl wurde bei Temp. —180° bis +500° gehalten. Hierbei erfolgte mit steigender Temp. eine unbedeutende Verbreiterung sowie die bekannte Verschiebung nach längeren Wellenlängen, wobei die schon bekannte Bande eine größere Verbreiterung erfuhr. Auch der Einkrystallphosphor KBr + TlBr zeigte bei denselben Konz. eine neue Bande  $\lambda_{\max} \approx 3000$  Å (neben der bekannten  $\approx 2600$  Å). — Als Ursache des Auftretens der neuen Bande sieht Vf. die unvermeidliche langdauernde (10—15 Min.) Belichtung mit kurzwelligem Licht an, wodurch ein Elektron vom Hal- auf das Tl<sup>+</sup> übergeht u. atomares Tl entsteht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 49—52. 1/4. 1948. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) 261.140

Ss. A. Friedmann und A. A. Tscherepnew, *Ein neuer Typ von Zinksulfid-Luminophoren*. Beim gewöhnlichen ZnS-Luminophor erfolgt das Abklingen der Phosphoreszenz auf die prakt. noch verwertbare Helligkeit des Nachleuchtens von 0,01  $\mu$ -Lambert in 70 Min., bei den erdalkal. Luminophoren in 3—4 Stunden. Vf. ist es gelungen, einen neuen Typ von ZnS-Luminophoren herzustellen, bei denen das Abklingen fast so langsam erfolgt wie bei den Erdalkali-Luminophoren. Als Kurve u. tabellar. wird der hyperbol. Teil des Abklingens für 10—100—1000—10 000— $\infty$  Sek. gebracht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 53—55. 1/1. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.140

Karl Prschibram, *Über die Fluoreszenz des Fluorits und der zweiwertigen seltenen Erden*. Bekanntlich beruht die blaue Fluoreszenz (I) des Fluorits auf Radiophotolumineszenz. CaF<sub>2</sub> wurde vom Vf. aus einer 1% seltene Erden enthaltenden Lsg. ausgefällt, mit Ra bestrahlt u. vor dem Analysator auf I geprüft. Eu enthaltende

Präpp. gaben ein blaues Band, Yb enthaltende ein gelbgrünes Band bei niedriger Temperatur. Schwieriger war es, den Träger des roten Bandes zu identifizieren. Durch Fällung mit seltenen Erden gelang es nicht. Nach Durchglühen des Präp. vor der Belichtung trat das rote Band sogar im reinen CaF<sub>2</sub> auf. Nur im CaSO<sub>4</sub> statt CaF<sub>2</sub> konnte das rote Band auf Spuren Sm zurückgeführt werden. Es fiel auf, daß die Bänder im Lumineszenzspektr. gerade bei Anwendung zweiwertiger seltener Erden auftraten. Da die reduzierende Wrkg. der Ra-Bestrahlung bekannt war, schien es logisch, die breiten Bänder im Lumineszenzspektr. den zweiwertigen Ionen der seltenen Erden zuzuschreiben. Für das blaue Band scheint das zuzutreffen. Das gelbgrüne Band muß dem zweiwertigen Yb zugeschrieben werden, das rote dem zweiwertigen Sm. Tu in zweiwertiger Form gab mit CaF<sub>2</sub> keinen Effekt. Es wurde in CaSO<sub>4</sub> eingeführt, mit Ra bestrahlt u. gab bei der Temp. der fl. Luft eine helle rote I. Das ist beachtlich, weil man an die Existenz eines zweiwertigen Tu nicht glaubte. Für die Fluoreszenzbänder zweiwertiger Ionen der seltenen Erden existieren folgende Gesetzmäßigkeiten: Sm u. Eu, die vor Gd stehen, fluorescieren schon bei Zimmertemp., Tu u. Yb, die vor dem Cp stehen, erst bei tiefen Temperaturen. In den Dämpfen beider haben die Spektralbänder zweiwertiger Ionen große Wellenlängen, Eu 420 mμ, Sm 630 mμ, Yb 570 mμ, Tu 630 mμ, was einer lockeren Bindung des Valenzelektrons in den Ionen entspricht. Abschließend wird auf die Anwendbarkeit der I in der Geologie hingewiesen. Fluoride mit gelbgrüner I (Yb): Gebiet Saures Magma; Fluoride mit blauer I<sub>0</sub>(Eu): Gebiet Alkal. Magma. Fluoride ohne oder mit roter I befinden sich weit entfernt von jeglichem Magma. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 359—62. 1947. Wien, Univ., Physikal. Inst.) 364.140

D. A. Sehklower, *Über die Quantenausbeute der Lumineszenz einiger Silicate, Wolframate und Borate.* Bestimmt wurden die Quantenausbeuten der techn. wichtigen Luminophore MgWO<sub>4</sub> (I), (Zn, Be)SiO<sub>3</sub> (II), ZnSiO<sub>3</sub> (III) u. Cd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (IV), wobei die Lichtabgabe bei Bestrahlung mit der Spektrallinie 2537 Å zum Vgl. herangezogen wurde. Unter Lichtabgabe wird das Verhältnis der Lichtmenge der Lumineszenz zu der auf die Oberfläche des Luminophors fallenden Stärke der erregenden Strahlung verstanden. Die Quantenausbeute ergibt sich aus der Gleichung  $k = \eta/621 \cdot C \cdot R \cdot \alpha \cdot \gamma = \eta/\eta_{\max} \cdot \alpha \cdot \gamma$ , in der C die mittlere relative Sichtbarkeit für die Lumineszenzstrahlung R das Quantenverhältnis,  $\alpha$  u.  $\gamma$  die Absorptionsquotienten der erregenden Strahlung bzw. der Lumineszenzstrahlung in der Schicht des Luminophors,  $\eta$  die Lichtabgabe u. k die Quantenausbeute darstellen. Der Betrag der Lichtabgabe  $\eta$  der untersuchten Luminophore, der zwischen 50 u. 140 Lm/W liegt u. für III mit 137 Lm/W den höchsten Betrag aufweist, übersteigt den der Glühlampen um das 5—6 fache. Im sichtbaren Teil des Spektr. sind die Absorptionskoeff. für I, III u. IV 10—15% u. für II 15—2%. Das Maximum des Absorptionskoeff. liegt für I bei  $\lambda = 300$  mμ u. für II—IV bei 250 mμ. Die Absorptionskoeff. für die Resonanzstrahlung des Hg  $\lambda = 253,7$  mμ betragen für I, II u. IV 90—95% u. für III 78%. Die Quantenausbeute k für die (in Klammern angegebenen) Sorten der einzelnen Luminophore beträgt für Hg  $\lambda = 253,7$  mμ bei I: (220) 0,85; (R—37) 0,98; (R—38) 0,82; II: (217) 0,91; III: (216) 0,74; (R—91) 0,67; (T—302) 0,53; IV: (227) 0,79; Tageslichtmischung: (HNT) 0,85; Tageslichtmischung: (WEN) (russ. Erzeugnis) 0,77. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1239—52. Nov. 1947. Moskau, Allunions elektrotechn. Inst.) 240.140

N. W. Ssolomin, *Gesetzmäßigkeiten, die bei der Ausscheidung einer neuen Phase auftreten, an Beispielen der Silicatechnologie erläutert.* Man beobachtet an Gläsern schon mit einem gewöhnlichen Mikroskop, daß keine Gasbläschen unter einer bestimmten Größe vorhanden sind. Die Größe der Neubldgg. im Verhältnis zu ihrer Anzahl je Vol.-Einheit ist von der Diffusionsgeschwindigkeit, somit also von der Temp. u. Viscosität (hier im umgekehrten Verhältnis) abhängig. Die Diffusion bewirkt, daß bes. kleine Neubldgg. zugunsten größerer verschwinden. Man sucht bei Glasflüssen diese Gesetzmäßigkeit prakt. anzuwenden, indem man eine möglichst geringe Anzahl von Bläschen anstrebt, wobei die einzelnen Bläschen dann am größten sind. Auch das Auftreten von Emulsionen wird fälschlich immer noch mit der Krystallisation als Grundprozeß erklärt. Das Auftreten des Mullits im Mullitisationsprozeß besteht bei Temp. oberhalb 1400° nicht in einer Vermehrung der Gesamtmenge Mullit, sondern in einer Verminderung, die Angaben der HF-Best. des Mullits sind irreführend. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 93—95. 1/4. 1948. Allunions wiss. Inst. für Glasforschung.) 261.143

Edward Saibel, *Der Zeiteffekt beim Bruch von Glas und anderen Materialien.* Vf. behandelt das Problem des zeitlichen Verlaufs beim Bruch von Glas u. a. Substanzen reaktionskinet. u. leitet aus der Gleichung für die Geschwindigkeit, mit der



Bindungen von Atomen oder Ionen bei Rkk. gelöst werden, einfache Beziehungen zwischen der zum Bruch führenden Kraft u. der dazu benötigten Zeit für langsam u. rasch verlaufende Vorgänge näherungsweise ab. (J. chem. Physics 15. 760—61. Okt. 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. for Technol.) 300.145

A. A. Botschwar und O. Ss. Shadajewa, *Die Verteilung der Mikrohärtigkeit in einem Krystallkorn*. Die Messung der Mikrohärtigkeit in ein u. demselben Krystalliten eines gegossenen Metalls (Cu, Al, Messing) ergibt eine große Streuung wegen des Härteunterschieds der bei verschied. Konz. ausgeschiedenen Teile eines Kornes. Die Messung der Mikrohärtigkeit auf der Hauptachse eines Dendriten ergibt prakt. konstante Werte. Man kann also durch Mikrohärtigkeitunters. auf die Mikroinhomogenitäten der Krystallkörner schließen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 419—24. Inst. für Maschinenkunde u. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.145

Dick Lundqvist, *Röntgenuntersuchungen im Zwistoffsystem Ni-S*. Nach kurzem Ref. der Literatur werden die eigenen Methoden der Darst. der Schmelzen u. Krystallisation aus Lsgg. angegeben. Pulver-, Drehkrystall- u. WEISSBERG-Aufnahmen liefen folgende Phasen ermitteln. Ni:  $a_0 = 3,516 - 3,517 \text{ \AA}$ , Mischbarkeit von S liegt niedriger, als BORNEMANN (1908, 1910) fand, nämlich bei 0,3—0,4 Atom-%. —  $Ni_3S_2$ : in Übereinstimmung mit WESTGREN (1938) rhomboedr.-pseudokub.; hexagonal  $a = 5,730$ ,  $c = 6,964 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,215$ ; bzw. rhomboedr.  $a = 4,041 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,3^\circ$ . Phasenwandlung bei  $532^\circ$  nicht feststellbar. —  $Ni_2S_5$ : schwierig darzustellen, rhomb.  $a = 11,22$ ,  $b = 16,56$ ,  $c = 3,27 \text{ \AA}$ .  $\sigma = 5,60$  aus der Literatur.  $Z = 4$ , mögliche Raumgruppen  $D_{2h}^{17}$ ,  $C_{2v}^{12}$ ,  $C_{2v}^{16}$ , über  $400^\circ$  beständig. —  $Ni_7S_8$ : entsprechende Phase unter  $400^\circ$ ; mit 46 Atom-% S, degenerierte Pentlanditstruktur. Kryställchen darzustellen nicht gelungen. Beide Phasen erfordern weitere Klärung. —  $NiS$ : B 8-Typ Hochtemp.-Modifikation.  $a = 3,428$ ,  $c = 5,340 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,553$ ,  $V = 54,3 \text{ \AA}^3$  für schwefelarme Phase, kleine Änderungen von  $a$  u.  $c$  mit Schwefelgeh. wie bei FeS. B 18-Typ Niedertemp.-Modifikation (Millerit) hexagonal:  $a = 9,596$ ,  $c = 3,145 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,3278$ . Millerit von Altenkirsch  $a = 9,591$ ,  $c = 3,145 \text{ \AA}$ . —  $Ni_3S_4$ : nur unter  $300^\circ$ , bildet sich sehr langsam, daher von BILTZ (1936) nicht gefunden; aus wss. Lsg. fällt.  $a_0 = 9,457 \text{ \AA}$ ,  $O^h$ -Fd3n. 8Ni in 8(a), 16Ni in 16(d), 32S in 32(a):  $x = -0,315$ . Keine guten Linien; mit  $Co_3S_4$  verglichen. —  $NiS_2$ : Kub.  $a_0 = 5,676 \text{ \AA}$ . Legierungen zwischen 200 u.  $680^\circ$  abgeschreckt. Wesentliche Unterschiede zu DE JONG u. WILLEMS (1927), gute Übereinstimmung wie bei KERR, HOLMES u. KNOX (1945) mit dem Mineral Vaesit, bei dem  $5,678 \text{ \AA}$  aus linearer Extrapolation errechnet wird. — 1 Zustandsdiagramm in Atom-% S. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 24. Nr. 21. 1—12. 19/9. 1947.) 231.147

Dick Lundqvist, *Röntgenuntersuchungen im Dreistoffsystem Fe-Ni-S*. Kurze Literaturbesprechung. Darstellungsmeth. der Schmelzen. 3 isotherme Schnitte im tern. Syst. Fe-Ni-S wurden untersucht (bei  $200^\circ$ ,  $480^\circ$ ,  $680^\circ$ ). Die Phasen wurden nur röntgenograph. bestimmt u. ihre Felder in zwei neuen, vollständigen Phasendiagrammen gezeichnet. Von den bin. Phasen werden schwach tern. die  $FeS$ -Überstrukturphase sowie die  $FeS$ -B8-Typ-Struktur, die kontinuierlich in NiS übergeht.  $FeS_2$  u.  $NiS_2$ , *Pyrit* u. *Vaesit* vermögen bis zu 20% Ni bzw. Fe aufzunehmen (Bravoit).  $Ni_2S_2$ ,  $Ni_6S_8$ ,  $NiS$  bleiben bin., da keine Gitteränderungen vor sich gehen.  $Ni_7S_8$  dagegen scheint als degenerierte Struktur aus der tern.  $(Ni_7Fe)_8S_8$ -Pentlanditphase abzuleiten zu sein. Der maximale Fe-Geh. wurde bei  $58 \pm 2\%$  Fe u. der minimale bei  $42 \pm 2\%$  gefunden; der S-Geh. ist unveränderlich; außerdem erweitert sich das Temp.-Feld von  $400^\circ$  im bin. auf  $680^\circ$  im tern. System. *Violarit*  $(Fe_1, Ni)_3S_3$  bzw.  $FeNi_2S_3$  ist möglicherweise mit dem  $Ni_3S_4$ -Feld im bin. Syst. zu vereinigen; Struktur vermutlich wie Daubrélith. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 24. Nr. 22. 1—12. 19/9. 1947.) 231.147

Dick Lundqvist, *Röntgenuntersuchungen an Sulfiden von Nickel und Eisen, die als Fällungen aus wässrigen Lösungen erhalten wurden*. Eine Anzahl Sulfide aus den Systemen Ni-S, Fe-S u. Fe-Ni-S wurde als Fällungen erhalten. *Millerit* wird aus  $NiSO_4$  in saurer Lsg. bes. bei niedrigen Temp. gebildet.  $Ni(SH)_2$  entsteht bei  $100^\circ$  aus neutraler oder schwach alkal. Lösung. In stark alkal. Lsgg. werden Fällungen des  $Ni(SH)_2$  amorph u. sind wahrscheinlich mit koll. S gemengt. Die Fällung aus  $Ni(SH)_2$  aus neutraler Lsg. wandelt sich nach einstd. Kochen zu  $Ni_3S_4$  um.  $NiS_2$  entsteht immer bei höheren Temp. (z. B.  $300^\circ$ ). Im Syst. Fe-S wird bei niedriger Temp. u. saurer Lsg. *Markasit*, bei höherer Temp. aus neutraler u. alkal. Lsg. *Pyrit* ausgeschieden. Im Syst. Fe-Ni-S entsteht *Bravoit*,  $(Fe_{0,8}Ni_{0,4})S_2$ , in saurer Lsg. bei hoher Temp. (z. B.  $300^\circ$ ). Die einzelnen Fällungen werden röntgenograph. an ihren Gitterdimensionen erkannt. Die Hydrothermalsynthesen wurden vorwiegend in zugeschmolzenen Glas-

röhren in Stahlbomben bei 24 Stdn. u. weniger als 300° ausgeführt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 24. Nr. 23. 1—7. 19/9. 1947.) 231.147

R. E. Rundle, *Die Struktur von Uranhydrid und Urandeuterid*. Pulveraufnahmen von UH<sub>3</sub> ergeben eine einfache kub. Zelle mit  $a = 6,6310 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ , 8 Atome im EK, Röntgen-D. 10,92 g/ccm, D. <sub>gef</sub> (He-Meth.) 10,95 g/ccm; UD<sub>3</sub> hat  $a = 6,620 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , D. 11,11 g/ccm. Lage der U-Atome: 2(a) in 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , 6(c) in  $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{3}{4}0$ . Diese parameterlosen Lagen sind in den drei Raumgruppen Oh<sup>3</sup>, O<sup>2</sup> u. Td<sup>4</sup> möglich. Sie ergeben die beobachteten Auslöschungen u. Intensitäten. Die Atome in (c) bilden 3 senkrechte, sich aber nicht schneidende Ketten, parallel den 3 Achsen. Jedes Atom in (c) hat 2 Nachbarn in (c) im Abstand 3,316 Å. Dies ist der kürzeste U-U-Abstand im Gitter u. vermutlich die einzige Metallbindung. Jedes Atom in (c) hat weiter 4 Nachbarn der Atome in (a) in 3,707 Å, die ein Tetraeder bilden, jedes der Atome in (a) 12 Nachbaratome in (c) in 3,707 Å. Es wird angenommen, daß die H-Atome Brücken zwischen den Metallatomen in (a) u. denen in (c) bilden ähnlich wie in den Borhydriden. UH<sub>3</sub> fällt dadurch auf, daß es weder in die Klasse der flüchtigen, noch in die der salzartigen oder der intermetall. Hydride einzuordnen ist. Die U-H-U-Bindung muß eine besondere Rolle für die vorliegende Struktur spielen, die in keinem Zusammenhang mit einer der 3 Uranstrukturen steht. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1719—23. Juli 1947. Iowa State Coll., Inst. for Atomic Res. and Dep. of Chem.)

265.147

W. N. Werzner, G. O. Bagdykjanz und S. G. Pinsker, *Über den kristallinen Bau des Kaolinitis*. Ein Tropfen einer Kaolinit suspension wurde nach Itägigem Abstehen dem oberen Teil der Fl. entnommen u. auf dünnstem Celluloidfilm (durch Abdampfen eines Tropfens Celluloidlsg. in Amylacetat auf W. erhalten) verdampft. Dann wurden Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop GOI bei 6—8000facher elektronenopt. Vergrößerung, auf 23—30 000fache Vergrößerung auf photograph. Wege gebracht, hergestellt. Außerdem wurden mit demselben App. sowie mit dem Elektronographen Elektronogramme angefertigt, auf denen die ДЕВУЕ-Ringe deutlich zu sehen sind. Beide Aufnahmearten bestätigen die Orientierung der Basis hko parallel zur Fläche der Unterlage (Film). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 893—96. 21/9. 1947. Staatl. Opt. Inst. u. Wernadski-Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

261.147

Benjamin Carroll und I. Fankuchen, *Röntgenstrahlen-Kleinwinkelstreuung von durch Verdampfung hergestellten Metallniederschlägen*. Bisher wurden ДЕВУЕ-SCHERER-Diagramme von aufgedampfter Metallschicht nur in dem Sinne gemacht, daß größere Winkelstreuungen berücksichtigt wurden. Vff. behandeln die kleinen Winkel, die die dunklen Ndd. von Al u. Cu als Streuzentren ergaben. Die Schichten betragen  $10^{-2}$  u.  $10^{-4}$  mm. Die Aufnahmen zeigen keine Richtungseffekte. Die Bldg. von Kleinwinkelstreuung zeigenden Metallndd. hängt von dem Verhältnis des Abstandes Verdampfungsquelle-Kondensatstelle zur mittleren freien Weglänge ab, u. zwar muß diese in der Vakuumkammer sehr viel kleiner als der Abstand sein. Die Bldg. glänzender, keine Kleinwinkelstreuung zeigender Ndd. hängt nicht nur von dem obigen Verhältnis, sondern auch noch von der wegen des kleineren Abstandes der Kondensatstelle von der Verdampfungsquelle herrührenden höheren Temp. ab. (J. chem. Physics 16. 153. Febr. 1948. Brooklyn, N. Y.)

126.147

E. Brandenberger und R. J. Häfeli, *Untersuchung der Aluminiumoxydschicht auf den Aluminiumanoden der Elektrolytkondensatoren*. Die auf den Anoden der elektrolyt. Kondensatoren gebildeten Aluminiumoxydschichten werden nach dem Verf. von TREADWELL u. OBRIST (Lösen des metall. Al in einer äther. wasserfreien Lsg. von HCl) isoliert u. die Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Anoden, die bei niedriger Spannung (bis 20 V) formiert werden, bestehen ganz oder größtenteils aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bzw. Böhmit. Die bei hohen Spannungen von 580—600 V gebildeten Schichten bestehen aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bzw. einem Gemisch aus  $\gamma$ - u.  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$  in gut ausgebildeten Krystallen. Schließlich bestehen die bei mittleren Spannungen (50—200 V) erhaltenen Schichten aus beiden Strukturen, wobei der Geh. an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  um so größer ist, je höher die Spannung bei der Formierung war. (Helv. chim. Acta 31. 1168—72. 15/6. 1948. Zürich, TH, Materialprüfungsamt u. Standard Téléphone et Radio S. A.)

116.147

W. W. Tjapkina und P. D. Dankow, *Elektronographische Untersuchung primärer Sulfidfilme auf Silber*. Herst. der Untersuchungsobjekte durch Aufdest. dünner polykristalliner Ag-Schichten im Vakuum auf einen Celluloidfilm. Der Film wurde in einen Kolben mit feuchtem H<sub>2</sub>S bei 20° auf mehrere Stdn. eingehängt. Vorsichtsmaßregeln gegen Geh. des H<sub>2</sub>S an O<sub>2</sub> wurden nicht ergriffen. Der ~100 Å dicke Film

war total in Sulfid verwandelt. Die Struktur wurde elektronograph. bei 40—45 kV Elektronengeschwindigkeit untersucht (vgl. C. 1947. 708). Die Berechnung zeigte *Akanit*-struktur für das prim. entstandene Sulfid, also rhomb. Struktur in Übereinstimmung mit Röntgendaten. An der Luft entsteht nur ein monomol. Oxydfilm des Ag vom *Cuprit*typus, aber auch *Argentit* ist bei Zimmertemp. nicht kub., erst oberhalb 180° wird es (reversibel) kub.; der Sulfidfilm ist jedoch auch prim. rhombisch. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 59. 1461—63. 11/3. 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.147

Erich Menzel, *Das gerichtete Aufwachsen von Kupfer(I)-oxyd auf Kupfer-Einkristallkugeln*. An Kugeln aus Einkristallen von Cu wurden nach dem Anätzen Beobachtungen über das Aufwachsen von Cu<sub>2</sub>O-Kristallen bei der Oxydation an Luft bei 1000° mit opt. u. röntgenograph. Methoden durchgeführt u. die geometr. verbotenen Röntgenreflexe ermittelt. Die Orientierung des Cu<sub>2</sub>O hängt von der dargebotenen Cu-Oberfläche im Kristallbau u. von der Art der Ätzung ab, wobei in scharf begrenzten Bereichen eine p.allele Orientierung der beiden kub. Gitter beobachtet wird. In anderen Fällen sind zwar die am dichtesten mit Metallatomen besetzten Kanten (110) beiden gemeinsam, aber das Cu<sub>2</sub>O ist in der durch (110) bestimmten Zone gegen das Cu-Gitter gedreht. Auch polykristalline Cu<sub>2</sub>O-Schichten können entstehen, ebenso Verformungen der Cu<sub>2</sub>O-Kristalle. (Z. anorg. Chem. 256. 49—64. März 1948. Tübingen, Univ., Physikal. Inst.) 338.147

N. W. Agejew und L. N. Gussewa, *Elektronendichte des Nickels*. Es wurden der Atomfaktor der Streuung des Ni nach photograph. Verf. mittels Co- u. Cu-Strahlung bestimmt u. die Absolutwerte mit Al-Pulver (Ersatzverf.) ermittelt. Die erhaltene Kurve des Atomfaktors der Streuung wurde zur Berechnung der Elektronendichte im Kristallgitter des Ni nach dem Verf. der 3-dimensionalen FOURIER-Reihe benutzt. Die Berechnung ergab das Vorhandensein von Brücken zwischen den Ni-Atomen mit 1,1 El/Å<sup>3</sup> Elektronendichte gegenüber 0,4 El/Å<sup>3</sup> im interionischen Raum. Eine Zeichnung der Dichteverhältnisse zeigt diese Brücken u. eine Dichte von 18,1 im Kern an (für die Fläche 001, Brücken in Richtung 011). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 59. 65—66. 1/1. 1948.) 261.148

W. A. Iwenssen, *Untersuchung des Vorgangs der Verdichtung einphasiger metallkeramischer Körper*. I. Mitt. Die Verss. wurden an Pulvern aus Cu, Ni, Fe, Co, W-Carbid u. Ti-Carbid durchgeführt. Die Verdichtung metallkeram. Körper verläuft unter proportionaler Verminderung des Porenraumes in allen unter gleichen Bedingungen erhitzten Körpern eines gegebenen Pulvers. Die Gleichmäßigkeit der Verminderung des Porenraumes kann durch andere im erhitzten Körper verlaufende Rkk. eingeschränkt werden. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1301—14. Nov. 1947. Allunions wiss. Forschungsinst. für feste Legierungen.) 240.148

W. A. Iwenssen, *Untersuchung des Vorgangs der Verdichtung einphasiger metallkeramischer Körper*. II. Mitt. *Abhängigkeit zwischen End- und Anfangsdichten als Ergebnis der Gleichmäßigkeit der relativen Verminderung des Porenraumes*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Koeff. K der relativen Verminderung des Porenraumes, der für ein bestimmtes Pulver in einem gegebenen Erhitzungsgebiet gefunden wird, ist ein alle Grundwerte bestimmender universeller Koeff. der Verdichtung. Die Gleichung  $\Delta V = (1-K)(1-d_n/d_k)$ , in der  $d_n$  die Anfangsdichte u.  $d_k$  die D. des kompakten Metalls bezeichnet, gestattet die Errechnung des Endvol. des erhitzten Pulvers mit einer Fehlergrenze von ±5%. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1315—20. Nov. 1947.) 240.148

K. A. Ossipow und A. W. Kusmin, *Krystallisation der Verbindung NiAl<sub>3</sub> im Magnetfeld*. Eine Ni-Al-Legierung mit 20% Ni wurde einmal mit u. einmal ohne Magnetfeld abgekühlt; die Schlibfbilder wurden verglichen. Bei der im Feld abgekühlten Probe zeigte sich eine kettenförmige Anordnung der NiAl<sub>3</sub>-Krystalle parallel zu den Kraftlinien. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 59. 273—74. 11/1. 1948. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.148

C. E. Beynon, *The physical structure of alloys. An introduction to modern physico-chemical theories*. London: E. Arnold & Co. (VIII+126 S.) 6 s. 6 d.

A. G. Gaydon, *Spectroscopy and combustion theory*. London: Chapman & Hall. (256 S. m. 4 Taf. u. 13 Fig.) 25 s.

Clark Goodman, *The Science and Engineering of Nuclear Power*. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press. \$ 7,50.

L. Jánosy, *Cosmic Rays and Nuclear Physics*. London: Pilot Press. 1948. (XIV+186 S.) 9 s. 6 d.

Kröger, *Luminescenc*. London: Cleaver-Hume Press. (322 S. m. 74 Abb.) 30 s.

Pierre Süe, *Dix ans d'application de la radioactivité artificielle*. Paris: Société d'Éditions Scientifiques. 1948. (258 S.) 675 frs.

A<sub>2</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Ju. A. Ssikorski, *Dielektrische Verluste optisch angeregter Krystalle*. Untersucht wurden *KJ*-Krystalle, die nach dem Verf. von ARZYVYSCHEW (Труды Физического Института [Arb. physikal. Inst.] 1. [1938.] 5) additiv gefärbt worden waren. Zur Messung wurden Muster von der Größe  $10 \cdot 10 \cdot 4$  mm aus Einkristallen ausgestochen, die künstlich im Staatlichen Opt. Institut gezüchtet worden waren. Gemessen wurde nach dem Verf. von DRUDE-COOLIDGE (Ssikorski, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 32. [1941.] 35) mit  $\lambda = 400$  cm (in Luft). Die Anregung erfolgte mit dem weißen Licht einer Glühbirne, beendet wurde sie durch Vorlage eines Rotfilters. Die Belichtung dauerte einige Min., allseitig unter Drehung des aus dem Meßkondensator herausgenommenen Krystalls. Meßergebnisse: der Tangens des Verlustwinkels betrug  $67 \cdot 10^{-6}$  vor u.  $94 \cdot 10^{-6}$  nach der Anregung, in den angeregten Krystallen (Mittelwerte). Die Höhe der Verluste ist schwerlich durch das Ansteigen der Leitfähigkeit im Dunkeln, wie die Rechnung zeigen würde, zu erklären. Vf. sucht den Grund dafür in der Änderung des energet. Zustands des Krystallgitters mit der Änderung der inneren Spannungen (vgl. C. 1947. 709). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 47—48. 1/4. 1948.) 261.162

G. I. Skanawi, *Die dielektrische Durchlässigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit für Krystalle vom Rutil- und Perowskittyp*. Zusammenfassende Übersicht der Arbeiten des Vf. über den Einfl. des nicht LORENTZschen Anteils des inneren Feldes auf die dielekt. Durchlässigkeit u. ihre Temp.-Abhängigkeit (vgl. C. 1948. II. 1041. 1262). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 231 bis 234. 11/1. 1948. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 244.162

G. I. Skanawi, *Die dielektrischen Eigenschaften des Bariumtetratitanats und anderer Dielektrika des Systems  $TiO_2$ -BaO*. Nach Vf. lassen sich 4 dielekt. Gruppen von  $TiO_2$ -BaO-Verbb. aufstellen. 1.  $BaTiO_3$ : dielekt. Permeabilität bei Zimmertemp. u. niedriger Spannung 130—2000 (sehr Temp.-Abhängig), Zusatz von  $TiO_2$  oder BaO senkt das Maximum, verschiebt es zugleich in Richtung der höheren (Ti) oder tieferen (Ba)-Röntgenogramm: Perowskit-Struktur. 2.  $BaO \cdot 4TiO_2$ : dielekt. Permeabilität 29—50, sehr wenig Temp.-abhängig (Temp.-Koeff. bei  $\epsilon = 37$  gleich Null); Röntgenogramm: kryst. Eigenstruktur. 3. Bei wenig BaO ist die dielekt. Permeabilität sehr frequenzabhängig (bei 50—10 000 Hz bis 1000, bei 1—10 MHz gegen 100),  $\epsilon$  fällt mit der Temp. bei hohen Frequenzen, bei niedrigen steigt  $\epsilon$  stark. Dielekt. Polarisation vom Relaxationstyp; Röntgenogramm: Rutilstruktur. 4. Bei hohem BaO-Geh. liegen chem. instabile Verbb. vor, dielekt. Permeabilität 10—30. — Ba-Totratitanat kommt als neues keram. Kondensatormaterial auf, hoher Vol.-Widerstand ( $10^{16} \Omega/cm$ ), vgl. Gruppe 2 u. BUNTING-SHELTON-CREAMER (J. Amer. ceram. Soc. 30. [1947.] Nr. 4). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 41—43. 1/1. 1948. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.162

B. M. Wul und I. M. Goldmann (unter Mitarbeit von A. N. Ljamina und W. P. Butusow), *Über eine neue Modifikation des Bariumtitanats*. Vf. stellten 2 Formen des  $BaTiO_3$  dar: Aus techn. reinem  $BaCO_3$  u.  $TiO_2$  wurde ein Präp. des tetragonalen Krystallsyst. mit den Parametern  $a = 3,98$ ,  $c = 4,04$  Å (Röntgenmessung:  $a = 3,98 \pm 0,01$ ,  $c = 4,02 \pm 0,01$  Å), dielekt. Permeabilität 1035, erhalten; aus chem. reinen Ausgangsstoffen ein Präp. mit Rhomboedergitter:  $a = b = c = 4,04$  Å, Winkel fast genau  $90^\circ$  (vgl. МЕГАВ, Proc. phys. Soc. 58. [1946.] 133:  $a = b = c = 4,035 \pm 0,005$  Å,  $\alpha = 90^\circ 19' \pm 3'$ ), dielekt. Permeabilität um 50 (65). Es erwies sich, daß die seignettelekt. Eigg. (hohe dielekt. Permeabilität) durch kleine Beimengungen entstehen: 2%  $Al_2O_3$  oder  $SrCO_3$ ,  $BaO$ . Auch  $CaCO_3$  u. Rutil waren im weniger reinen Präp. in geringen Mengen enthalten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 41—43. 1/4. 1948. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.165

W. F. Hodge, *Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Ionenemission von Oxydkathoden in gasgefüllten Entladungsröhren*. Es wird der positive Ionenstrom gegen eine in der Nähe der Kathode angebrachte Probe gemessen u. in einem Diagramm gegen die Temp. oder den Heizstrom der Kathode aufgetragen. Man bestimmt dann den Punkt in dem Diagramm, bei welchem die Entladung ohne Feld nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Ein etwas geringerer Heizstrom oder geringere Temp. für diesen Punkt zeigt dann eine höhere Aktivität der Oxydkathode an. Die Meth. wurde bei Fluoreszenzlampen angewandt, kann aber auch z. B. bei Thyatronen benutzt werden. (Physic. Rev. [2] 73. 95. 1/1. 1948. General Electric Co., Lamp Development Labor.) 126.165

M. v. Laue, *Eine Erweiterung der Theorie der Supraleitung*. (Vgl. C. 1948. II. 1382.) Die Mehrzahl der bisher bekannten supraleitenden Metalle kryst. nichtkubisch. Trotzdem beschränkte sich die LONDONSche Theorie darauf, die Supraleitungskonstante  $\lambda$ , welche in den Grundgleichungen als Faktor der Dichte des Suprastroms auftritt, als Skalar anzusetzen. Um zu erklären, warum die Eindringtiefe des Magnetfeldes an kristallograph. verschied. Grenzflächen verschieden ist, scheint eine Verallgemeinerung nötig zu sein. Vf. faßt deshalb  $\lambda$  als symm. Tensor auf u. prüft, ob auch die verallgemeinerte Theorie die wesentlichen Leistungen der bisherigen Theorie zeigt. Dabei ergibt sich, daß sich die Theorie der Dauerströme ohne weiteres übertragen läßt. Die Erklärung des MEISSNER-Effektes bleibt insofern erhalten, als die erweiterte Theorie an der Grenzfläche eines Supraleiters eine dünne Schutzschicht bestehen läßt, welche das Innere vor dem Feld bewahrt. Die bisherige Definition der Eindringtiefe wird dagegen unbrauchbar; das Abklingen des Magnetfeldes u. des Strömungsfeldes erfolgt nicht mehr nach einer Exponentialfunktion, sondern wird durch die Summe von zwei solchen Funktionen mit verschied., von der kristallograph. Lage der Grenzfläche abhängigen Exponenten dargestellt. Neben der Erklärung der Dauerströme u. des MEISSNER-Effektes stand als dritte große Leistung der alten Theorie die Erklärung, warum nicht durch den Mechanismus der Supraleitung die Kräfte, welche ein magnet. Feld auf ihn ausübt, auf die eigentliche Materie, d. h. die Atomrümpfe im Metall, übertragen werden. Sie erreichte dies durch die Einführung der mit dem Suprastrom verknüpften LONDONschen Spannungen. Auch in der verallgemeinerten Theorie läßt sich ein Spannungstensor angeben, der im stationären Fall die Kräfte des Magnetfeldes genau kompensiert. Nur ist dieser Tensor nicht mehr symmetrisch. Das bedeutet, daß für die stationäre Suprastromung ein Drehmoment pro Vol.-Einheit erforderlich ist, welchem ein entgegengesetzt gleiches Drehmoment auf den Mechanismus der Supraleitung entsprechen muß. Es wird der Nachw. erbracht, daß dieses überraschende Ergebnis notwendig ist. Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß die Thermodynamik des Übergangs von der Normal- zur Supraleitung, wenigstens für dicke Leiter mit voll ausgebildeten Schutzschichten, unverändert bleibt, da es hier gleichgültig ist, ob  $\lambda$  ein Skalar oder ein Tensor ist. (Naturwiss. 34. 186. 1947 [ausg. März 1948]. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.) 283.166

N. Je. Alexejewski, *Über die Geschwindigkeit des Übergangs eines Metalls aus dem normalen in den Supraleitfähigkeitszustand*. Ein Sn-Einkrystall 80·3 mm wurde in eine Ebonitampulle eingesetzt, auf deren Mitte eine 10 mm lange Spule (Außendurchmesser 10 mm) aus 25 000 Wicklungen eines 0,03 mm dicken emaillierten Drahtes saß. Ein Glasmantel mit He-Gas umgab das Ganze u. ermöglichte die Temp.-Messung. Die Meßspule war mit einem Galvanometer geringer Trägheit verbunden. Ein Magnetfeld erforderlicher Stärke wurde von einem Solenoid (355 G/A) geliefert, durch das ein Strom durchgeleitet wurde, die Temp. wurde bis auf 0,02—0,03° vom Übergangspunkt gesenkt, einige Min. auf dieser Höhe gehalten u. dann die maximale Evakuierungsgeschwindigkeit eingeschaltet. Der Übergang in den Supraleitfähigkeitszustand wurde vom Galvanometerlichtsignal auf dem Filmband neben den Zeitsignalen festgehalten. Für die maximale Geschwindigkeit des Übergangs wird eine Formel gegeben. Auftretende FOUCAULT-Ströme lieferten JOULEsche Wärme, die die Geschwindigkeit des Übergangs beim Erwärmen vergrößerte, beim Abkühlen verminderte. Sie lag für Sn zwischen 1,8 u. 3,2° K bei 0,09—0,12 cm/sec, für Pb bei 0,3 mm/sec. Eine Anzahl Zwischenzustände begleitete den Übergang in den Suprazustand. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 37—39. 1/4. 1948.) 261.166

Charles Kittel, *Über die Theorie der ferromagnetischen Resonanzabsorption*. Im Anschluß an eine frühere Unters. (vgl. C. 1948. I. 788) dehnt Vf. seine Theorie der ferromagnet. Resonanzabsorption auf den Einfl. der Probenform u. bei Einkrystallen auf den Einfl. der Krystallorientierung aus. An die Stelle der Frequenz der LARMOR-Präzession  $\omega = \gamma H$  ( $\gamma$  = magnetomechan. Verhältnis für den Elektronenspin) tritt die Frequenz der Resonanzabsorption  $\omega = \gamma \cdot H_{\text{eff}}$ , wobei für eine ebene Scheibe  $H_{\text{eff}} = (B \cdot H)^{1/2}$ , für einen langen Kreiszyylinder  $H_{\text{eff}} = H + 2\pi M$  ( $M$  = Magnetisierung) u. für eine Kugel  $H_{\text{eff}} = H$  ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Eindringtiefe der Wirbelströme groß gegenüber dem Radius der Kugel bzw. des Zylinders ist. Beim einachsigen Krystall mit der Achse parallel zum stationären Magnetfeld ist der  $H_{\text{eff}}$ -Wert der Resonanzbedingung =  $H \cdot 2 K/M$  ( $K$  = Anisotropiekonstante). (Physic. Rev. [2] 73. 155—61. 15/1. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 319.167

Georges Carpeni, *Elektrolytische Gleichgewichte zwischen Ionen, einfachen Molekülen und kondensierten Molekülen*. II. Mitt. Der „isohydrische“ Punkt. Folgerungen und

*Anwendungen.* (I. vgl. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 807.) In der I. Mitt., die sich mit der gesetzmäßigen Abhängigkeit des  $p_{\text{H}}$ -Wertes von der Verdünnung befaßt, wurden bereits die Gleichgewichte zwischen Ionen, einfachen u. kondensierten Moll. erwähnt. Theoret. Überlegungen u. Versuchsergebnisse führten zu der Schlußfolgerung: In wss. Lsg. sind alle Säuren, innerhalb eines passenden Konzentrationsgebiets, zur Bldg. von 2 Arten des Gleichgewichts befähigt: I.  $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}' + \text{H}'$ , II.  $n' \text{A}_1 \rightleftharpoons n \text{A}_1'$ , wobei  $n' > n \geq 1$ . Vf. betrachtet einen gemeinsamen Punkt der Kurvenscharen  $p_{\text{H}} = f([\text{AH}], [\text{BOH}])$  als charakterist. für ein von den beiden Beziehungen I u. II abhängiges Gleichgewicht u. nennt ihn den isohydr. Punkt. In Gleichgewichten starker Säuren verschmilzt er mit dem Äquivalenzpunkt; im Falle der Gleichgewichte der Beziehung II wird dieser angekündigt, was bes. bedeutungsvoll ist. Die allgemeinste Folgerung, die sich daraus ergibt, führt zu einer sehr vereinfachten Auslegung der Rkk., die sich in wss. Lsgg. gewisser Metall- u. Metalloxyde abspielen u. gewöhnlich als stark komplex betrachtet werden. Das Vorhandensein einer isohydr. Wrkg. zeigt qualitativ, daß die Lsgg. der Sitz eines thermodynam. Gleichgewichts zwischen zwei verschiedenen kondensierten Verb. sind. In quantitativer Hinsicht ermöglicht der isohydr. Punkt, z. B. eine 5fach kondensierte Isopolygermaniumsäure,  $\text{H}_5\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ , festzustellen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß ein Gleichgewicht: Kondensation  $\rightleftharpoons$  Mol.-Vereinfachung ( $\text{Ge}_5 \rightleftharpoons \text{Ge}_1$ ) zwischen den zweibas. Säuren  $\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$  u.  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  besteht. Eine zweite quantitative Folgerung aus der isohydr. Wrkg. besteht in der Berechnung der Dissozia. ionskonstanten der genannten Säuren. Diese Berechnungen werden ausgeführt. Mögliche Fehlerquellen bei diesen Unters. sind die Leitfähigkeitsmessungen u. die für die laufenden Mol.-Gew.-Bestimmungen erforderlichen Messungen der Gefrierpunktserniedrigung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 629—37. Mai/Juni 1948. Paris, Fac. des Sci., Inst. de chim., Labor. d'Electrochim.)

397.169

**Ja. Ja. Pumper**, *Elektrische Wärmefluktuationen in Elektrolyten*. Die Messung der Energie elektr. Fluktuationen hatte ergeben, daß die Wahrscheinlichkeit der Fluktuationen sich nicht nach dem Gesetz von GAUSS verteilte, daher mit der Theorie des Wärmeeffektes nicht in Einklang war, was allerdings bei den Arbeiten von JOHNSON (Physic. Rev. [2]. [1928.]) doch der Fall zu sein schien. Zur neuerlichen Prüfung wurde nach früherer Methodik verfahren (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. [1947.] 8), indem der elektrolyt. Widerstand durch eine verd. Elektrolytlsg. in einem U-Rohr (120·4 mm, 30 mm breit) von einigen zehn- bis einigen hunderttausend  $\Omega$  dargestellt wurde. Die Energie der Fluktuationen wurde aus der nach NYQUIST bestimmten BOLTZMANN-Konstante  $K'$  ermittelt, die zuerst  $1,6 \cdot 10^{-16}$  erg/Grad betrug (statt  $1,367 \cdot 10^{-16}$ ), der höhere Wert war durch die EK. der Polarisation bedingt. Beim Anlegen eines Wechselstroms 0,4 mAmp, 50 Hz, 20 Min. sank der Wert auf  $1,435 \cdot 10^{-16}$ . Kurzschließen auf 1 Tag senkte ihn weiter auf  $(1,36 \pm 0,011) \cdot 10^{-16}$  erg/Grad, also Übereinstimmung mit der Theorie. Wiederholung der Messungen an Graphit- u. Metallwiderständen bestätigte die früheren Zahlen, deren Abweichung von der Theorie auf einen zusätzlichen statist., seltenen, unausgeglichenen Prozeß hinweisen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1415—16. 11/3. 1948. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

261.172

**G. W. Akimow** und **I. A. Lewin**, *Partiell polarisierte Systeme aus vielen Elektroden. Experimentelle Untersuchung komplizierter Systeme mit vielen Elektroden (in Sternschaltung)*. Nachdem in einigen Arbeiten (AKIMOW, LEWIN u. KLARK, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 58. [1947.] Nr. 5) das komplexe vielelektrode Syst. theoret. hinsichtlich Ohm-Widerstand u. Polarisation behandelt worden war, wird die Frage nunmehr prakt. an einem Modell mit 4 Elektroden in Sternschaltung: Cu, Fe, Pt, Zn gelöst, wobei verschied. Elektrodenflächen u. Widerstände bei jeder der Elektroden zur Anwendung kamen. Es wurden vorher die Polarisationskurven für jede Elektrode aufzeichnet, in Diagrammform eingetragen, die Kurven graph. summiert u. das Gesamtpotential als Schnittpunkt der Kurven bestimmt. Die zugeschalteten Widerstände betragen: Cu + 100  $\Omega$ , Fe + 50  $\Omega$ , Pt + 10  $\Omega$ , u. Zn + R (50, 150, 300, 700  $\Omega$ ), die Flächen betragen bei Cu 100, Fe 50, Zn 70, Pt 50 qcm. Der innere Widerstand (unberechnet) war von der Ordnung 1  $\Omega$ . Aus den angegebenen Daten konnten Stromstärke u. Polverteilung berechnet werden, wobei Rechnung u. Messung gut übereinstimmten. In angeführten Rechenbeispielen waren Cu u. Pt Kathoden, Zn u. Fe Anoden bei R = 700  $\Omega$ ; bei R = 300 bis 50  $\Omega$  wird auch Fe Kathode, Zn allein bleibt Anode. Analoge Ergebnisse hat das Syst. Cu-Fe-Mg-Zn in n NaCl ergeben sowie andere Systeme in ruhender Lsg. u.

beim Rühren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 75—77. 1/1. 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Legierungskorrosionen.) 261.173

L. Wanjukowa und B. Kabanow, *Aktivierung des Eisens durch Chlorionen bei anodischer Polarisation*. Die Versuchsapp. ist dieselbe wie bei Kabanow u. Leikiss (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20, [1946.] 1995). Spektralreines Fe wurde oberflächlich gereinigt u. entweder im H<sub>2</sub>-Strom bei 600° aktiviert oder an der Luft im Tiegelofen passiviert (6 Min. bei 300° oder 1 Stde. bei 160°). Ferner wurden Lsgg. chem. reiner NaOH u. (zweimal aus doppelt dest. W. umkryst. u. bei 400—500° geglüht) Salze in verschied. Normalität (0,01—6-n) hergestellt: NaCl, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>. Dann wurden die Kurven der anod. Polarisation aufgezichnet. Es ergab sich, daß Cl<sup>-</sup> stärker als ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, dieses stärker als SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> aktiviert. Steigerung der Alkali-(NaOH)-Konz. vermindert die Schnelligkeit des Aktivierungs-(Auflösungs-)prozesses des Fe. Die starke Abhängigkeit der Aktivierung von der Natur des Anions führt zur Folgerung, daß die Konzentrationspolarisation hier nicht entscheidend ist. Vff. sehen die aktivierende Wrkg. des Cl<sup>-</sup> nicht in erster Linie in dessen Fähigkeit, durch den Oxydfilm zu dringen, sondern in seinem adsorptiven Verdrängen des O<sub>2</sub> von der Fe-Oberfläche. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 59. 917—20. 11/2. 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.173

R. Parshad und L. C. Verman, *Eine neue Auffassung über den Mechanismus der Passivität des Eisens in Salpetersäure*. In HNO<sub>3</sub> nimmt Fe sofort ein Potential von 1,25 V an, das nach 0,05 Sek. auf 0,2 V fällt. Vff. nehmen an, daß sich prim. ein H- oder ein Hydrid-Film bildet. Eine ähnliche Annahme wird auch beim Al gemacht. Über diese H-Schicht lagert sich dann später eine O-reiche Schicht. (J. chem. Physics 16. 154—55. Febr. 1948. Delhi, India, Council of Scientific and Industrial Res., Physical Labor.) 382.173

### A<sub>3</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

O. K. Rice, *Quantenberichtigung thermodynamischer Eigenschaften von Flüssigkeiten mit Anwendung auf Neon*. (Vgl. C. 1948. I. 968.) Vf. versucht bzgl. der Berücksichtigung von quanten.theoret. Berichtigungen bei der Berechnung thermodynam. Eigg. einen vereinfachten Ansatz. Es wird die wirkliche Verteilungsfunktion Q mit der klass. eines Syst. bei gegebener Temp. u. Vol. Q<sub>0</sub> (das ist Grenzwert von Q bei hohen Temp.) angesetzt:  $\ln Q = \ln Q_0 + \eta$ , wobei durch  $\eta$  die quantentheoret. Abweichungen erfaßt werden. Dann werden für die GIBBSsche u. die HELMHOLTZsche freie Energie die entsprechenden Gleichungen aufgestellt. Beim festen Ne stimmen die berechneten thermodynam. Größen mit den aus der DEBYESchen u. der GRÜNEISENSchen Zustandsgleichung berechneten befriedigend überein. Bei der Anwendung auf Fl., bes. auf Ne, wird vorausgesetzt, daß sich die Zustände fest — fl. nicht prinzipiell unterscheiden. Beim Vgl. der so berechneten Größen des spezif. Vol. u. der spezif. Wärme für fl. Ne mit den experimentell gefundenen (soweit nicht vorhanden, berechnet aus den entsprechenden Daten für Ar u. Kr mit Hilfe des Gesetzes der korrespondierenden Zustände) ergibt sich ebenfalls befriedigende Übereinstimmung. Indes ergeben sich bei der Berechnung der Schmelzkurve (F.) u. der Schmelzwärme Unstimmigkeiten, für die keine hinreichende Erklärung gefunden wird. (J. chem. Physics 16. 141—47. Febr. 1948.) 322.179

G. M. Bartenew, *Die spezifische Wärme von leicht schmelzenden Metallen in festem und flüssigem Zustand*. Im Mittel wurden bei Erwärmung u. Abkühlung für die spezif. Wärme von Sn bei 50, 100, 155, 166, 185, 200, 231,5, 250, 300 u. 350° die Beträge 0,0551, 0,0580, 0,0618, 0,0650, 0,0641, 0,0669, ~10<sup>-2</sup>, 0,0600, 0,0592 u. 0,0584 cal/g gefunden. Die Annahme von MATSUJAMA (Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., Ser. I 20. [1931.] 649), daß die Anomalie bei 166° durch Verunreinigungen bedingt sei, wird als nicht hinreichend erwiesen bezeichnet. Die spezif. Wärme von Pb wurde bei 0, 100, 200 u. 327,6° zu 0,0300, 0,0319, 0,0343 u. 0,0368 cal/g ermittelt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1321—24. Nov. 1947. Moskau, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) 240.182

G. M. Bartenew, *Schmelzwärmen vor Zinn, Blei und von ihrem Eutektikum*. Die Werte für die gültigen Schmelzwärmen von Sn u. Pb wurden bestätigt. Die Schmelzwärme des Eutektikums Sn-Pb wurde zu 9,2 cal/g ermittelt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1325—30. Nov. 1947. Moskau, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) 240.188

Jean Elston und Paul Laffitte, *Über die Entflammbarkeitsgrenzen eines Wasserstoff-Luft-Gemisches*. Die Entflammbarkeit von H<sub>2</sub>-Luft-Gemischen wurde in Rohren verschied.

Durchmessers (8, 16, 25 mm) in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Hierbei ergibt sich bei dem stöchiometr. Verhältnis bei der engsten Röhre zwischen 113 u. 138 mm Hg (krit. Druck) eine Anomalie. Es lassen sich 2 Felder ABC bzw. BCD abgrenzen. In ABC ist eine Zündung nicht möglich, während in dem Feld BCD eine Zündung mit dem 2. Funken nach etwa 2 Min. erfolgt. Diese Vorgänge können mit der therm. Theorie allein nicht erklärt werden. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 225. 1313—15. 22/12. 1947.) 338.190

Edward F. Obert, Thermodynamics. London: McGraw-Hill. (571 S.) \$ 5,50.

### A<sub>4</sub>. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

Ju. M. Glasmann, *Lyophobe Organosole*. Zusammenfassender Bericht über lyophobe Organosole namentlich im Hinblick auf die Rolle der krit. Koagulationstemp., des  $\zeta$ -Potentials, der DE., des Dipolmoments, die Formel von EILERS u. KORFF usw. Abschließend spricht sich Vf. dahin aus, daß lyophobe Organosole ionenstabilisierte Systeme darstellen, die nur in hochpolaren Medien entstehen können, in denen auch ein hoher Wert des „krit.“  $\zeta$ -Potentials auftritt. Ob die DE. oder das Dipolmoment entscheidend mitspielt, muß noch näher erforscht werden; klar ist nur, daß in nicht-polaren Lsgg. keine stabilen lyophoben Koll. auftreten können. In höchstpolaren Medien wird die Ionenadsorption, bei geringerer Polarität die mol. Adsorption eine größere Rolle spielen. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 16. 177—88. 1947. Kiew.) 261.192

M. A. Eigeless, *Vom Einfluß der Größe der Mineraleilchen auf ihre Depression und Aktivierung bei der Flotation*. Es wird die technolog. Effektivität des Flotationsprozesses in Ggw. eines Kollektors (Oleinsäure) u. eines Depressoraktivators (Na-Silicat) untersucht. Über den Mechanismus der Vorgänge vgl. Цветные Металлы [Nichteisenmetalle] 1945. Nr. 6). Es wurde die Flotationsmaschine M. S. mit einer 250 ccm-Kammer verwendet. Die Konz. der Oleinsäure wurde so gewählt, daß die mittlere Extraktion der Versuchssubstanz Fluorit 71,5% betrug. Es zeigte sich, daß ein Zusatz von 100 g/t Na-Silicat die Flotation des Fluorits auf 95,8% steigert, 150 g/t ergeben noch eine allg. geringe Aktivierung, bei 500 g/t werden nur noch 42,6, bei 750 g/t 10,1% extrahiert, als Gesamtextraktion berechnet. Bei der Unters. der verschied. Feinheitsgrade des Fluorits durch deren Trennung erwies es sich, daß, ganz allg. genommen, die größere Konz. des Na-Silicats die größeren Teilchen der Flotation entzieht, also deprimierend wirkt, während die feineren Teilchen dabei immer noch aktiviert werden. Für diese Verhältnisse wird eine Reihe von Zahlen gegeben, von denen hervorzuheben ist, daß für den Grad  $-14 \pm 20$  Maschengröße die Konz. Na-Silicat 5—10 u. 200—400 g/t aktivierend, die Konz. 20—100 u. 500—1000 deprimierend wirken. Es wird auch das Haftenbleiben des Fluorits an einem einzelnen Luftbläschen untersucht — Meth. u. App. vgl. C. 1940. I. 23 — ein sehr empfindliches Verfahren. Die feinsten Teilchen ( $-250 \pm 750$  Maschengröße) können selbst mit 10 000—15 000 g/t nicht vollkommen deprimiert, nur vermindert verlangsamt werden, wobei die Steigerung auf 100 kg/t wieder aktivierend wirkt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 919—22. 21/9. 1947. Allunions wiss. Forsch.-Inst. für Mineralrohstoffe.) 261.198

H. Umstätter, *Schaumstabilität und Oberflächenviscosität*. Die Viscosität gekrümmter Oberflächen ist ebenso wie der Dampfdruck gekrümmter Oberflächen verschieden von dem der ebenen Oberflächen, u. läßt sich nach einer formell der THOMSON-GIBBS'schen Gleichung ähnlichen Beziehung berechnen. Daraus folgt, daß die Viscosität in der Oberfläche einer mkr. kleinen Blase größer ist als in der kompakten M. der Substanz. Da außerdem noch der Druck in einer Blase dem Betrage  $2 \Omega/r$  gleichkommt (worin  $\Omega$  Oberflächenspannung u.  $r$  Blasenradius bedeutet) folgt, daß sich kleine Bläschen wie mit einer zähen Hülle umgebene Hochdruckbehälter verhalten u. daher einen weit geringeren Auftrieb zeigen, als der Dichtedifferenz zwischen Dampf u. Fl. bei Atmosphärendruck entspricht. Die Steiggeschwindigkeit wird daher kleiner sein, als nach dem STOKES'schen Gesetz zu erwarten ist. So erklärt sich die unerwartet hohe Stabilität mancher Ölschäume. (Technik 2. 505—07. Nov. 1947. Berlin-Dahlem, KWI für Physikal. Chem. u. Elektrochem.) 147.204

Carl Eckart, *Über von Schallwellen verursachte Wirbel und Strömungen*. Seit RAYLEIGH ist eine Reihe akust. Phänomene bekannt, die von der Viscosität abhängen, welche die Lösung der hydrodynam. Gleichungen in höheren Näherungen erfordern. Die allg. Gleichungen dieser Effekte werden systemat. entwickelt. Falls die Viscosität



vernachlässigt wird, hängen die Effekte ab von 1. der Trägheit, 2. dem Strahlungsdruck oder 3. den verschied. Kompressibilitäten des Mediums. Wenn der Mittelwert des Gradienten des Strahlungsdrucks nicht verschwindet, wird auch im Mittel keine Beschleunigung der Fl. gefunden. Wird jedoch die Viscosität in die Berechnung aufgenommen, so entsteht als 4. Effekt 2. Ordnung eine Wirbelbewegung. Diese nähert sich einem Endzustand, der durch zeitunabhängige Kräfte hervorgebracht u. unterhalten wird. Berechnungen der durch einen Schallstrahl hervorgebrachten Strömungsgeschwindigkeit zeigen, daß diese 1. proportional einem Faktor ist, der die Viscosität enthält, 2. proportional der Strahlungsenergie ist, 3. umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge ist u. 4. umgekehrt proportional  $\rho^2 c^2$  ist, wobei  $\rho = D \cdot u \cdot c =$  Schallgeschwindigkeit im betreffenden Medium ist. Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit hängt von dem Widerstand der Begrenzung ab. (Physic. Rev. [2] 73. 68—76. 1/1. 1948. San Diego, Calif., Univ., Marine Phys. Labor.)

286.204

S. J. Gregg und F. A. P. Maggs, *Nachweis von Zustandsänderungen in den an der Grenzfläche Gas-Festkörper adsorbierten Filmen*. Für das Auftreten von Phasenumwandlungen in an festen Stoffen adsorbierten Filmen, sowie für das Vorhandensein von Phasen, die der gasförmigen, fl.-expandierten u. fl.-kondensierten Phase der auf W. gesproiteten Filme entsprechen, werden Hinweise aus der Literatur angeführt. Ebenso wie bei Fl. sich Phasenumwandlungen durch Kurven, die die Kompressibilität in Abhängigkeit vom Druck darstellen, erkennen lassen, können sie in adsorbierten Filmen aus der Kurve für die zweidimensionale Kompressibilität  $\beta$  in Abhängigkeit vom Oberflächendruck entnommen werden. Es wird ein Verf. zur Berechnung von  $\beta$  aus der Adsorptionsisotherme angegeben u. nachgewiesen, daß ein Diagramm von  $1/x^2 \cdot dx/d \ln p$  ( $=\beta' = R \cdot T \cdot \beta/S$ ) die allg. Form der Kurve für  $\beta$ - $\pi$  wiedergibt. Hierbei bezeichnet  $x$  die Adsorption in Mol.,  $p$  den Gleichgewichtsdruck u.  $S$  die Oberfläche. Aus der Betrachtung der  $\beta'$ - $\ln p$ -Diagramme einer Anzahl der Literatur entnommener Isothermen folgt: 1. Echte Umwandlungen erster Ordnung treten selten auf. 2. Scheinbare Umwandlungen erster Ordnung sind häufig. 3. Umwandlungen dritter Ordnung sind manchmal anzutreffen. Während eine wahre oder scheinbare Umwandlung erster Ordnung zwischen 2 Phasen in einem monomol. Film (so wie  $L_1 \rightleftharpoons L_2$ ) zu einem Maximum in der  $\beta'$ - $\ln p$ -Kurve führt, zeigt sich die Bldg. von Mehrschichtenfilmen in einem ansteigenden Zweig, an den sich jedoch kein abfallender Kurvenzweig anschließt. Da in jedem Punkt der Isotherme  $\beta'$  mit dem Gradienten der Isothermen verknüpft ist, kommen Umwandlungen innerhalb des Films in der Gestalt der Isothermen zum Ausdruck. Auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Best. der für monomol. Bedeckung verfügbaren Oberfläche des Adsorbens wird hingewiesen. (Trans. Faraday Soc. 44. 123—36. März 1948. Exeter, Univ. Coll.) 116.207

Marion H. Armbruster, *Die Sorption von Gasen an einer glatten Oberfläche von zwei nichtrostenden Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen bei 20°, -78° und -183°*. Nach einem früher beschriebenen Verf. nimmt Vf. die Adsorptionsisothermen für H<sub>2</sub>, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, CO u. O<sub>2</sub> bei 20°, -78° u. -183° sowie für CO<sub>2</sub> bei -78° u. -183° an zwei Stahlblechsorten bekannter Zus. zum Teil nach vorhergehender Red. mit H<sub>2</sub> bei 450° u. Drucken bis 0,1 cm Hg auf. Ne u. H<sub>2</sub> werden prakt. nicht adsorbiert. Die Sorption von CO, CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> ist teilweise irreversibel. Die erhaltenen Isothermen werden an Hand der Gleichungen von FREUNDLICH u. LANGMUIR diskutiert, wobei eine kombinierte Gleichung die Beobachtungen am besten wiedergibt. Für die einzelnen Gase wird der physikal. (reversibel) sorbierte Anteil von demjenigen durch Chemosorption zu trennen u. zahlenmäßig zu bestimmen versucht. Für die Sorption von O<sub>2</sub> bei -183° läßt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (ca.  $8,1 \cdot 10^{-5}$ ) errechnen. Nach dem Verf. von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER wird schließlich die Adsorptionwärme für N<sub>2</sub>, CO u. O<sub>2</sub> bei -183° (zu 3,2 kcal/Mol) u. für CO<sub>2</sub> bei -78° errechnet. Ar wird bei -183° sehr wenig adsorbiert u. läßt sich bei dieser Temp. nicht abpumpen. N<sub>2</sub> wird bei -183° vollständig reversibel in einem Ausmaß adsorbiert, das zur Bedeckung von ca. 50% der geometr. ausmeßbaren Oberfläche genügt. CO ist das einzige Gas, das physikal. in einem zur monomol. Bedeckung der geometr. Oberfläche entsprechenden Betrage adsorbiert wird. Im Gegensatz zu Unterss. an milden Stählen ergibt hier nur die reversible Sorption dieses Gases bei -183° einen brauchbaren Wert für die wahre Oberfläche. Bei Legierung B scheint eine zweite Adsorptionslage aufzutreten, auch sind hier die Abweichungen von der Gleichung nach LANGMUIR bei den niedrigsten Drucken erheblich, was auf einen stärker red. Zustand der Oberfläche als bei Legierung A zurückgeführt wird. Die Sorption von O<sub>2</sub> bei -183° besteht aus einem Anteil, der monomol. u. reversibel, u. einem, der in zwei Mol.-Lagen chem. sorbiert ist. Bei -78°

u. 20° sind drei bzw. vier Lagen O<sub>2</sub> chem. sorbiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1734—42. Mai 1948. Kearney, N. J.) 116,207

A. W. Kisselew und T. Ss. Kisselewa, *Die absoluten Größen der Adsorptionswärme von Flüssigkeiten. Adsorption aus Lösungen und Benetzungswärme des Bariumsulfats.* BaSO<sub>4</sub> wird durch Zusammengießen 0,25n Lsgg. von BaCl<sub>2</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnen, mit W. u. A. gewaschen. BaSO<sub>4</sub>II wurde bis Gewichtskonstanz bei 185° getrocknet, BaSO<sub>4</sub>III teils in Vakuumampullen bei 185° bis Gewichtskonstanz getrocknet, was mehrere Wochen dauerte, teils in Vakuumampullen bei 300° im Hochvakuum, zum Schluß 2½ Tage bei 10<sup>-5</sup> mm Hg getrocknet. Zu den Adsorptionsverss. wurden Lsgg. von *Buttersäure* in CCl<sub>4</sub> u. Bzl. angewandt, die Konz. wurde durch Titration mit NaOH im CO<sub>2</sub>-freien Luftstrom ermittelt. Die aufgezeichneten Adsorptionsisothermen zeigten eine Adsorptionssättigung bei 33,5 µMol/g für BaSO<sub>4</sub>III u. ~31 µMol/g für BaSO<sub>4</sub>II, wonach die spezif. Oberfläche für III 4,85 qm/g, für II ~4,5 qm/g beträgt. Die Best. der Benetzungswärme erfolgte im adiab. Calorimeter mit 5—15 g BaSO<sub>4</sub> in der Ampulle u. 180 ccm Fl., die Wärmekapazität wurde direkt mittels Erhitzer u. Kompensationsaufstellung wie in früheren Verss. gemessen (LIN u. KISSEJEW, C. 1940. I. 2447). Die Meßergebnisse stimmen gut mit denen von BOYD u. HARKINS (C. 1945. I. 263) überein, während die Arbeit von LIN, LEONTJEWA u. BRAGIN (C. 1938. I. 3597) annähernd 3mal höhere Werte aufwies. Benetzungswärme des BaSO<sub>4</sub>II (185°) in erg/qcm: W. 350 (BOYD 490 [bosseres Trocknen, bei 400—600°]), Buttersäure 405, Butylalkohol 335 (300°: 350, BOYD 360), CCl<sub>4</sub> 200 (BOYD 220). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 59. 925—28. 11/2.1948. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ., Inst. für Physik.) 261,207

Robert H. Savage, *Graphitschmierung.* Der Reibungskoeff. zwischen Cu u. Graphit (I) beträgt im Vakuum 0,8 u. in einer Wasserdampfatosphäre 0,18. Der Verschleiß im Vakuum beläuft sich auf 0,1 cmm/sec u. ist in Wasserdampfatosphäre kleiner als 0,0001 cmm/sec. Daraus geht hervor, daß die Schlüpfrigkeit nicht nur auf der Blättchenstruktur des I beruht, sondern auch auf der Adsorption wahrscheinlich sehr dünner Schichten, bes. von Feuchtigkeit. Der Energieverbrauch durch Reibung kann ferner nicht auf der Abtrennung der C-C-Bindungen beruhen, weil der Reibungskoeff. nicht in so hohem Maße abnimmt wie der Verschleiß, wenn der I sich mit diesen Schichten überzieht. — Aus der gemessenen Reibungsenergie u. der aus der Oberflächenenergie berechneten Molekularkohäsion ließ sich die mol. Kontaktfläche ermitteln. Sie beträgt 4 · 10<sup>-6</sup> qcm unter einem Druck von 2 · 10<sup>4</sup> kg/qcm. — Der abgeriebene Staub des ungeschmierten I zeigt bei Zimmertemp. ein um 5 Größenordnungen größeres Adsorptionsvermögen für H<sub>2</sub> als aktivierte Holzkohle. Diese Tatsachen werfen ein neues Licht auf den Mechanismus der Reibung im allg. u. auf die Struktur des I im besonderen. (J. appl. Physics 19. 1—10. Jan. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) 147,208

W. W. Barkas, *Hysteresis beim Quellen von Gelen.* Besteht zwischen Adsorption u. Desorption ein hydrostat. Druckunterschied Δp, so muß dies zu einer Änderung im Vol. des Gels führen: ΔV = -V · Δp/k, wobei k den Vol.-Anteil bedeutet. Δp läßt sich aus den Dampfdrucken h' bei Adsorption u. h'' bei Desorption nach der Näherungsgleichung Δp = -(R · T/M<sub>p</sub>) · log (h'/h'') ermitteln. Die Vol.-Quellung in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgeh. muß hiernach eine Hysteresisschleife zeigen. Damit stimmen Messungen des Vf. an feuchtem Fichten- u. Buchenholz befriedigend überein, während die Verwendung der Meßdaten von HERMANS an regenerierten Cellulosefasern wegen des zu geringen Betrages von ΔV die Theorie nicht nachzuprüfen erlaubt. (Nature [London] 162. 32—33. 3/7. 1948. Princes Risborough, Buckinghamshire.) 116,210

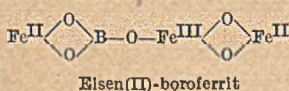
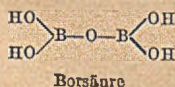
A. Kuhn, *Kolloidchemisches Taschenbuch.* 3. erw. Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1948. XVI, 450 Seiten, 138 Abb. DM 19,—. — Das von namhaften Forschern der Kolloidchemie mitbearbeitete „Taschenbuch“ erlaubt den Chemikern, Physikern, Biologen und Medizinern, sich schnell und grundsätzlich über die Einzelgebiete der Kolloidforschung zu orientieren. Folgende Gebiete werden behandelt: Begriff und Systematik der Kolloidwissenschaft, Kinetik disperser Systeme, Dialyse usw., Optik disperser Systeme, Grenzflächenerscheinungen, Elektrische Erscheinungen an Kolloiden, Koagulation, Schutzkolloide, Dissoziation und Peptisation, Aerosole, Organische Kolloide als Makromoleküle, Viscosität, Ole, Quellung von Ölen, Herst. von Kolloiden und Dispersionsanalyse. 135,192

## B. Anorganische Chemie.

Michel Brodsky und Pierre Pagny, *Oxydation von verdünntem Schwefelwasserstoff.* Vf. stellten sich als Aufgabe, sehr verd. H<sub>2</sub>S (0,5—3,0 Vol.-%) mit annehmbarer Ausbeute in elementares S umzuwandeln. Die Ergebnisse aus den Verss. in einer beschriebenen App. (Abb.) sind folgende. Ohne Katalysator: Bei konstanter O<sub>2</sub>-Anfangskonz.

steigt das Verhältnis des gebildeten  $\text{SO}_2$  immer mit der Temp., u. zwar um so schneller, je höher die  $\text{O}_2$ -Konz. ist. Bei konstanter Temp. steigt das Verhältnis des gebildeten  $\text{SO}_2$  immer mit dem  $\text{O}_2$ -Anfangsgeh., u. das um so mehr, je höher die Temp. liegt. Bei konstanter  $\text{O}_2$ -Anfangskonz. steigt die Menge des gebildeten S zuerst mit der Temp., durchschreitet ein Maximum u. sinkt hierauf wieder ab. Bei konstanter Temp. durchschreitet die S-Menge ebenfalls ein Maximum u. sinkt dann wieder ab. Ist diese Temp. jedoch relativ niedrig ( $260^\circ$ ), steigt die S-Menge auch dann noch, wenn die  $\text{O}_2$ -Konz. von 7,87 auf 15,75% steigt. Aus zahlreichen Verss. ergibt sich die wichtige theoret. Erkenntnis, daß der gebildete S aus der direkten Rk. zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  u.  $\text{O}_2$  nach der Gleichung:  $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$  stammt u. nicht aus der intermediären Rk.:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Letztere Rk. kann eventuell bei höheren  $\text{O}_2$ -Konz. eine Rolle spielen. In Ggw. von Katalysatoren (Eisenoxyd) wird der eigentliche Charakter der Rk. anscheinend nicht geändert, nur werden die Reaktionskurven nach niedrigeren Temp. verschoben u. die Maximalwerte für den Umsatz von 70,3(%) ohne Katalysator auf 91,5 mit Katalysator erhöht. Der Maximalwert bleibt gleich, ob es sich um ein Gas mit 0,6 oder um eines mit 2,77  $\text{H}_2\text{S}$  handelt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15, 582—86. Mai/Juni 1948.) 259.238

Raymond Chevallier, Suzanne Mathieu und Jean Glard, *Abhandlung über Eisen(II)-boroferrit*. Das erste, wohldefinierte Eisenborat wurde von den Vf. hergestellt; es hat die Zus.  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO}$  u. wird als ein Fe(II)-Salz einer Boro-Fe(III)-Säure, d. h. einer Borsäure, in der ein Atom B durch  $\text{Fe}^{III}$  ersetzt ist, angesehen (A). Vf. nennen es Eisen(II)-boroferrit. Herst. a) durch Red.: Eine Mischung von 2 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. 3 g Borsäureanhydrid wird in einem Pt-Schiffchen in einem elektr. Ofen allmählich auf  $1000^\circ$  im  $\text{N}_2$ -Strom erhitzt; darauf leitet man langsam, im Verlaufe von 15 Min. 800 ccm,  $\text{H}_2$  über die Mischung u. läßt sie im  $\text{N}_2$ -Strom erkalten. Durch Waschen mit wärmer  $3\text{nHNO}_3$  werden Borsäure u. Fe-Spuren entfernt. Der kryst. Rückstand wird mit kochendem W. gewaschen u. getrocknet; b) durch Oxydation: 2 g gepulvertes Fe, mit 4 g Borax gemischt, werden auf  $1000^\circ$  erhitzt. Dann werden 1600 ccm Luft in den Ofen geleitet. Nach dem Erkalten im  $\text{N}_2$ -Strom wird, wie oben beschrieben, verfahren. Zurückbleibende Verunreinigungen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  werden auf magnet. Wege entfernt. Das Eisen(II)-boroferrit besteht aus kleinen, schwarzen, undurchsichtigen, spiegelnden, nadelförmigen orthorhomb. Prismen. Die Winkel der Krystalle wurden mit einem Mikrogoniometer gemessen; die Zugehörigkeit zum orthorhomb. Krystallsyst. wurde opt. bestätigt. Die Krystalle sind leicht pleochroit u. opt. anisotrop; Auslöschung gerade. D. 4,80 bei  $0^\circ$ . Reines Eisen(II)-boroferrit ist paramagnet.,  $\chi = 70 \cdot 10^{-6}$ . — Eisen(II)-boroferrit wird von kalter, verd. HCl rasch, von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam, von  $\text{HNO}_3$  noch langsamer angegriffen. Auf Rotglut unter Luftzutritt erhitzt, oxydiert sich die Verb. zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Durch Erhitzen im  $\text{H}_2$ -Strom entsteht metall. Fe. Qualitativ



läßt sich in einer salzsauren Lsg. des Salzes die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{II}$  u.  $\text{Fe}^{III}$  nachweisen; eine mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  befeuchtete, gepulverte Probe verleiht der BUNSEN-Flamme die grüne Farbe des  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Zur quantitativen Best. löst man 2 g der Probe unter Luftabschluß in warmer, konz. HCl;  $\text{Fe}^{II}$  wird mit  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Fe}^{III}$  mit  $\text{TiCl}_3$  titriert; der Rest besteht aus  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Die Analyse entsprach sehr genau der Formel  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO}$ . Die Annahme der erwähnten Konstitutionsformel für das Salz wird gestützt durch das Vork. von 2 natürlichen Verbb. des gleichen Typs mit denselben Krystallegg., wie sie Boroferrit aufweist: Ludwigit ( $\text{MgO}_2 \cdot \text{B} - \text{O} - \text{FeO}_2\text{Mg}$ ) u. Pinalcolit ( $\text{MgO}_2 \cdot \text{B} - \text{O} - \text{MnO}_2\text{Mg}$ ). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15, 611—15. Mai/Juni 1948. Narbonne, Stat. Régionale de Recherches Viticoles et Oenologiques.) 397.271

H. Lange und M. v. Stackelberg, *Über Natriumsilicathydrate*. In dem Syst.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  treten bei  $25^\circ$  u. bei  $15^\circ$  folgende Hydrate des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  auf:  $9\text{H}_2\text{O}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  sowie das Pyrosilicat  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Das 9-Hydrat ist rhomb. bipyramidal mit 8 Moll. im Elementarkörper u.  $a = 11,74$ ,  $b = 16,8$ ,  $c = 11,5$  Å. Das 6-Hydrat ist monoklin sphenoid. mit  $a : b : c = 1,9095 : 1 : 1,0720$  u.  $\beta = 77^\circ 53'$ . Das 5-Hydrat ist triklin,  $a : b : c = 0,6958 : 1 : 0,8958$ ,  $\alpha = 50^\circ 56'$ ,  $\beta = 82^\circ 2'$  u.  $\gamma = 70^\circ 3'$ .  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  schm. bei  $88^\circ$  u. sd. bei  $129,3^\circ$ . Es ist rhombisch. Andere Hydrate konnten nicht erhalten werden. Messung der Schmelzwärmen. (Z. anorg. Chem. 256, 273—84. Juli 1948.) 338.272

Winslow H. Hartford und Keith A. Lane, *Einige Eigenschaften des Lithiumdichromats*.  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde aus Cr(III)-freiem  $\text{CrO}_3$  u.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dargestellt u. bildet glänzend orangefarbene Krystalle, welche bei  $110^\circ$  ihr W. verlieren, D. $^{30}_4 = 2,34$ . An-

gabe der Löslichkeitskurve u. der EE. der wss. Lösungen. Es ist unlösl. in  $\text{Ac}$ ,  $\text{CCl}_4$  u. KW-stoffen, lösl. in A. unter Zersetzung. In Aceton löst es sich unter Abscheidung von gelbem  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 647—48. Febr. 1948.) 338.336

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. P. G. Koning, *Realgar von Matra, Korsika*. Mit dem zweikreisigen Goniometer werden Realgare von Matra-Moita, Korsika, vermessen. Zahlreiche Endflächen. Habitus-bestimmend l (110), m (120), c (001), x ( $\bar{1}01$ ), r (011), n ( $\bar{1}11$ ). Winkeltabelle.  $\alpha_0' = 0,4434$ ,  $\rho_0 = 23^\circ 55'$ ,  $\beta = 113^\circ 55'$ ,  $\mu = 66^\circ 05'$ ,  $d = 63^\circ 59'$ ,  $f = 40^\circ 10'$ ,  $p_0' = 0,7414$ ,  $q_0' = 0,4883$ ,  $a = 0,7205$ ,  $b = 1$ ,  $c = 0,4883$ , D. 3,54. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1150—53. 1947.) 231.380

L. P. G. Koning, *Zinnstein und Granat vom Kaokoveld, Südwestafrika*. Zonar gebauter Zinnstein wurde kristallograph. gemessen u. die Formen b, a, m, h, s, e mit m (110) u. s (111) als Hauptformen ermittelt. Habitus säulig-bipyramidal. Granat zeigt d, n, s, t mit d (110) als Hauptform u. stärkster Reflexion. Zur Paragenese gehören Epidot, Feldspat, Quarz sowie Calcit, der als prim. Krystallisationsprod. gedeutet wird. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1343—47. 1947.) 231.380

L. P. G. Koning, *Über Manganit*. Krystallograph. Messungen an Manganit mit ausgezeichneter Flächenentw.: a, b, m, l, d, q, t u. sehr zahlreichen anderen seltenen Flächen der Prismenzone, pyramidalen Formen u. Basis. Morpholog. ist er orthorhomb. mit  $p_0' = 0,6455$ ,  $q_0' = 0,5442$ ,  $a = 0,8431$ ,  $b = 1$ ,  $c = 0,5442$ ,  $d = 61^\circ 27'$ ,  $f = 57^\circ 09'$ . Zwillinge u. (011). 2 Figuren. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1348—52. 1947.) 231.380

L. P. G. Koning, *Über Wulfenit von Doña Ana, New Mexico*. Krystallograph. Messungen an tafeligem Wulfenit  $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$  aus einem Quarz-Calcit-Gestein. Die Symmetrieklasse scheint tetragonal pyramidal u. nicht tetragonal bipyramidal zu sein. Aus e (101) u. (102),  $\tau$  (103) u. n (111) wird das Achsenverhältnis  $p_0 = c : a = 1,5766$  berechnet. 3 Figuren. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 390—95. 1948.) 231.380

C. G. Egeler, *Über Pumpellyit von Barbaggio, Korsika*. In Glaukophangesteinen findet sich Pumpellyit neben Quarz, Albit, Chlorit, Epidot, Amphibol, Lawsonit, Muskovit, Sphen. Die Krystalle sind nach b gestreckt, deutlich pleochroit.,  $n_x, n_y$  blaßgrün,  $n_\beta$  blaugrün;  $n_\beta(\text{Na}) \cong 1,680$ , Doppelbrechung mäßig 0,013—0,014 (mit Berek-Kompensator);  $2V_y = 23—28^\circ$ ;  $n_y/(001) = 9—12^\circ$  in Schnitten senkrecht  $n_\beta$ . (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 388—89. 1948.) 231.380

A. B. Wissteliuss, *Über einen korrelativen Zusammenhang zwischen Apatit und Nephelin im Sphenfundort bei Kukisswumtschorr-Jukspor (Chibinsker Tundra)*. Das Sphenenz in den Bohrlöchern der Berge Kukisswumtschorr u. Jukspor (im Tal des Flusses Loparskaja) besteht in der Hauptsache aus Sphen, Apatit (I), Nephelin (II) u. Aegyrin. 9 weitere Beimengungen werden genannt. Unter Benutzung der Arbeiten von ANTONOW u. USCHAKOWA konnte das Verhältnis I/II aus den chem. Analysendaten ermittelt werden (fast aller P war im I, das Al im II enthalten). Es konnte eine Beziehung im Geh. an beiden Mineralien festgestellt werden: bei steigendem I fiel der II-Geh., jedoch ist die Verb. zwischen beiden mit dem Wechsel des Fundorts verschieden. Die Hauptzone verläuft von NW nach SO, die Stärke der Beziehung steigt mit der Tiefe der linsenförmigen Sphen-haltigen Schicht. (Доклады Академии Наук СССР [Bor. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 185—89. 11/4. 1947. Leningrad, Allunions-Naphthageolog. Forschungsinst.) 261.380

O. A. Jones, *Die Metallogene in Queensland*. Eine sehr umfangreiche Literatur wird zu einer Übersicht über die Metallogene in Queensland verarbeitet u. mit denjenigen von Neuguinea u. Neukaledonien verglichen. 4 Epochen werden unterschieden: 1. die späte präkambr. Cloneurry-Epoche, 2. die spätdévon. bis untercarbon. Herberton-Epoche, 3. die spätperm. bis triass. Gympie-Epoche, 4. die oberkretaz. Maryborough-Epoche. Die 1. enthält die großen Ag-, Pb-, Zn- u. Cu-Lagerstätten des Mt. Isa ohne sichtbare Intrusiva, sowie Cu-, Au- u. Co-Erze. Die 2. zeigt eine granit. u. eine serpentinit. Phase u. führt Sn, Wolframit, Molybdänit, die interessanten Au-Scheelit-Vorkk. von Percyville, Cu- u. Ag-Kontaktlagerstätten von Chillagae-Mungana sowie Chromitlagerstätten. Die 3. besteht aus Lagerstätten, an saure Tiefen- u. Erguß-gesteine gebunden, u. enthält Sn, Ag, Zn, Au, Cu u. Bi. Die 4. führt Au, Ag, Cu u. Sb. Jede Epoche entspricht einer Orogenese mit ihren Intrusionen. Karten u. tabellar. Übersichten. (Proc. Roy. Soc. Queensland 59. 2—32. 1947 [ausg. 27/1. 1948].) 231.383

G. P. Barssanow und Ju. F. Pogonja, *Über die Mineralogie der Nickel-Silber-Lagerstätte des Akols (Minussinskigebiet)*. Vf. beschreibt die mineralog. Zus. der Erztypen eines 1939 im südlichen Minussinskyer Revier entdeckten Vorkommens. Es handelt sich um einen carbonatführenden Gang von 25—30 m Mächtigkeit, der in mittelkambr. Schichten aufsetzt. In der Hauptsache kommt in zum Teil derben MM. ein Silber-Antimonid (Dyskrasit) vor, daneben treten Rotnickelkies u. Maucherit auf. Pyrit, Arsenkies, Gersdorffit u. Kupferkies sind noch vor dem Dyskrasit entstanden. Buntkupfer wird als sek.-zementativ aus Kupferkies gedeutet. Die Altersfolge der Gangarten: Ankerit I (Fe-reich); Ankerit II, Quarz, Albit, Chlorit, Calcit, Bräunernerit. Verwitterungsprozesse sind nur schwach ausgeprägt, sie führten zur Bldg. von Annabergit, Scherbenkobalt, bunten Carbonaten u. ähnlichem. Eine Tabelle der paragenet. Beziehungen sowie der spektrograph. gefundenen Spurenmetalle wird gegeben. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 2. 103—16.) 195.383

Ss. Ss. Smirnow, *Neu erschlossene Erzlagerstätten*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Neuaufschlüsse der letzten Jahre in aller Welt. Die Arbeit ist geordnet nach einzelnen Metallen u. umfaßt: Fe u. Ti, Pt, Au, Cu, Pb u. Zn, Ni u. Sn, Bi, Hg, Li, Be, V, W u. Ta. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 2. 123—36.) 195.384

P. de Wijkerslooth, *Die Chromitlagerstätten der Guleman-Konzession (Vilayet Elaziz, Türkei)*. Aus der osttürk. Chromerzprovinz wird eine neue interessante Chromiterzlagerstätte bei Elaziz, die bedeutende Reserven enthält, geolog.-tekton. u. mineralog. beschrieben. Das Erz ist außergewöhnlich grobkörnig u. rein, Krystalle von 2,5—3 cm Durchmesser sind nicht selten. Olivin findet sich als Einschluß neben Rutil im Chromit, Kaemmererit u. Uwarowit sind sek., metamorphe Minerale. Die Chromite sind weitgehend verschiefert u. myelinisiert. Die Bldg. der Chromerze verlangt eine ruhige Krystallisation in einem großen Herd von Peridotitmagma u. erfolgte Vor-Eozän bzw. Vor-Oberkreide. Tektonik der Tauriden wird mit der orogenen Struktur der Dimeriden verglichen. Karten, Profil, chem. Analysen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 215—24. 1947.) 231.384

W. A. Sawaritzki, *Über den Metamorphismus in den Pyritlagerstätten „3. Internationale“ (San Donato) im mittleren Ural*. Die Grube „3. Internationale“ ist eine große u. bedeutende Pyritlagerstätte. Vf. versucht in erster Linie die Zusammenhänge der Metamorphose (I) zu klären, die sich hier abgespielt hat. Die Pyrite kommen in zwei Zonen von Quarz-Schiefer-Schiefern innerhalb eines großen Gebietes etwas weniger gefalteter Gneise vor. Die Umwandlung von vorhandenem vulkan. Gestein in Grünstein wird der Dynamometamorphose zugeschrieben. Die bei höheren Temp. gebildeten metamorphen Minerale, u.a. Epidot, wurden bei niederen Temp. mechan. deformiert. Die Umkrystallisierung der Sulfide dauerte während der ganzen Phase der I an. Pyrite wurden bei höheren Temp. gebildet als Zinkblende, Kupferkies u. Buntkupfer. Vf. nimmt an, daß die Pyrite als solche schon vor der I vorgelegen haben u. ihr nicht nur die Deformation, sondern auch eine Rekrystallisation im erheblichen Umfange verdanken. Das Vork. von Nebengesteinseinschlüssen in den Erzen dürfte erst durch Vorgänge der I verursacht worden sein u. nichts mit ihrer ursprünglichen Bldg. zu tun haben. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 2. 91—102.) 195.384

K. G. Woinowski-Kruger und W. W. Pogorewitsch, *Versuche der Bestimmung des Ausmaßes der Kontraktion während der Diagenese einiger unterpermischer Schichten*. Vf. versucht auf Grund von Beobachtungen von Deformationen an Fossilien das Ausmaß der Kontraktion zu bestimmen, die während der Diagenese des frisch sedimentierten Materials stattgefunden hat. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 2. 142—44.) 195.385

Arno Schüller, *Petrogenetische Studien zum Granulitproblem an Gesteinen der Münchberger Masse*. In der Münchberger M. neu aufgefundenen Granulite u. Übergangsglieder werden mkr. u. petrochem. untersucht. Erstmals wird hier verfolgt, wie bei der Entstehung von Granuliten aus Gneisen bzw. Graniten, Grandioriten u. Trondhjemiten sowie den kontaktmetamorphen Sedimentiten die Mineralrkk., die Formänderungen der Minerale u. der Gefügebau der Gesteine verlaufen. Rkk. im festen Zustand unter Erhaltung des Grundgerüsts der Silicatgitter wird bei der Ausbildg. der granulit. Paragenese Bedeutung beigemessen. Chem. Analysen der Gesteine, opt. Bestimmungen, statist. stereograph. Diagramme der Gefügeregelung liefern die quantitative Unterlage

für die Diskussion der mineralfaciellen Verhältnisse, der Korngefüge u. der Struktur von Granuliten. — 35 Abb., 10 Gefügediagramme, 1 Karte sowie zahlreiche Tabellen. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 269—340. 1948.) 231.385

Dieter Hoenes, *Petrogenese im Grundgebirge des Südschwarzwaldes*. Grundlegende Arbeit über die Entstehung migmatit. Gneise u. anatekt., hybrider u. palingener Granite am Beispiel des Südschwarzwaldes. Aus langjähriger Untors. im Gelände u. mit Mikroskop werden im Anschluß an die Petrographenschulen von SCHEUMANN u. ERDMANNSDÖRFFER sowie SEDERHOLM, HOLMQUIST, NIGGLI, WEGMANN die Begriffe Anatexis, Metatexis, Metablosis, Diatexis, Palingenese, Polyanatexis, Gneis, Assimilation, Syntexis, Hybridisierung definiert u. an Beispielen u. Abb. dargestellt. Zahlreiche Gesteinstypen sind quantitativ mineralog. u. chem. beschrieben. Die stoffliche Entw. der Magmen wird mit tekton. Vorgängen [2 prävarist. Phasen (MEHNERT) u. mehreren varist. Phasen] verknüpft. Die stoffliche Verwandtschaft der Magmen u. der Nebengesteine, in die sie intrudierten, lassen vermuten, daß die heute an ihrem Bildungsort freigelegten anatekt. „Granite“ sowie die in höheres Niveau intrudierten echten Granite, „Syenite“ u. Vulkanite durch Verflüssigung von ursprünglich nicht magmat. Gesteinen entstanden sind. Von Magma erfüllte Räume schaffen die Möglichkeit für n. Krystallisationsdifferentiation. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 121—99. 1948.) 231.385

Je. G. Tschapowski und P. W. Tschitschagow, *Einige Angaben über die Lößbildung im mittleren Dnjeprgebiet*. Die Untors. der Löße u. lößartigen Gesteine im mittleren u. unteren Dnjeprgebiet ergab, daß sie in ihrer mineralog. Zus. wesentliche Unterschiede aufweisen. Bes. auffällig ist der hohe Feldspatgeh. der Löße am unteren Dnjepr. Während z. B. in der Gegend von Brjansk u. Poltawa Quarz mit 60—90% am Aufbau der Löße beteiligt ist, wurde durch Untors. von Lößproben aus dem Gebiet zwischen Saporoshyje u. Nikopol festgestellt, daß dort der Feldspatanteil wesentlich höher liegt u. in den feineren Fraktionen ( $< 0,1$  mm) sogar den Quarzanteil weit übertrifft. Erwähnenswert ist ferner das Ergebnis röntgenograph. Unterss. der Rohtonfraktion ( $< 2 \mu$ ) einiger Lößproben aus dem unteren Dnjeprgebiet. Im Bereich 2—0,2  $\mu$  ist Quarz noch vorhanden, während er unterhalb 0,2  $\mu$  nicht mehr festgestellt werden konnte. Den Hauptanteil der Rohtonfraktion bilden *Montmorillonit* u. *Sericit*. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 613—15. 1947. Allunions-Inst. für Hydrogeol. u. Ing.-Geol.) 371.385

A. N. Ssemichatow, *Über hydrogeologische Cyclen*. Nach Vf. läßt sich das Problem der Entstehung des Grundwassers nur vom histor. Standpunkt lösen, das heißt indem man das Schicksal der Wasserhorizonte im Laufe der Erdgeschichte verfolgt. Am schwierigsten sind die Erforschung der prim. Zus. des Grundwassers u. die Rekonstruktion des Verlaufes der unter dem Einfl. verschied. chem. Prozesse stattgefundenen Veränderungen. Wenn man den Wechsel der geolog. Ereignisse verfolgt, die in einer beliebigen Zeit mit der Bldg. wasserführender Sedimente beginnen, so kann man feststellen, daß sich diese Ereignisse wiederholen. Diese Erscheinung umfaßt das, was Vf. als „hydrogeolog. Cyclen“ bezeichnet. Als Beispiel wird die Geschichte des Wasserhorizontes in den Sanden u. Sandsteinen des unteren Kambriums in der weiteren Umgebung von Leningrad angeführt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 629—30. 1947.) 371.393

G. A. Maximowitsch, *Hydrochemische Facies der Grundwassertypen und ihre zonale Verbreitung*. Unter „hydrochem. Facies“ versteht Vf. den Teil eines Grundwasserbeckens oder Grundwasserstromes, dessen W. durch gleichartige hydrochem. Bedingungen charakterisiert ist. Letztere sind bestimmbar durch das Vorherrschen einiger gelöster Substanzen (Ionen, Koll.). Es werden daraufhin zahlreiche Faciestypen nach den drei häufigsten Komponenten aufgestellt, die zu Gruppen oder Formationen mit übereinstimmendem Hauptkomponenten vereinigt werden. Für die zonale Verbreitung des Grundwassers auf der Erde wird folgende Gliederung angegeben: 1. Zone der Tropen u. Subtropen mit vorherrschender  $\text{SiO}_2$ - u.  $\text{SiO}_2/\text{HCO}_3$ -Facies. 2., 3. Zonen der Wüstengürtel mit vorherrschender Cl-Facies. 4., 5. Zonen der Steppengürtel mit vorherrschender  $\text{SO}_4$ -, Na- u.  $\text{HCO}_3/\text{Na}$ -Facies. 6., 7. Gemäßigte Zonen mit vorherrschender  $\text{HCO}_3/\text{Ca}$ -Facies. 8., 9. Tundrenzonen mit überwiegender  $\text{SiO}_2$ - u.  $\text{HCO}_3/\text{SiO}_2$ -Facies. Weiterhin weist Vf. auf die mikrozonale, das heißt vom Relief abhängige chem. Zus. des Grundwassers hin. Unterss. in der Umgebung von Molotowsk zeigten, daß die  $\text{HCO}_3/\text{Ca}$ -Facies in der Nähe der Grundwasserscheide sich im abwärts fließenden Grundwasserstrom allmählich in die  $\text{SO}_4/\text{Ca}/\text{Cl}$ -Facies u. noch weiter unten in die  $\text{Cl}/\text{Ca}/\text{SO}_4$ -Facies umwandelt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 625—28. 21/5. 1947. Molotowsk, Staatl. Univ.) 371.393

T. P. Afanasjew, *Über die chemische Zusammensetzung und zonale Verbreitung des Grundwassers im mittleren Wolgagebiet*. Durch neues reichhaltiges Analysenmaterial werden die schon früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten in der chem. Zus. des Grundwassers bestätigt. Dies bezieht sich sowohl auf die mengenmäßigen Korrelationen der wichtigsten chem. Komponenten (Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>'</sup>, SO<sub>4</sub><sup>''</sup>, Cl<sup>'</sup>) als auch auf den Grad der Mineralisation. Ganz unabhängig vom geolog. Bau wächst die Mineralisation des Grundwassers mit zunehmender Tiefe. Dabei findet ein Wechsel der Wassertypen grundsätzlich in folgender Reihenfolge statt: HCO<sub>3</sub><sup>'</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>'</sup>/SO<sub>4</sub><sup>''</sup> → SO<sub>4</sub><sup>''</sup> → SO<sub>4</sub><sup>''</sup>/Cl<sup>'</sup> → Cl<sup>'</sup>. In tekton. gehobenen Krustenteilen kann der erste oder der erste u. zweite Wassertyp fehlen, an der weiteren Reihenfolge ändert sich jedoch nichts. Im einzelnen läßt die Auswertung von 338 Analysen die Grundzüge in der horizontalen u. vertikalen Verbreitung der Grundwassertypen im mittleren Wolgagebiet deutlich erkennen. Die Reihenfolge ändert sich von Zone zu Zone. Mit zunehmender Tiefe u. wachsender Mineralisierung tritt der Na<sup>+</sup>-Typ mehr u. mehr in den Vordergrund u. hat in der tiefsten Zone alle anderen Typen fast vollständig verdrängt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 621—24. 1947. Ssawarenski-Labor. für hydrogeolog. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 371.393

H. Strunz, Geologische Übersichtstafel für Mitteleuropa (u. a.). München: Erasinus-Verlag. 1947. (61 × 43 cm) 8°. DM 2.—.

G. W. Tyrrell, The principles of petrology. 9th ed. London: Methuen. 11 s.

## D. Organische Chemie.

### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Harry Wiener, *Der Einfluß interatomarer Kräfte auf die Eigenschaften von Paraffinen*. Von PLATT (vgl. C. 1948. II. 946) u. TAYLOR, PIGNOCOCCO u. ROSSINI (vgl. J. Res. nat. Bur. Standards 34. [1945.] 413) sind Formeln zur Berechnung der Mol.-Refrr., der Kpp., der Mol.-Voll. u. Bildungswärmen der Isomeren von Paraffinen mit 6 bzw. 7 Konstanten aufgestellt worden. Es wird gezeigt, daß mit einfacheren Voraussetzungen Formeln mit 2 Konstanten erhältlich sind, deren Abweichungen von den wahren Werten in der gleichen Größenordnung wie bei den komplizierteren Ausdrücken liegen, mit Ausnahme für die Bildungswärme, bei der die Abweichungen größer sind. Die hier an den Paraffinen C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> geprüften Formeln haben also den Vorteil größerer Einfachheit, durch Zufügung von 1 oder 2 Konstanten ließe sich die Genauigkeit noch weiter steigern. (J. chem. Physics 15. 766. Okt. 1947. Brooklyn, Brooklyn Coll.) 205.400

Jean Plouquin, *Über die Berechnung der elektrischen Eigenschaften und der chemischen Wirksamkeit gestörter aromatischer Moleküle*. In den arom. Moll. kann man zu jedem Substituenten, der keine neuen π-Elektronen eintreten läßt, einen Koeff. „d“ auftreten lassen, der die Summe der diesen Substituenten kennzeichnenden Eig. wiedergibt. Man kann auf diese Weise auch Einfl. wie die Orthowirk. wiedergeben. Durch das Verf. der Mol.-Bahnen u. eine Berechnung der Störungen werden die Elektronenanteile der verschied. Energiezustände bestimmt. Die Messung der durch Verss. ermittelten Dipolmomente erlaubt, den Zahlenwert für die Größe „d“ zu finden u. ferner die Richtpunkte für die Einführung neuer Substituenten in die fraglichen arom. Moll. zu erläutern. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 640—50. Mai/Juni 1948. Poitiers, Fac. des Sci., Labor. de chimie organique.) 397.400

P. Ramart-Lucas und M. Martynoff (unter Mitarbeit von M. Grumez und M. Chamein), *Über die Natur der Isomerie der Nitrosophenole nach ihren Absorptionsspektren*. I. Mitt. Vff. erwähnen zunächst die Verss., die dazu geführt haben, das Bestehen einer neuen Isomerie anzunehmen, die weder vorauszusehen war noch durch die bestehenden Formeln ausgedrückt werden kann (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. [1945.] 477); es folgen die Arbeiten, die bis jetzt ausgeführt wurden, um die Struktur der durch Nitrosierung der Phenole erhaltenen Verb. durch chem. oder physikal. Verf. aufzuklären. Diese Bemühungen haben nicht zum Ziele geführt. Vff. erläutern, weshalb sie diese Arbeiten unter Benutzung der Spektralanalyse wieder aufgenommen haben. Es wurde festgestellt, daß keine der bis jetzt über die Struktur dieser Verb. aufgestellten Theorien den beobachteten Erscheinungen gerecht wird u. daß die Mehrzahl der Theorien endgültig abgelehnt werden muß. Diese Verb. können nicht nur in den tautomeren Formen von Nitrosophenol u. Chinonoxin, sondern auch in einer 3., festen oder fl. β-Form vorkommen, die nicht durch die klass. Formeln dargestellt werden kann. Die Elektronenbahnen gewisser, in der wirksamen Gruppe anwesenden Atome ändern sich, wenn die

$\beta$ -Form in ihre Isomeren übergeht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 571—82. Mai/Juni 1948.) 397.400

A. N. Nessmejanow und A. Je. Borissow, *Über Erhaltung der stereochemischen Konfiguration bei elektrophilen und radikalischen Austauschreaktionen am Kohlenstoffatom eines Olefins*. Es wird eine Zusammenfassung der Rkkn. der Chlorvinylgruppe gegeben, die hauptsächlich von NESSMEJANOW, FREIDLIN, BORISSOW, KOTSCHETKOW u. a. untersucht worden sind. Vff. unterscheiden 2 Typen der Rkkn.: 1.  $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Hg} + \text{HgCl}_2 \rightarrow 2\text{ClCH}=\text{CHHgCl}$  u. a., die als elektrophile bezeichnet werden; die Chlorvinylgruppe wird zugleich mit einem Elektronenpaar (des C-Atoms) ausgetauscht. 2.  $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Hg} + \text{SnCl}_2 \rightarrow (\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SnCl}_2 + \text{Hg}$  u. a., dieser Reaktionsverlauf wird als Radikalaustausch bezeichnet, wobei die Chlorvinylgruppe zusammen mit einem ungeraden Elektron zum Austausch gelangt. In allen untersuchten Rkkn. blieb die geometr. Konfiguration der entstehenden Verb. unverändert dieselbe. Vff. nehmen an, daß diese Erhaltung der stereochem. Konfiguration bei allen elektrophilen u. radikalischen Austauschrkkn. am C-Atom mit Lücken-(Doppel-)Bindung erfolgt. Sie geben ein ausführliches Schema dieser Rkkn. für Hg-, Pb-, Sn-, Sb-, Ti-Verbb. des Chlorvinyls. Jedoch werden in der ausländ. Literatur Fälle stereochem. Umwandlung bei nucleophilen (elektrophilen) Austauschrkkn. angegeben, die weiter untersucht werden sollen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 67—72. 1/4. 1948.) 261.400

Edwin N. Lassette und Laurence B. Dean jr., *Der Ursprung der durch Potential-schwellen gehinderten Rotation bei Äthan und ähnlichen Substanzen*. Es wird angenommen, daß die Potential-schwellen bei der Drehung um die C-C-Achse auf elektrost. Wechselwrgk. der dabei beteiligten Quadrupolmomente zurückzuführen sind. Die Rechnung ergibt den gleichen Wert für die Höhe der Potential-schwelle, wie er experimentell ermittelt wurde (2,75 kcal), wenn für das Quadrupolmoment 2,03 bzw. 2,35 Atomeinheiten eingesetzt werden. (J. chem. Physics 16. 151—52. Febr. 1948. Columbus, O., Univ., Dep. of Chem.) 286.400

John J. Pitha und G. B. L. Smith, *Die Löslichkeit von Aminoguanidioniumbisulfat in Wasser und Schwefelsäurelösungen*. Bei der Red. von Nitroguanidin in schwefelsaurer Lsg. ist für die Best. der Ausbeute an Aminoguanidioniumbisulfat die Kenntnis der Löslichkeit dieses Salzes in W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschied. Konz. erwünscht. Die Ergebnisse der Messungen im Temp.-Bereich von 0—70° u. für Schwefelsäurekonz. von 0,7419n u. 1,4088n werden kurvenmäßig wiedergegeben. Die Kurven zeigen bei 50° einen Wendepunkt u. einen steilen Anstieg. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1977. Mai 1948. Brooklyn, N. Y.) 116.400

N. Tschirkow, *Oxydation der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase. Oxydation des Äthylens und die negative Wechselwirkung der Ketten*. Es wird die Oxydation des Äthylens mit der früher (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 45. [1944.] 261) beschriebenen Methodik untersucht. Bei stöchiometr. Verhältnis wächst der Druck hierbei um 12—13%, es kann daher ein Membranmanometer verwendet u. die Entw. des Oxydationsprozesses aus der Druckänderung mit der Zeit ermittelt werden. Es werden die Kurven bei T = 466° u. p = 312, 267, 227, 183 mm gegeben. Der Prozeß läßt sich durch SSEMENOWS Theorie der negativen Wechselwrgk. der Ketten erklären (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 43. [1944.] 360; 44. [1944.] 68). — Die reagierende Menge  $\eta$  kann von  $\eta = 0,03$ —0,98 aus den Meßergebnissen abgeleitet werden, für  $\eta = 0$ —0,03 ist die Kenntnis dreier

Konstanten erforderlich (f, c,  $v_0$ ), deren Prod. der Gleichung  $\eta \approx \frac{c v_0}{f} (\text{eff}-1)$  entnommen wird, die jedoch eine Vereinfachung der ursprünglichen Gleichung SSEMENOWS darstellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 915—18. 21/9. 1947. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

Francis E. Condon, *Vergleich der Halogenierungsgeschwindigkeiten der Methylbenzole*. Die Chlorierungsgeschwindigkeit von Toluol, bezogen auf Bzl., ist 345, wobei 42% p- u. 58% o-Chlortoluol entstehen. Falls jedes der Methylene in den mehrfach methylierten Benzolen den gleichen aktivierenden Einfl. wie dasjenige im Toluol ausübt, läßt sich eine relative Chlorierungsgeschwindigkeit für jede mögliche Stellung im Kern als Prod. von 2 oder mehr relativen Geschwindigkeitsbeiträgen berechnen, deren jeder einem Methyl u. seiner Stellung entspricht. Ein Vgl. der so theoret. bestimmten Geschwindigkeiten mit den experimentell von anderen Autoren gefundenen Chlorierungs- u. Bromierungsgeschwindigkeiten ergibt für p-Xylol u. Mesitylen gute Übereinstimmung, für o- u. m-Xylol sowie Pentamethylbenzol die richtige Größenordnung, so daß auch die



für *Pseudocumol*, *Hemimellitol*, *Duro*l u. *Prehnit*ol errechneten Werte wahrscheinlich sind. Das so errechnete Prod. der relativen Geschwindigkeiten ist mathemat. der Summierung der Aktivierungswärmen verwandt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1963—64. Mai 1948. Bartlesville, Orla.) 116.400

F. J. Stubbs, C. D. Williams und C. N. Hinshelwood, *Die Kinetik der aromatischen Sulfonierungsreaktionen. Sulfonierung mit Schwefelsäure in Nitrobenzollösung*. Der zeitliche Verlauf der Rk. zwischen Nitrobenzol u.  $H_2SO_4$  wird durch Best. des gebildeten W. mit Hilfe einer genauer beschriebenen Titration des Trübungspunktes mit ca. 95%ig.  $H_2SO_4$  verfolgt. Diese Rk. ist zwar bequem meßbar, verläuft aber so langsam, daß Nitrobenzol als Lösungsm. für andere arom. Verb. dienen kann. Die erhaltenen Versuchsergebnisse lassen sich mit folgender Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit  $V$  gut wiedergeben:  $V = \frac{k_1[Ar][A]}{(x+x_0)^{1+\alpha}} - \frac{k_2x[A]}{1+\beta x}$ . Hierin bedeutet  $[A]$  die Konz. der  $H_2SO_4$ ,  $[Ar]$  die Konz. der arom. Verb.,  $x$  das bei der Rk. gebildete W.,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $x_0$  u.  $\beta$  sind Konstanten. Es wird ferner der Einfl. von dem Syst. zu Beginn hinzugefügtem W. untersucht. Die Gleichung erfährt eine versuchsweise Deutung auf Grund eines Reaktionsmechanismus unter Annahme einer Ionenrk., wobei  $SO_3OH^+$  die Sulfonierung bewirkt u. die rückläufige Rk. der Hydrolyse durch  $C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot H^+$  bedingt ist. Für die untersuchten arom. Verb. werden folgende Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ( $k \cdot 10^6$  bei  $40^\circ$ , erste Zahl) gemessen u. entsprechende Aktivierungswärmen aus ihrer Temp.-Abhängigkeit errechnet (zweite Zahl): *Naphthalin* (141,3; 6100), *m-Xylol* (116,7; 6400), *Toluol* (78,7; 6790),  $\alpha$ -*Nitronaphthalin* (26,1; 8430), *p-Chlortoluol* (17,1; 7440), *Benzol* (15,5; 7500), *Chlorbenzol* (10,6; 8940), *Brombenzol* (9,5; 8850), *m-Dichlorbenzol* (6,7; 9460), *p-Nitrotoluol* (3,3; 9770), *p-Dichlorbenzol* (0,98; 9570), *p-Dibrombenzol* (1,01; 9670), *1,2,4-Trichlorbenzol* (0,73; 9940), *Nitrobenzol* (0,24; 11 060). Die Beziehung zwischen Aktivierungsenergie  $E$  u.  $\log k$ , ist so, wie man sie erwarten sollte, wenn die Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit von einer Verb. zur anderen fast ausschließlich durch Änderungen im Wert von  $E$  bestimmt werden. Hierbei bilden die Halogenverb. keine Ausnahme. Auch die Beziehungen zwischen Änderungen von  $E$  u. den Dipolmomenten werden erörtert; hierbei liegen ebenfalls die Halogenverb. auf der gleichen Linie mit den übrigen. Zwischen  $\log k_1$  u.  $\log(k_1/k_2)$  — der Geschwindigkeitskonstante u. der Gleichgewichtskonstante — besteht in erster Annäherung eine lineare Beziehung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1065—78. Juli. Oxford, Univ.) 116.400

W. E. Bachmann und C. E. Brockway, *Die Dissoziationsgeschwindigkeiten von 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-aryläthanen, die Tetra-yl-, Naphthyl-, Fluorenyl- und Tetrahydrophenanthrylgruppen enthalten*. In Fortsetzung der Unters. von BACHMANN u. OSBORN (vgl. C. 1940, I. 3770) wurden die Konstante  $k$  der Dissoziationsgeschwindigkeit u. die Halblebensdauer  $t_{1/2}$  von 1.1.1.2-Tetraphenyläthan bestimmt, das in 2-Stellung durch einen der folgenden 6 Reste substituiert ist: 5.6.7.8-Tetrahydro-1- u. -2-naphthyl, 1.2.3.4-Tetrahydro-9-phenanthryl, 4-Methyl-1-naphthyl sowie 4- u. 1-Fluorenyl. Die Messungen erfolgten, wie früher bereits beschrieben, durch Rk. mit J bei  $80^\circ$  unter Verwendung von Methanol statt A. in der o-Dichlorbenzol-J-Pyridin-Mischung.

Versuche: 1-Benzoyl-5.6.7.8-tetrahydronaphthalin,  $C_{17}H_{18}O$ , durch 2 std. Kochen von Benzonnitril mit der GRIGNARD-Verb. aus 1-Jodteträthyl u. Mg in Ae. nebst Zers. des Reaktionsprod. mit  $NH_4Cl$ , viscose Fl.,  $Kp_{0.1}$  135—140°. — 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(5'.6'.7'.8'-tetrahydro-1'-naphthyl)-äthan,  $C_{36}H_{32}$ , durch Red. des vorigen mit Al-Isopropylat, Rk. des Carbinols mit Acetyl bromid u. Umsetzung des Bromids mit Na-Triphenylmethan, Krystalle aus PAc., F. 193—195° ( $k = 0,0728$ ,  $t_{1/2} = 9,5$  Min.). — 2-Benzoyl-5.6.7.8-tetrahydronaphthalin,  $C_{17}H_{18}O$ , aus Tetralin u. Benzoylchlorid in Ggw. von  $AlCl_3$ , oder aus 5.6.7.8-Tetrahydro-2-naphthoesäure (F. 155—156°) über das Amid (F. 137—138°) u. Nitril ( $Kp_{15}$  156—157°) u. Rk. des letzteren mit Phenyl-MgBr, Prismen, F. 40—41°. — Phenyl-(5.6.7.8-tetrahydro-2-naphthyl)-carbinol,  $C_{17}H_{18}O$ , durch Red. des vorigen, Nadeln aus PAc., F. 65,5—67°, orangefarbene Färbung mit konz.  $H_2SO_4$ . — 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(5'.6'.7'.8'-tetrahydro-2'-naphthyl)-äthan,  $C_{36}H_{32}$ , durch Behandlung des vorigen mit HCl-Gas u. Umsetzung des Chlorids mit Na-Triphenylmethan, F. 184—186° ( $k = 0,0190$ ,  $t_{1/2} = 36$  Min.). — Phenyl-(1.2.3.4-tetrahydro-9-phenanthryl)-carbinol,  $C_{21}H_{20}O$ , durch Red. von 9-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit Al-Isopropylat, oder aus 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-9-aldehyd u. Phenyl-MgBr, F. 84,5 bis 85°, Purpurfärbung mit konz.  $H_2SO_4$ . — 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(1'.2'.3'.4'-tetrahydro-9'-phenanthryl)-äthan,  $C_{36}H_{34}$ , durch Behandlung des vorigen mit Acetyl bromid u. Umsetzung des Bromids mit Triphenylchloromethan in Ggw. von Hg u. Bzl., Plättchen aus PAc. + etwas Ae., F. 170—179° ( $k = 0,0681$ ,  $t_{1/2} = 10,1$  Min.). — Phenyl-(4-methyl-1-

*naphthyl*-carbinol, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O, durch Red. von 4-Methyl-1-benzoylnaphthalin, F. 111 bis 112°, Purpurfärbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(4'-methyl-1'-naphthyl)-äthan, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>, durch Behandlung des vorigen mit HCl-Gas u. Umsetzung des Chlorids mit Triphenylchlormethan in Ggw. von Hg u. Bzl., Prismen aus Pae., F. 180 bis 183° (k = 0,0598, t<sub>112</sub> = 11,6 Min.). — Fluoren-4-carbonamid, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON, aus Fluoren-4-carbonsäure über das Säurechlorid, F. 215–216°. — 4-Cyanfluoren, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N, durch Erhitzen des vorigen mit POCl<sub>3</sub>, Plättchen aus A., F. 77–78°. — 4-Benzoylfluoren, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O, aus dem vorigen oder dem Säurechlorid u. Phenyl-MgBr, F. 82–83°. — Phenyl-4-fluorenylcarbinol, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O, durch Red. des vorigen mit Al-Isopropylat, F. 104–105°. — 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(4'-fluorenyl)-äthan, C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>, aus dem Bromid des vorigen u. Triphenylchlormethan in Ggw. von Hg u. Bzl., F. 171–174° (k = 0,0432, t<sub>112</sub> = 16 Min.). — 1-Cyanfluoren, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N, analog dem 4-Cyanfluoren, Nadeln aus A., F. 94 bis 94,5°. — 1-Benzoylfluoren, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O, aus dem vorigen u. Phenyl-MgBr, Plättchen, F. 89–90°. — Phenyl-1-fluorenylcarbinol, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O, durch Red. des vorigen, F. 98–99°, Grünfärbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(1'-fluorenyl)-äthan, C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>, aus dem Bromid des vorigen u. Triphenylchlormethan in Ggw. von Hg u. Bzl., Pulver, F. 191–195° (k = 0,0161, t<sub>112</sub> = 43 Min.). (J. org. Chemistry 13. 384–89. Mai 1948. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) 132.400

Guy Bardinot und Maurice Métayer, Über die Dissoziationskonstante einiger kernhydrierter und aromatischer Säuren und Amine. Durch Messung der Leitfähigkeit wurde der Einfl. der Hydrierung des Benzolrings auf die Beweglichkeit der dissoziationsfähigen Gruppen in Monocarbonsäuren u. aromat. Aminen untersucht. In Anbetracht der geringen Löslichkeit der geprüften Verb. in W. benutzten Vff. als Lösungsm. ein Gemisch von W. u. Aceton (10%). Die untersuchten Säuren u. Amine, sowie deren Dissoziationskonstanten (k · 10<sup>5</sup> in W.-Aceton bei 25°) sind in 2 Tabellen verzeichnet. Das Ergebnis war folgendes: 1. der Verlauf der Veränderung von k in dem benutzten Lösungsm. ist derselbe wie für W., 2. die dem beweglichen H-Atom benachbarte Doppelbindung erhöht den Wert von k, 3. die Hydrierung der Doppelbindung sowie des Benzolkerns hat eine erhebliche Verminderung des k-Wertes zur Folge, 4. der Einfl. der OH-Gruppe erscheint weniger unregelmäßig. Für die Messung der Leitfähigkeit der Amine wurden mit gutem Erfolg reine, blanke Platinelektroden verwendet. Als Lösungsm. diente wieder das W.-Aceton-Gemisch. Bei den Aminen bewirkte die Kernhydrierung, im Gegensatz zu den untersuchten Säuren, eine erhebliche Erhöhung des k-Wertes. — Darst. der untersuchten Verb.: Cyclohexylpropionsäure, durch Hydrierung von Zimtsäure mittels RANEY-Ni; β-(4-Oxycyclohexyl)-propionsäure, nach derselben Meth. ausgehend von p-Oxymzimsäure. — α-Phenyläthylamin, durch Einw. von Formamid auf Acetophenon, Isolierung des Formylderiv. u. Hydrolyse desselben. — Bei der Hydrierung wurde α-Cyclohexyläthylamin erhalten. — β-Phenyläthylamin, durch Hydrierung von Benzylcyanid in fast quantitativer Ausbeute. — Hexahydroordenin, durch Hydrierung von Hordenin mittels RANEY-Ni. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 490–92. 9/2. 1948.) 170.400

J. K. Dixon, N. T. Woodberry und G. W. Costa, Die Dissoziationskonstanten von Melamin und von einigen seiner Verbindungen. Vff. ermittelten die Dissoziationskonstanten von Melamin, von verschied. daraus durch Einw. von Formaldehyd hervorgehenden Methylolverb. (–NH<sub>2</sub> → –NHCH<sub>2</sub>OH) sowie von methylierten Methylolverb. (–NH·CH<sub>2</sub>OH → –NH·CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>). Die Messungen erfolgten mittels elektrometr. Titration u. mit Hilfe von UV-Absorptionsspektren. Die bas. Dissoziationskonstanten zeigten eine Abnahme von 1,1 · 10<sup>-9</sup> für Melamin zu 1 · 10<sup>-13</sup> für Hexamethylhexamethylolmelamin. (J. Amer. chem. Soc. 69. 599–603. März 1947. Stamford, American Cyanamid Co.) 178.400

Léon Velluz und Maurice Pesetz, Neuer Fluoreszenzindicator. Als Indicatoren für die Best. schwacher organ. Säuren eignen sich: 2-Methyl-5-carboxy-7-aminochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, dessen Herst. bereits früher beschrieben worden ist (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. [1948.] 678), sowie 2-Methyl-5-carboxy-7-acetylaminochinolin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Zu seiner Darst. erhitzt man eine Aufschlammung von 1 g Methylcarboxyaminochinolin 1 Stde. am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen fügt man 50 ccm W. zu u. neutralisiert mit Soda. Der Nd. wird in Ggw. von Tierkohle aus 250 ccm kochendem W. umkrystallisiert. Die Verb. (F. 315°) ist farblos, mit grüngelben Spiegelungen u. bietet in Woodschem Licht eine blaue Fluorescenz. Saure Lsgg. fluorescieren strahlend blauviolett, wogegen alkal. Lsgg. prakt. keine Fluorescenz aufweisen. Die Fluorescenzgrenze in saurer Lsg. liegt bei 10<sup>-6</sup> in Woodschem Licht. Für die Acidimetrie genügen 0,1 ccm einer Lsg. von 0,1 auf 1000 A. von 50%. Zur Unters. gefärbter Lsgg. arbeitet man zweckmäßig mit 1 ccm einer Lsg. von 0,5 auf 1000 A. (Bull. Soc. chim France,

Mém. [5] 15. 682—83. Mai/Juni 1948. Paris, Services scientifiques Roussel-Nelaf.) 397.400

Richard E. Honig, *Ionisierungspotentiale einiger Kohlenwasserstoffserien*. Durch Elektronenstoß in einem gewöhnlichen 180°-Massenspektrometer werden nach einer neuen Meth. Ionisierungsenergien genauer bestimmt. Bei dieser Meth. werden die Stoßelektronen bestimmter Energie nicht ausgefiltert, sondern ihrer Energiebreite wird durch einen analyt. Ausdruck Rechnung getragen, wobei die Ionisierungskurve von Ar als Vgl. dient. Es wird gezeigt, daß eine scheinbare Ionisierungsenergie graph. bestimmt werden kann, wenn man eine halblogarithm. Skala benutzt, über der Elektronenstrom u. Anregungsspannung aufgetragen werden u. in dem krit. Punkt, in dem die Stoßanregung einsetzt, eine Tangente an die charakterist. Kurve gezogen wird. Für die untersuchten einatomigen Gase stimmen die durch Elektronenstoß bestimmten Werte mit den spektroskop. innerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit überein. Für einige mehratomige Moll. erstreckt sich der Unterschied der beiden entsprechenden Werte von 0,02—0,2 V, was von der Kompliziertheit der Moll. abhängt. Paraffine, 1- u. 2-Olefine zeigen eine charakterist. Verringerung der Ionisierungspotentiale mit wachsender Kettenlänge. Gemessen wurden die Ionisierungspotentiale von Acetylen, Bzl., den n-Paraffinen bis n-Décan, den 1-Olefinen bis 1-Décylen, cis- u. trans-2-Buten, trans-2- u. 3-Hexen, 2-Octen, 2-Methylpropen, 3-Methyl-2- u. 2-Äthyl-1-buten. (J. chem. Physics 16. 105 bis 112. Febr. 1948. Paulsboro, N. J.) 126.400

M. I. Batujew, *Schwingungsfrequenz der Hydroxylgruppe der Fettsäuren in der Gasphase in Spektren der Kombinationsstreuung des Lichtes*. Es wird mitgeteilt, daß Ameisensäure (bei 120°), Essig- u. Isovaleriansäure (200°) in Dampfform mit dem anregenden Triplett 27 388, 27 353, 27 293 cm<sup>-1</sup> auf Hydroxylionenfrequenz untersucht wurden u. ein scharfes Triplett der Kombinationsfrequenzen der Hydroxylgruppe monomerer Moll. bei 3570 cm<sup>-1</sup> aufwiesen (3563, 3578, 3572 für die genannte Reihenfolge der Säuren), die zugleich die niedrigste Frequenz für O-H darstellt (Hydroxyllion ~4200, CH<sub>3</sub>OH 3670, W. 3650, Phenol 3603): je homöopolarer die Bindung O-H ist, um so höher die Kombinationsfrequenz, die wiederum um so niedriger ist, je elektrovalenter die Bindung O-H, somit die Energie der Bindung ist. Damit ist die Frequenz für O-H in Kombinationspektren der Fettsäuren doch gefunden worden u. die Erklärungen für ihre Abwesenheit hinfällig, desgl. die Theorie der vollen Protonenresonanz innerhalb einer Molekel. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 913—16. 11/2. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

M. I. Batujew, *Auftreten der dimeren Ringassoziation der Fettsäuren in den Spektren der Kombinationsstreuung des Lichtes durch die Hydroxylgruppe*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. C.1948. I. 26) werden die Kombinationspektren einiger Fettsäuren genauer untersucht. Das anregende Triplett Hg 27 388, 27 353, 27 293 cm<sup>-1</sup>, sowie Hg 4358 Å u. a. erzeugen die auftretenden Frequenzen der C-H- u. O-H-Gruppen, deren Unterscheidung im einzelnen durch Zusammenstellen der Spektren der fl. u. dampfförmigen Ameisensäure sowie ihrer Legg. in CCl<sub>4</sub> u. W. gelang. Es erweist sich, daß die Frequenz der monomeren OH bei dimeren Moll. eine Verschiebung erleidet, am stärksten bei Ameisensäure, weniger bei Essig- u. Isovaleriansäure (entsprechend der fallenden Dissoziationskonstanten), jedoch erfolgt keine Verbreiterung zu einer Bande, welche erst bei polymeren Moll. auftritt.

Form des Komplexes	Charakteristik der Frequenz	Ameisensäure	Essigsäure	Isovaleriansäure
Monomer	Linie	3563	3578	3572
ringdimer	diffuse Dublette	2942, 2956	2990, 3028	3120, 3185
polymer	breite Bande	2700—3500	2700—3500	fehlt

(Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1117 bis 1120. 21/2. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.400

Ellis R. Lippincott, R. C. Lord jr. und R. S. McDonald, *Das Ultrarot- und Raman-spektrum von schwerem Cyclooctatetraen*. Es werden Ultrarot- u. RAMAN-Spektren von leichtem u. schwerem Cyclooctatetraen, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> u. C<sub>8</sub>D<sub>8</sub>, mitgeteilt, das letztere durch Polymerisation von schwerem Acetylen dargestellt. Bes. hervorgehoben werden folgende Ergebnisse: Die Zahl der RAMAN-Linien u. Ultrarotbanden, die als Grundschwingungen betrachtet werden können, ist klein, ebenso wie die Zahl der polarisierten RAMAN-Linien; weiterhin werden für beide Substanzen Koinzidenzen von starken Ultrarot-

banden mit starken RAMAN-Linien beobachtet; umgekehrt treten in jedem Spektr. Linien auf, die im anderen nicht beobachtet werden können, vor allem werden die polarisierten RAMAN-Linien im Ultrarot nicht vermessen. Damit in Übereinstimmung ist nur das Mol.-Modell der Symmetrie D<sub>2</sub> für dessen Vorliegen weitere Gründe angeführt werden. (J. chem. Physics 16. 548—49. Mai 1948. Cambridge 39, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem. and Spectroscopy.) 238.400

ROY E. HUNT und W. ALBERT NOYES jr., *Photochemische Studien*. XXXIX. Mitt. Eine weitere Untersuchung der Fluoreszenz von Aceton. (XXXVIII. vgl. DAVIS u. NOYES, C. 1948. I. 801.) Nach Besprechung der bisherigen Arbeiten wird die experimentelle Anordnung beschrieben. Das Auslösen der blauen Fluoreszenz (I) u. der grünen Fluoreszenz (II) von Aceton in Abhängigkeit von der eingestrahelten Lichtintensität, vom Druck, von O<sub>2</sub>-Zumischungen u. von der Temp. wurde untersucht. Wenn Filter zur Intensitätsänderung verwendet werden, ist eine Änderung mit der Intensität nur wirksam, wenn die angeregten Moll. oder Radikale eine große Lebensdauer haben. Dies ist für II wahrscheinlich, aber nicht für I. Es wurde keine Änderung der Auslöschung mit der Lichtintensität beobachtet. I nimmt mit wachsendem Druck ab u. nähert sich einem konstanten Wert. II nimmt mit wachsendem Druck zu u. nähert sich ebenfalls einem konstanten Wert. Die Intensität der I wird bei einem Acetondruck von 200 mm durch O<sub>2</sub> von einem Druck von 0,4 mm auf etwa den 10. Teil vermindert. Die Intensität der I nimmt mit zunehmender Temp. ab u. erreicht bei 200° nur noch 20% des Wertes bei Zimmertemperatur. II nimmt noch schneller ab u. ist bei 135° prakt. Null. Es werden dann einige Erklärungen der verschied. Phänomene diskutiert u. einige Annahmen hinsichtlich des Mechanismus gemacht. Es sollen 2 Zustände des Acetons existieren, einer mit einer kürzeren Lebensdauer als der andere. Das Biacetyl kann durch 2 Prozesse angeregt werden: entweder durch Stoß 2. Art oder durch Radikalrekombination, wobei das Biacetyl als 3. Körper gebraucht wird. In jedem Falle muß das akt. Biacetylmol. eine größere Zerfallswahrscheinlichkeit bei höheren Temp. haben als bei niedrigeren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 467—76. Febr. 1948. Rochester, N. Y.) 286.400

Bernard Pullman, *Einfluß der Substituenten auf die Elektronenstruktur der organischen Moleküle*. Es wird eine halbquantitative Anordnung entwickelt, die im Rahmen des Verf. der Mol.-Diagramme gestattet, die Wrkg. der Substituenten auf die Elektronenstruktur der organ. Moll. zu zeigen. Die für die Wrkg. der Substituenten auf monocycl. Moll. maßgebenden Parameter werden benützt, um die Wrkg. der gleichen Gruppen auf polycycl. Moll. zu übertragen. Dieses Verf. führt zur Aufstellung von Regeln, die die Hauptmerkmale für die Bindung von Substituenten an mehrkernige Moll. festlegen. Die Grundregel sagt, daß die Festigkeit der Bindung eines Substituenten mit einem Mol. um so größer ist, je höher die Zahl der freien Valenzen des Kohlenstoffatoms ist, an das der Substituent sich anlagert. Auf arom. Moll. angewandt, gestattet diese Regel, in einem homogenen Syst. eine große Zahl von Tatsachen zu erläutern. Dazu gehören: die Höhe des Fehl Betrags oder des Überschusses an freien Ladungen des Substituenten; der Festigkeitsgrad der Doppelbindung, die den Substituenten an das Mol. knüpft; die Struktur der freien Radikale; die Oscillationsenergie der substituierten Moll.; die Dipolarität der substituierten Abkömmlinge ungesätt. Verb.; die Stärke der arom. Säuren u. Basen; die Enol-Keton-Tautomerie; die bathochrome Wrkg. der Substituenten usw. Im Anhang werden die allg. Gesetze der Polarisierbarkeit der organ. Moll. bei Annäherung eines Substituenten angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 533—50. Mai/Juni 1948. Paris, Inst. du Radium.) 397.400

Bernard Pullman und Gaston Berthier, *Elektronenstruktur des Cyclopentadiens, des Indens und des Fluorens*. Die Unters. der Struktur des Cyclopentadiens, des Indens u. des Fluorens mit Hilfe des Verf. der Elektronenbahnen in den Mol.-Diagrammen zeigt, daß die übermäßige Bindungsfähigkeit der Methylengruppe sich in dieser Körpergruppe in dem Maße vermindert, wie sich die Mol.-Oberfläche vergrößert. Diese Erscheinung steht in Einklang mit den allg. Merkmalen, die sich zeigen, wenn sich die die Elektronenstruktur kennzeichnenden Größenverhältnisse in organ. Moll. mit einem Fünfering bilden. Die aufgestellten Diagramme geben Rechenschaft über die Verminderung der chem. Wirksamkeit, wenn man die mit dem Übergang vom Cyclopentadien über das Inden zum Fluoren einhergehende Verminderung der Säurestärke in Betracht zieht. Die im Verhältnis mit der Mol.-Größe ansteigende Erregerenergie gibt eine Erklärung für die entsprechende hypochrome Wirkung. Die Erhöhung gewisser Werte für die Bindungen u. die freien Valenzen erklären die Neigung zur Polymerisation bei gewöhnlicher Temp. u. die Fähigkeit zu Dielsynthesen nach DIELS u. ALDER. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 551—54. Mai/Juni 1948. Paris, Inst. du Radium.) 397.400

G. E. Crouch jr., *Dielektrische Messungen an Flüssigkeiten bei Mikrowellenfrequenzen*. Eine Meth. zur Messung der DE. u. des Verlustwinkels von verlustbehafteten Fl. wird beschrieben: Die Fl. befindet sich dabei in einem kreiszylindr. geradlinigen Hohlleiter zwischen 2 Scheiben aus einem festen, verlustfreien Dielektrikum, von denen die eine meßbar verschoben werden kann, also Änderung der Länge der Flüssigkeitssäule.  $\epsilon'$ -Messung durch Abstimmen der Flüssigkeitssäule auf stehende Wellen, Verlustbest. aus dem Verhältnis der Resonanzspannungen. An handelsüblichen Substanzen wurden bei  $\lambda = 3$  cm u.  $25^\circ$  gemessen (1. Zahl  $\epsilon'$ , 2. Zahl tg  $\delta$ ): Chlorbenzol 4,83, 0,34; *n*-Butylbromid 5,55, 0,36; *n*-Butylalkohol 3,04, 0,21; Brombenzol 4,90, 0,44; Äthylbromid 3,32, 0,14. (J. chem. Physics 16. 364—71. April 1948. Princeton, N. J., Univ., Plastics Labor.) 292.400

H. C. Bolton, *Die Abhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstante von der Frequenz*. Vgl. der theoret. Frequenzabhängigkeit der komplexen DE.  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  nach der Theorie von DEBYE u. ONSAGER (C. 1937, I. 25) für W. (I), A. (II) u. tert. Butylalkohol (III). Bei allen drei Stoffen fallen die Kurven im Gebiet großer Werte für  $\mu = \epsilon'/\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 = \text{opt. DE.}$ ,  $\epsilon' = \text{Realteil der komplexen DE.}$ ) nach beiden Theorien zusammen. Im Bereich kleiner  $\mu$ -Werte liegen die Kurven nach ONSAGER stets oberhalb der nach DEBYE, u. zwar am stärksten bei III, am geringsten bei I. Da nach COLE u. COLE (C. 1941, II. 1827) die experimentell erhaltenen Punkte bei den betrachteten Stoffen auf der DEBYE-Kurve oder gar unterhalb derselben liegen, scheint die Theorie nach DEBYE bes. bei Stoffen mit kleiner DE. (III) die Verhältnisse genauer wiederzugeben als die ONSAGERSche Theorie. Anschließend werden vergleichsweise noch Berechnungen der Relaxationszeit  $\tau$  nach beiden Theorien durchgeführt u. daraus das Mol.-Vol. V berechnet. Infolge der hierbei gemachten Voraussetzungen, die nur mehr oder weniger erfüllt werden (Kugelgestalt u. Verwendung der einfachen Viskosität für die innere Reibung), ist die Übereinstimmung der V-Werte aus  $\tau$  beider Theorien mit dem aus  $b$  der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung errechneten nur gering u. sehr streuend. Bei I stimmt der VAN DER WAALSsche V-Wert besser mit dem V-Wert nach ONSAGER, bei II jedoch besser mit dem nach DEBYE errechneten überein. (J. chem. Physics 16. 486—89. Mai 1948. Nottingham, England, Univ. Coll.) 300.400

William C. Schneider, *Die Dipolmomente der Diazine*. Es wurden die Dipolmomente gemessen von Pyrimidin =  $2,42 \cdot 10^{-18}$  elektrostat. Einheiten; Pyridazin = 3,94; Pyrazin = 0,66; 4-Oxypyrimidin = 2,70; 2,5-Dichlorpyrimidin = 2,27; 2-Methoxy-5-chlorpyrimidin = 0,0; u. 2-Mercapto-5-chlorpyrimidin = 0,0. Lösungsm. war Dioxan, Wellenlänge nicht angegeben; Meßtemp.  $35^\circ$ . In der Diskussion wird aus der Größe dieser Momente geschlossen, daß die Diazinringe ebene reguläre Sechsecke sind. Die Dipollosigkeit der beiden letzten Verbb. wird damit erklärt, daß sich der Valenzwinkel zwischen Ring u. Methoxy- bzw. Mercaptogruppe in Verb. mit einem Resonanzeffekt bis auf  $180^\circ$  spreizen soll. (J. Amer. chem. Soc. 70. 627—30. Febr. 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Stamford Res. Labor.) 345.400

Jean M. Stokes, *Isopiestic Messungen an den primären Natrium- und Kaliumsalzen der Malon-, Bernstein- und Adipinsäure bei  $25^\circ$* . Die auf Grund von isopiestic Messungen des osmot. Druckes gezeichneten Kurven für die Aktivitätskoeff. der sauren Na- u. K-Salze der Malon-, Bernstein- u. Adipinsäure zeigen nicht die bei den Salzen der einbas. Fettsäuren beobachtete Umkehr in der Reihenfolge der Kationen, wie man sie bei den Halogeniden u. vielen anderen Salzen antrifft, ihre Reihenfolge ist vielmehr die gleiche. Die Aktivitätskoeff. besitzen sehr niedrige Werte u. zeigen hierin große Ähnlichkeit mit den Nitraten u. prim. Phosphaten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1944—46. Mai 1948. Nedlands, West Australia.) 116.400

Bertram Keilin, *Adsorption an der Quecksilbertropfelektrode*. Polarogramme von Lsgg. mit verschied. Konz. von gereinigtem Pferdealbumin sowie einem Geh. von  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol *p*-Oxyphenylazophenylarsonsäure, 0,15 Mol NaCl u. 0,02 Mol Veronal lassen erkennen, daß der Diffusionsstrom auf etwa 90% seines wahren Wertes bei einer Proteinkonz. von  $1 \cdot 10^{-6}$  Mol u. auf einen Grenzwert von ca. 25% bei  $1 \cdot 10^{-8}$  Mol herabgesetzt wird. Die Erreichung eines asymptot. Diffusionsstromwertes wird mit einer monomol. Adsorption von Protein an den Hg-Tröpfchen erklärt. Auch daß bei gegebener Proteinkonz. der Diffusionsstrom unabhängig von der Konz. an Farbstoff auf einen konstanten Bruchteil herabgesetzt wird, konnte experimentell bestätigt werden. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Theorie der Maximumdämpfer soll noch weiter geprüft werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1984. Mai 1948. Pasadena, Inst. of Technol.) 116.400

W. A. Felsing, C. A. Hunting und S. D. Fell, *Der Schmelzpunkt von Senfgas*. In guter Übereinstimmung mit den Angaben von DU VIGNEAU u. STEVENS haben Vf. bei früheren Präzisionsmessungen des F. von  $\beta$ - $\beta$ -Dichlordiäthylsulfid einen Wert von

14,44 bzw. 14,45° gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1966. Mai 1948. Austin, Tex., Univ.) 116.400

W. F. Giauque und W. M. Jones, *Phosgen. Entropie. Spezifische Wärme. Dampfdruck. Schmelz- und Verdampfungswärme. Bemerkungen über die Struktur des festen Schwefeldioxyds*. Das Phosgen wurde durch Dest. sorgfältig gereinigt, aus dem Schmelzverh. wird auf eine Verunreinigung von 7 Mol in 100 000 Mol geschlossen. Die calorimetr. Best. der spezif. Wärme wird im Temp.-Bereich von 15—280° K durchgeführt, bei 280° K wird  $C_p$  zu 24,09 cal/Mol für die fl. Phase bestimmt. Die Schmelzwärme beträgt beim F. 145,34° K  $1371 \pm 2$  cal/Mol, die Verdampfungswärme beim Kp. 280,66° K  $5832 \pm 6$  cal/Mol. Im Bereich von 215—281° K wird der Dampfdruck wiedergegeben durch  $\log p$  (cm) =  $-1690,3/T + 9,68020 - 0,0078981 T + 5,5847 \cdot 10^{-6} T^2$ . Die Entropie des gasförmigen  $\text{COCl}_2$  wird beim Kp. aus den therm. Daten um 1,63 cal/Grad niedriger berechnet als aus den Mol.-Daten. Dies wird darauf zurückgeführt, daß nicht vollständige Orientierung im Krystallgitter erfolgt, ein Unordnungszustand wird eingefroren. Auch beim  $\text{SO}_2$  tritt dieser Fall ein, eine bei beiden Verbb. auftretende abnorme Ausdehnung unterhalb des F. ist eine weitere Stütze dieser Vorstellung. Der zuverlässigste Wert der Entropie des  $\text{COCl}_2$  für thermodynam. Rechnungen wird zu 69,13 cal/Grad·Mol bei 298,1° K angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 120—24. Jan. 1948. Berkeley, Calif., Univ.) 205.400

Charles L. Bickel und Alfred T. Peaslee jr., *Die Schmelzpunktkurven optischer Isomere*. Die Schmelzpunktkurve für *d*- u. *l*- $\beta$ -Benzoylhydratopropäuremethylester bietet ein Beispiel für den häufigsten beobachteten Fall, bei dem die Kurven 2 Minima u. ein für die Bildg. des Racemates charakterist. Maximum aufweisen. Dagegen ist die Schmelzpunktkurve der freien Säuren ein Beispiel für den weniger häufigen Fall einer einfachen Mischung der opt. Isomeren mit einem von einer Geraden nicht stark abweichenden Verlauf. Wegen Unterkühlungserscheinungen lassen sich Erstarrungskurven nicht aufnehmen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1790—91. Mai 1948. Exeter, New Hampshire.) 116.400

R. Fanelli, *Die Oberflächenspannung von Chloroform*. Nach krit. Besprechung älterer Meßergebnisse anderer Autoren werden die Ergebnisse eigener Messungen nach dem Verf. des maximalen Blasendruckes unter Benutzung des Doppelcapillarenapp. nach SUGDEN mit reinem Bzl. als Bezugssubstanz mitgeteilt. Für 25° wird ein Mittelwert der Oberflächenspannung des  $\text{CHCl}_3$  von 26,53 Dyn gefunden, für 20° beträgt der Wert 27,16 Dyn in guter Übereinstimmung mit den Messungen von RICHARDS u. CARVER. Eine vorherige Sättigung des Trärgases mit  $\text{CHCl}_3$  übt kaum einen Einfl. auf das Meßergebnis. aus. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1792—93. Mai 1948. Texas Gulf Sulphur Co.) 116.400

Joseph M. Lambert und Warren F. Busse, *Untersuchung kolloider Lösungen durch Löslichmachung von Farbstoffen*. Das von MCBAIN u. Mitarbeitern angegebene Verf. der Verteilung organ. Farbstoffindikatoren zwischen Micellen u. Dispersionsfl. wird durch Anwendung besonderer Versuchsbedingungen — Arbeiten bei 50° u. Einhaltung bestimmter Farbstoffkonz. (100 mg in 20 ccm Lsg. des oberflächenakt. Stoffes) — zu einem Schnellverf. entwickelt. Trägt man die Logarithmen der Mengen in Lsg. gebrachten Farbstoffs gegen die Logarithmen des gelösten oberflächenakt. Stoffes auf, so erhält man, wie an *l*-*o*-Tolylazo-2-naphthol als Beispiel für techn. Reinigungsmittel, Netzmittel u. Emulgatoren gezeigt wird, gerade Linien. (J. chem. Physics 16. 847—48. Aug. 1948. Easton, Pa., General Aniline & Film Corp.) 116.400

Gerhard Hesse und Oskar Sauter, *Die pH-Abhängigkeit der Adsorption amphoterer Stoffe*. (Vgl. auch C. 1948. II. 1044.) An einem bas. vorbehandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präp. als anorgan. Modell der Eiweißmembran wird die Adsorption der Aminosäuren Alanin u. Asparaginsäure bei verschied. pH des Mediums bestimmt u. dabei für jede Aminosäure ein sehr scharfes Maximum in der Nähe ihres isoelekt. Punktes gefunden. Für eine Mischlg. ergibt sich daher eine ganz spezif. Adsorption desjenigen Stoffes, dessen isoelekt. Punkt dem pH-Wert der Lsg. am nächsten liegt. (Naturwiss. 34. 277—78. 1947 [ausg. Juni 1948]. Freiburg u. Wiesbaden.) 116.400

Je. L. Rosenfeld und Ch. M. Rawikowitsch, *Über Absorptionsspektren der Glykogen-Eiweiß-Verbindungen*. Es werden die UV-Absorptionsspektren der Muskeleiweißstoffe Myosin u. Myogen mit den Absorptionsspektren der Verbb. dieser Stoffe mit Muskelglykogen (welches allein für sich keine Absorption gibt) verglichen. Glykogen wurde mittels 4%ig.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  aus den Muskeln von Kaninchen u. Fröschen extrahiert u. 2—3 mal mit A. aus W. umgefällt (Analyse: Spuren N, kein P), Myosin wurde nach LJUBIMOWA gewonnen u. 2—3 mal umgefällt, auch als kryst. Myosin nach SZENT-GYORGYI 1945, Myogen nach BARANOWSKI 1933, 1939. Die Eiweißlsg. (3,1 mg =

0,5 mgN/ccm) wurde mit Phosphatpufferlsg. (pH 7,1—7,2) versetzt, Glykogen wurde zugesetzt (1 mg/ccm Endkonz.). Der Zusatz von Glykogen verschiebt das Maximum der Eiweißabsorption etwas nach der Seite der kurzen Wellen, die Verschiebung hängt vom Glykogenpräp., nicht vom Eiweißpräp. ab u. zeigte bei obigen Konz. ein Maximum. Stärke bewirkte gar keine Verschiebung. Man kann so Glykogene verschied. Abkunft unterscheiden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 45—47. 1/1. 1948. Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für physiol. Chem. u. Akad. der medicin. Wiss. der UdSSR., Inst. für biolog. u. medicin. Chem. u. Labor. für physikal. Chem.) 261.400

Ss. Ss. Perow, *Kolloidale Eigenschaften reiner Caseineiweiß-Protosäure in einem stark sauren Medium*. An reinsten, aus Na-Caseinaten erhaltenen Präp. von Caseinprotosäure lassen sich bei verschied. Konz. Umwandlungen koll. Natur beobachten (Übergang Sol-Gel u. Sol-Nd.). — Durch Hinzufügen starker HCl zu Na-Caseinat-Lsgg. verschied. Konz. wird bei einer den isoelekt. Punkt des Proteins überschreitenden H-Ionen-Konz. Gelbildg. beobachtet, wobei die pH-Grenzen zwischen 4,0 u. 1,5 liegen. Es besteht dabei Abhängigkeit von Pufferung u. Temp. (niedrige Temp. begünstigt die Gelbildg.). Es werden 2 Koagulationspunkte beobachtet: beim isoelekt. Punkt, pH 4,7, hervorgerufen durch ein Minimum elektr. Ladung, u. bei pH < 1, hervorgerufen durch Anionen einer starken Säure auf Grund des Massenwirkungsgesetzes. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lonin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 12. 20—28. 1947. Allunions Lenin-Akad. der landw. Wiss.) 336.400

L. de Ruiter und H. G. Bungenberg de Jong, *Die Grenzflächenspannung von Komplexcoacervaten aus Gummi arabicum und Gelatine und ihren Gleichgewichtsflüssigkeiten*. (Vgl. auch C. 1942. I. 2969.) Die Grenzflächenspannung  $\sigma$  für Coacervate aus Gummi arabicum u. Gelatine bei verschied. Mischungsverhältnis ihrer Stammsole bei 40° u. konstantem pH in Ggw. u. Abwesenheit von KCl als Fremdelektrolyt besitzt einen so geringen Wert, daß die üblichen Methoden zu ihrer Messung nicht anwendbar sind. Auch die Abgabe von Alkali u. Kieselsäure aus dem Glas beeinflußt dieses sehr empfindliche koll. Syst. erheblich. Zur Messung der Grenzflächenspannung  $\sigma$  zwischen dem Coacervat u. der mit ihm im Gleichgewicht stehenden Fl. wird schließlich ein modifiziertes Verf. benutzt u. beschrieben, das auf der mkr. Ausmessung der Steighöhe in Capillaren beruht. Dazu wird ferner die D. bei 40° von Coacervat u. Gleichgewichtsfl. pyknometr. bestimmt, um  $\sigma = \frac{1}{2}(d_c - d_o)g(h_1 - h_2)r_1 \cdot r_2 / r_2 - r_1$  zu berechnen. Trägt man die  $\sigma$ -Werte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis graph. auf, so erhält man für 50% ein steiles Maximum, Zugabe von KCl erniedrigt dessen Wert. Auch die DD. von Coacervat u. Gleichgewichtsfl. zeigen bei diesem Mischungsverhältnis einen ausgezeichneten Wert. In früheren Verss. hatte sich ergeben, daß bei dem gleichen Mischungsverhältnis die Kurve für das Coacervatvol. ein Maximum zeigt u. der elektrophoret. Wanderungssinn sich umkehrt. Für die etwa in Vgl. zum geschmolzenen NaCl niedrigen  $\sigma$ -Werte werden Gründe beigebracht. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 836—48. 1947. Leiden, Univ.) 116.400

L. de Ruiter und H. G. Bungenberg de Jong, *Beitrag zur Erklärung der Bewegungs- und Zerfallserscheinungen an Komplexcoacervattropfen im elektrischen Feld*. Die morpholog. Erscheinungen, wie charakterist. Vacuolenbildg., die bei mit ihrer Gleichgewichtsfl. in Berührung stehenden Komplexcoacervattropfen im elektr. Feld zu beobachten sind, werden ausführlich beschrieben. In einer früheren Mitt. (vgl. C. 1942. I. 2969) wurde angenommen, daß für die Erklärung der Bewegungserscheinungen (Kriecheffekte) lokale Änderungen der Grenzflächenspannung  $\sigma$  zwischen Coacervat u. Gleichgewichtsfl. eine wesentliche Rolle spielen, es wurde auch angenommen, daß die Änderung von  $\sigma$  auf pH-Änderungen durch Polarisation an der Tropfenoberfläche zurückzuführen sei. Daher wurden entsprechende Verss. zum Nachw. dieser pH-Änderungen in den Coacervattropfen von Gummi arabicum (I) mittels Farbstoffen angestellt. Dabei ließen sich keine Änderungen im pH-Wert nachweisen, was auf die Verwendung gepufferter Stammlsgg. zurückzuführen ist. Andererseits zeigten die Verss., daß sich im elektr. Feld I an der anod. u. Gelatine (II) an der kathod. Seite des Tropfens infolge elektrophoret. Wanderung anreichert. Wegen des „Proteinfehlers“ der meisten benutzten Indicatorfarbstoffe zeigten sich die Verschiebungen im Mischungsverhältnis II—I auf beiden Seiten eines Tropfens durch geringe Farbunterschiede an den den Elektroden zugewandten Stellen an. Auf Grund von Daten über die Änderung von  $\sigma$  sind die Konzentrationsverschiebungen u. nicht die pH-Änderungen für die zur Erklärung der motor. Erscheinungen herangezogenen  $\sigma$ -Änderungen verantwortlich. Ferner läßt sich nachweisen, daß diese Änderungen im Mischungsverhältnis für die Erklärung der

sogenannten Zerfallserscheinungen wichtig sind. Auf Grund dieser Verss. u. der Abhängigkeit der  $\sigma$ -Werte läßt sich der größte Teil der beschriebenen morpholog. Erscheinungen befriedigend erklären. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1189 bis 1200. 1947. Leiden, Univ.) 116.400

H. Gutfreund, *Der osmotische Druck von Insulinlösungen*. Aus dem osmot. Druck von Lsgg. von *Insulin* (0,5—0,8% Protein bei pH 7,0) ergibt sich ein Mol.-Gew. = 48000  $\pm$  3000. Die Messung erfolgte im Osmometer nach ADAIR. In Lsgg. mit weniger als 0,25% Protein neigt Insulin zur Dissoziation; diese Neigung steigt mit der Temperatur. (Biochemic. J. 42. 156—60. 1948. Cambridge, Univ.) 256.400

Chr. J. Gorter und A. L. Houwink, *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Struktur von Wollfasern*. Mit einem magnet. Elektronenmikroskop (Vergrößerung kontinuierlich veränderbar von 1000—8000, Betriebsspannung 50—150 kV) haben die Vff. verschieden vorbehandelte u. zerkleinerte Wollfasern untersucht. Die Zerkleinerung wurde mechan. (durch Zerreiben in einem Mörser) oder chem. (Behandlung mit Trypsin oder Säuren) vorgenommen. Die die Außenhülle der Fasern bildenden schuppenförmigen Partikel zeigen keine spezif. Struktur, ihre Innenseite speziell ist massiv u. homogen. Nach Behandlung mit Trypsin wird die Innenseite schwammartig aufgelockert. Die das Innere der Faser bildenden Zellen spießen nach der gleichen Behandlung auf, wobei sogenannte „Mikrofibrillen“ mit einem Durchmesser von 200 Å, im Minimum von 160 Å entstehen. Die Ergebnisse der Unters. werden krit. mit den Resultaten früherer Unters. anderer Autoren verglichen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 262—68. 1948. Delft, Nat. Council for Industrial Res., Fibre Res. Inst. u. Inst. for Electron Microscopy.) 251.400

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

E. C. Kleiderer und E. C. Kornfeld, *Raneynickel als Katalysator für organische Oxydation-Reduktion*. RANEY-Ni kann als Katalysator sowohl für die Oxydation von sek. Alkoholen zu Ketonen wie auch für die Red. von Carboxylgruppen, u. die Hydrierung von doppelten u. dreifachen Bindungen ohne Zuhilfenahme von H<sub>2</sub> benutzt werden. Man verfährt dabei in der Weise, daß 5 g des zu oxydierenden oder reduzierenden Stoffes mit 15—20 g RANEY-Ni in Ggw. von 50 ccm eines wasserstoffaufnehmenden Mittels bzw. 75 ccm eines wasserstoffabgebenden Mittels u. 150 ccm eines Verdünnungsmittels 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht werden. Als Verdünnungsmittel wird Toluol verwendet. Bei allen Oxydationen dient Cyclohexanon als wasserstoffaufnehmendes Mittel. Als wasserstoffabgebende Mittel für die Redd. kommen Cyclohexanol (I), Diäthylcarbinol (II), Isopropanol (III) u. A. in Betracht. — Oxydiert wurden folgende Verb.: Cholesterin zu *Cholesteron* (80[%]); Benzoin zu *Benzil* (35); Benzhydrol zu *Benzophenon* (30); Dihydrocholesterin zu *Cholestanon* (80); Epikoprostanol zu *Koprostanon* (50) sowie Fluorenol zu *Fluorenol* (76). Eine Ausnahme bildet Xanthydrol, das mit 30%ig. Ausbeute in *Dixanthyl*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 207—208°, übergeführt wird. — Red. wurden folgende Verb.: Cholestanon mit I zu *Dihydrocholesterin* (50); Koprostanon mit I zu *Epikoprostanol* (20); Benzoin mit I zu *Dibenzyl*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> (58); Desoxybenzoin mit I zu *Dibenzyl* (20); Cholestanon mit I zu *Dihydrocholesterin* (10); Mesohydrobenzoin mit I zu *Dibenzyl* (17); Benzophenon mit II zu *Diphenylmethan* (75), Tetranitroderiv., F. 170—172°; Benzophenon mit III zu *Diphenylmethan* (36); Desoxyanisoin mit I zu *p,p'-Dimethoxydibenzyl*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (80%); Anisal-p-methoxyacetophenon mit II zu *1,3-Di-p-methoxyphenylpropan*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (80); Stilben mit II zu *Dibenzyl* (60); Benzilsäure mit III zu *Diphenylmethan* (5); Lauron mit III zu *Diundecylcarbinol* (80); *o*-Benzoylbenzoesäureäthylester mit III zu *o*-Benzylbenzoesäure (nach der Verseifung) (86); Diphenylacetylen mit A. zu *Dibenzyl* (77); Di-(4,4'-tetramethyldiaminobenzylhydril)-äther mit III zu *4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan* (50); 3-Acetylchinolin mit III zu *3-Äthyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin* (62), Pikrat, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 160—161,5°, sowie 9-Anthraldehyd mit III zu *9-Oxymethylantracen*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (10), + *Anthracen* (10). Zu bemerken ist, daß bei 24std. Kochen von 5 g Stilben mit 22 g RANEY-Ni in Ggw. von 200 ccm Dioxan ebenfalls Red. zu *Dibenzyl* (80), F. 52—52,5°, stattfindet. (J. org. Chemistry 13. 455—58. Mai 1948. Indianapolis, Ind., Lilly Res. Laborr.) 132.413

Ralph C. Huston und Charles O. Bostwick, *Die Einwirkung von Propylenoxyd auf Organomagnesiumbromide*. Durch Umsetzung von 2 Mol Propylenoxyd (I) mit 1 Mol MgBr<sub>2</sub> wird Dibromdiisopropoxydiummagnesium der Formel Mg(O·CH[CH<sub>3</sub>]·CH<sub>2</sub>·Br)<sub>2</sub> erhalten. Die gleiche Verb. entsteht aus 2 Mol Propylenbromhydrin (II) der Formel CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·Br u. 1 Mol Diäthylmagnesium. — Während es bei der Einw. von Äthylenoxyd auf Alkyl-MgCl vor allem auf das Molverhältnis der Kom-



ponenten ankommt (vgl. HUSTON u. LANGHAM, C. 1948. I. 893), spielt bei der Einw. von I auf Organo-MgBr in Ggw. von Ae. u. N<sub>2</sub> außerdem die Natur des organ. Restes eine wesentliche Rolle. 1 Mol I reagiert innerhalb von 2 Tagen mit 1 Mol Alkyl-MgBr in der Weise, daß vorwiegend Bindung am -MgBr erfolgt. Nach der Verseifung der Anlagerungsprodd. entstehen daher sek. Alkohole nur in 4—13%ig. Ausbeute, während die Ausbeuten an II 50—69% betragen. Bei der Umsetzung von 1 Mol I mit 1 Mol Aryl-MgBr, die in einem Tage beendet ist, findet die Bindung stärker am Aryl-Mg- statt. Die Ausbeute an sek. Alkoholen übertrifft daher diesmal mit 47—58% diejenige von II, die nur 35—39% erreicht. — Die Einw. von 2 Mol I auf 1 Mol der GRIGNARD-Verb. beansprucht 2—45 Tage. Die Beendigung wird dadurch angezeigt, daß MICHLERS Keton negativ reagiert. Die Ausbeuten an sek. Alkoholen sind davon abhängig, ob prim., sek. oder tert. Alkyl-MgBr oder Aryl-MgBr vorliegen. Im ersten Fall beträgt die Ausbeute 51—56%, im zweiten 31—38%, im dritten 15% u. im vierten 67%. Die Ausbeuten an II belaufen sich im dritten Fall auf 28—52% u. in allen andern Fällen auf 62—76%. — Beim Verseifen der Anlagerungsprodd. wird regelmäßig Aceton als Nebenprod. gebildet. Die Umsetzung von 2 Mol I mit 1 Mol Alkyl-MgBr liefert außerdem das dem Alkyl entsprechende Alken. — Die sek. Alkohole wurden durch Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Ggw. von Pyridin als 3,5-Dinitrobenzoate oder durch Umsetzung mit  $\alpha$ -Naphthylisocyanat in Ggw. von Trimethylamin u. Ae. als  $\alpha$ -Naphthylurethane identifiziert, oder sie wurden mit KMnO<sub>4</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu den entsprechenden Ketonen oxydiert u. diese in 2,4-Dinitrophenylhydrazone oder Semicarbazone übergeführt. — Folgende sek. Alkohole wurden hergestellt u. identifiziert: 1-Brom-2-propanol, 2-Methyl-2-butanol u. 2-Pentanol aus Äthyl-MgBr, 2-Hexanol aus n-Propyl-MgBr, 4-Methyl-2-pentanol aus sek.-Propyl-MgBr, 2-Heptanol aus n-Butyl-MgBr, 4-Methyl-2-hexanol aus sek.-Butyl-MgBr, 5-Methyl-2-hexanol aus Isobutyl-MgBr, 4,4-Dimethyl-2-pentanol aus tert.-Butyl-MgBr, 1-Phenyl-2-propanol aus Phenyl-MgBr sowie 1-Mesityl-2-propanol aus Mesityl-MgBr. (J. org. Chemistry 13. 331—38. Mai 1948. East Lansing, Mich., Michigan State Coll.)

132.455

George M. Steinberg, Henry B. Hass und Earl T. McBee, *Aliphatische Analoge der sympathomimetischen Amine*. Zur Herst. von substituierten 2-Heptylaminen, die in ihrer physiol. Wirksamkeit dem Epinephrin ähneln, werden entweder die entsprechenden Nitroalkohole bei 100° mit Fe u. HCl red., oder Oxime der entsprechenden Ketoalkohole werden in Ggw. von RANEY-Ni u. A. unter 100 at H<sub>2</sub>-Druck bei Zimmertemp. hydriert. In der angegebenen Weise wurden folgende Amine bzw. deren Ausgangsstoffe gewonnen: 2-Nitro-3-heptanol, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus Valeraldehyd u. Nitroäthan, Kp.<sub>7</sub> 105°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4473, Ausbeute 50%. — 3-Oxy-2-heptylamin, aus dem vorigen, Kp.<sub>12</sub> 90—92°, Kp.<sub>753</sub> 201,5°, D.<sub>4</sub><sup>24</sup> = 0,898, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4509, Ausbeute 22%. — N-Methyl-3-oxy-2-heptylamin, aus dem vorigen, Kp.<sub>4</sub> 67—68°, Kp.<sub>8</sub> 85—87,5°, Kp.<sub>747</sub> 199,5°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4449, Ausbeute 62%. — 4-Oxy-2-heptylamin, aus 4-Oxy-2-heptanonoxim (Kp.<sub>7</sub> 134°), Kp.<sub>6</sub> 70°, Kp.<sub>749</sub> 205°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,887, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4440, Ausbeute 1%. — N-Methyl-4-oxy-2-heptylamin, aus 4-Oxy-2-heptanon, Kp.<sub>8</sub> 80°, Kp.<sub>736</sub> 206°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4431, Ausbeute 1%. — 4-Äthyl-2-heptylamin, aus 4-Äthyl-2-heptanonoxim (Kp.<sub>4</sub> 98—98,5°), Kp.<sub>19</sub> 71,5—71,9°, Kp.<sub>744</sub> 174°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,780, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4288, Ausbeute 58% (Hydrochlorid, F. 83—84°). — N-Methyl-4-äthyl-2-heptylamin, aus 4-Äthyl-2-heptanon, Kp.<sub>9</sub> 67—67,5°, Kp.<sub>755</sub> 186°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,785, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4321, Ausbeute 14% (Hydrochlorid, F. 100—101°). — 4,4,5,5-Tetramethyl-2-heptylamin, aus 4,4,5,5-Tetramethyl-2-heptanonoxim (Kp.<sub>2-3</sub> 108—110°), Kp.<sub>11</sub> 89—92°, Kp.<sub>755</sub> 216°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,831, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4554, Ausbeute 20% (Hydrochlorid, F. 248—249°). — N,4,4,5,5-Pentamethyl-2-heptylamin, aus 4,4,5,5-Tetramethyl-2-heptanon, Kp.<sub>11</sub> 94—96°, Kp.<sub>755</sub> 225°, D.<sub>4</sub><sup>27</sup> = 0,825, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4509, Ausbeute 10% (Hydrochlorid, F. 162—163°). — 3-Äthyl-4-oxy-2-heptanon. C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (I), aus 2-Pentanon u. Butyraldehyd in Ggw. von NaOH u. Ae., Kp.<sub>9</sub> 99—102°, D.<sub>4</sub><sup>23</sup> = 0,929, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4413, Ausbeute 52%. — N-Methyl-3-äthyl-2-heptylamin, aus I, Kp.<sub>18</sub> 68—69°, Kp.<sub>760</sub> 178°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,783, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,423, Ausbeute 5% (Hydrochlorid, F. 189—190°). — 3-Äthyl-4-oxy-2-heptanonoxim, aus I, Kp.<sub>2</sub> 124—126°, Ausbeute 70%. — 2-Amino-3-äthylheptan, aus dem vorigen, Ausbeute 1% (Hydrochlorid, F. 130—132°). — 3-Äthyl-3-hepten-2-on, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O, durch Dest. von I in Ggw. von J, Kp.<sub>8</sub> 59°, Kp.<sub>743</sub> 176°, D.<sub>4</sub><sup>23</sup> = 0,855, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4481, Ausbeute 81% (2,4-Dinitrophenylhydrazon, orange, F. 122—123°). — 3-Äthyl-2-heptylamin, aus dem Oxim des vorigen (Kp.<sub>9</sub> 96—104°), Kp.<sub>11</sub> 55—56°, Kp.<sub>755</sub> 169°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,755, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4160, Ausbeute 7,2%. — N,3-Dimethyl-2-heptylamin, aus 4-Oxy-3-methyl-2-heptanon, Kp.<sub>9</sub> 63°, Kp.<sub>744</sub> 169,5°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,783, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4255, Ausbeute 9% (Hydrochlorid, F. 120°). — 3,4-Dioxy-3-methyl-2-heptanon, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, durch Behandlung von

3-Methyl-3-hepten-2-on mit wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., gelblicher Sirup,  $\text{Kp}_{8-10}$  116—120°,  $\text{Kp}_{75.8}$  167—168°,  $n_D^{25} = 1,4492$ , Ausbeute 17%. — 2.2-Dimethylcapronitril,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ , aus 2-Methylpropionitril u. 1-Brombutan,  $\text{Kp}_{10}$  57—58°,  $\text{Kp}_{75.3}$  171°,  $D_{24} = 0,799$ ,  $n_D^{24} = 1,4091$ , Ausbeute 38%. (J. org. Chemistry 13. 413—20. Mai 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 132.528

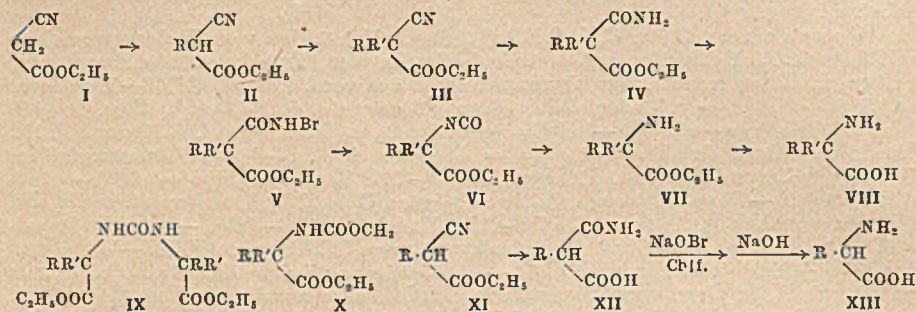
A. P. Kreschcow (unter Mitarbeit von L. M. Litwinowa), *Die Gewinnung von Siliciumverbindungen synthetischer Oxyssäuren, die bei der Oxydation von Paraffin durch Luft erhalten werden.* Bei der Einw. von  $\text{SiCl}_4$  auf die Oxyssäuren finden W.-Abspaltung u. Anlagerung von  $\text{SiCl}_4$  an die Doppelbindungen statt. Die Prodd., die durch Behandlung der Säuren mit  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{Si}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_4$  erhalten werden, sind zähe MM., die sich im Hochvakuum nicht oder nur teilweise dest. lassen, u. besitzen eine höhere JZ. als das Ausgangsmaterial. Sie sind unlösl. in organ. Lösungsmitteln u. in W. u. eignen sich als Überzüge für nichtmetall. Behälter für Naphthaprodukte. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 81—86. 1947. Moskau, Chem.-technol. Mendelejew-Inst.) 119.573

Richard H. Wiley und Walter E. Waddey, *Herstellung von Methacrylamid.* Zur laboratoriumsmäßigen Herst. von *Methacrylamid* hat sich folgendes Verf. als zweckmäßig erwiesen: Man versetzt 1,5 Mol 98%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  innerhalb von 25 Min. unter Rühren mit 1 Mol Acetonecyanhydrin, wobei durch Kühlung die Temp. auf 75—80° gehalten wird, erhitzt binnen 5 Min. auf 150°, beläßt 15 Min. bei dieser Temp., kühlt auf Zimmertemp. ab, trägt die M. in 375 cem W. ein, filtriert, neutralisiert u. salzt durch Zusatz von 160 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 30° aus, trocknet das Rohprod. 10—24 Stdn. über  $\text{CaCl}_2$  u. kryst. aus Bzl. um. Ausbeute 50—60 g (66—71%), F. 105—107°. (J. org. Chemistry 13. 421—23. Mai 1948. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) 132.660

J. F. Carson, *Ester der Schleimsäure.* Es wird die Darst. einiger Diester der Schleimsäure beschrieben, die aus der Säure u. dem entsprechenden Alkohol in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure durch Kochen am Rückfluß erhalten wurden; sie wurden aus 95%ig. A. umkrystallisiert. *Di-n-propylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , F. 149—150°; *Di-n-butylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , F. 142,5—143,5°; *Di-n-amylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_8$ , F. 147—147,5°; *Di-n-hexylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_8$ , F. 143—144°; *Diallylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , F. 156,5—158°. Der Amyl- u. Hexylester wurden unter Zusatz von Xylol, der Allylester unter Zusatz von Bzl. gewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2609. Juli 1948.) 152.775

Kuo-Hao Lin, Liang Li und Yao-Tseng Huang, *Eine neue allgemeine Methode zur Synthese von Aminosäuren auf Grundlage des Hofmannschen Abbaus.* Nach einer neuen, allg. Anwendbarkeit fähigen Meth. stellten Vff. 17 aliph. Monoaminomonocarbonsäuren dar, von denen 9 bisher nicht in der Literatur beschrieben wurden. Die Darst. der „dialkylierten“ Aminosäuren erfolgte nach I bis VIII. Cyanessigester (I) wurde zu III alkyliert, bei gleichen Alkylgruppen in einem Arbeitsgang, bei verschied. Alkylgruppen nacheinander (über II), u. der Dialkylecyanessigester mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den Dialkylmalonamidsäureester (IV) übergeführt. Nur im Falle des Diisopropylcyanessigesters gelang diese Rk. nicht; es wurde daher der Cyanessigester zur freien Säure verseift, diese in die Malonamidsäure übergeführt u. letztere in den Methyllester verwandelt. Mittels  $\text{NaOBr}$  (je 1 Mol  $\text{Br}_2$  u.  $\text{NaOH}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  lieferte IV das N-Bromderiv. V (diese Verb. sind instabil u. daher baldigst weiter zu verarbeiten), aus dem mit verd.  $\text{NaOH}$  der Aminosäureester (VII) erhalten wurde. Bei der alkal. Zers. der N-Bromderiv. erfolgt neben der Bldg. von Aminosäureester auch Bldg. von substituierten Harnstoffen (IX), u. zwar begünstigen relativ geringe Mengen  $\text{NaOH}$  (3,5 Mol), Temp. von 70—80° u. kürzere Reaktionszeit die Bldg. von IX, während bei größeren Mengen Alkali (6 Mol), Temp. von 20—30° u. längerer Reaktionszeit die Ausbeute an VII steigt; durch HJ wird IX zu VII hydrolysiert. Schließlich wird VII zu VIII verseift. In dieser Weise wurden dargestellt:  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure,  $\alpha$ -Aminodiäthyllessigsäure,  $\alpha$ -Aminodiisopropyllessigsäure,  $\alpha$ -Aminodi-n-propyllessigsäure,  $\alpha$ -Aminomethyläthyllessigsäure u.  $\alpha$ -Aminoäthylisopropyllessigsäure. Im Verlaufe der Arbeit wurden Modifikationen aufgefunden, die auftretende Schwierigkeiten umgingen oder das Verf. vereinfachten. Bei der Synth. der  $\alpha$ -Aminoäthylpropyllessigsäure wurde gefunden, daß das N-Bromderiv. (V) durch  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in absol. Methanol zu  $\alpha$ -Carbomethoxyaminodialkyllessigester (X) zers. wird, der mit sd. Barytwasser zur Aminosäure hydrolysiert wird; hierdurch wird die Bldg. von IX herabgesetzt.  $\alpha$ -Carbomethoxyaminodialkyllessigsäure (oder  $\alpha$ -Aminodialkyllessigsäuremethyllester) wird auch direkt aus der entsprechenden freien Malonamidsäure mit  $\text{Br}_2$  u.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in absol. Methanol erhalten, wodurch die Isolierung von V unnötig wird. Das als Zwischenprod. auftretende Isoocyanat (VI) wurde bei den früheren Synthesen nicht isoliert; bei der Synth. der  $\alpha$ -Aminodibutyl-

$\alpha$ -Aminodiisobutyl- u.  $\alpha$ -Aminodiisoamylessigsäure konnten jedoch die Aminosäureester aus den N-Bromderiv. in üblicher Weise nicht glatt gewonnen werden. Es wurden daher aus letzteren mit verd. NaOH die  $\alpha$ -Carboxydialkylmethylisocyanate dargestellt, die mit konz. HCl in die Hydrochloride der entsprechenden Aminosäureester übergingen. Schließlich wurde durch Hydrolyse der aus Älkylycyanessiger mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnenen Alkylmalonamidsäure (vgl. XI → XIII) die  $\alpha$ -Aminosäure ohne Isolierung irgendwelcher Zwischenprod. gewonnen. Durch Anwendung dieses modifizierten Verf. wurden  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -isopropyl-*n*-valeriansäure,  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -isopropyl-*n*-capronsäure, Valin, Leucin, Norleucin,  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -methylcapronsäure u.  $\alpha$ -Aminocaprinsäure dargestellt, die letzteren vier in guter Ausbeute aus den entsprechenden Malonamidsäuren.



Für die dargestellten Aminosäuren u. ihre Deriv. werden die folgenden Konstanten angegeben:  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, rhomb. Prismen, F. 333—334°; Ureid, F. 187° Zers.; Hydantoin, Prismen, F. 175—176°. —  $\alpha$ -Aminodiäthyllessigsäure, Nadeln, F. 309° Zers.; Chloracetylderiv., F. 190°. —  $\alpha$ -Aminodiisopropyllessigsäure, Nadeln, F. 295°; Hydrochlorid, rechteckige Platten, F. 273° Zers.; Phenylureid, hexagonale Platten, F. 174° Zers. —  $\alpha$ -Aminodi-*n*-propyllessigsäure, Nadeln, F. 312° Zers.; Hydrochlorid, Nadeln, F. 295—296° Zers.; Ureid, Nadeln, F. 189° Zers.; Phenylureid, Nadeln, F. 204° Zers.; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 216°. —  $\alpha$ -Aminodi-*n*-butyllessigsäure, Nadeln, F. 303°; Phenylureid, F. 182—183° Zers.; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 192—193°. —  $\alpha$ -Amino-diisobutyllessigsäure, Nadeln, F. 279°; Hydrochlorid, F. 261—264° Zers.; Phenylureid-Nadeln, F. 204° Zers.; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 207°. —  $\alpha$ -Aminomethyläthyllessigsäure, Nadeln, F. 308°; Phenylureid, F. 179—180° Zers.; Hydantoin, F. 114°; Chloracetylderiv., F. 162°. —  $\alpha$ -Aminoäthylisopropyllessigsäure, Nadeln, F. 283° Zers.-Phenylureid, F. 181° Zers.; Hydantoin, F. 115,5—116,5°; Chloracetylderiv., Blättchen, F. 177,5°. —  $\alpha$ -Aminoäthylpropyllessigsäure, Nadeln, F. 303° Zers.; Ureid, Nadeln, F. 187—187,5° Zers.; Hydantoin, F. 145,5—146,5°; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 191 bis 192°. —  $\alpha$ -Aminodiisoamylessigsäure, Nadeln, F. 290° Zers.; Hydrochlorid, F. 280 bis 282° Zers.; Phenylureid, Nadeln, F. 177° Zers.; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 153°. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -isopropyl-*n*-valeriansäure, Prismen, F. 282°; Hydrochlorid, F. 248—249° Zers.; Phenylureid, Nadeln, F. 172—173°; Chloracetylderiv., F. 192—193°. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -isopropyl-*n*-capronsäure, Nadeln, F. 280°; Hydrochlorid, F. 254—258° Zers.; Phenylureid, Nadeln, F. 175—176°; Chloracetylderiv., Prismen, F. 168—170° (Sintern bei 165°). — Valin, Prismen, F. 280—282° Zers.; Hydrochlorid, F. 189—191°; Phenylureid, F. 163,5° Zers.; Hydantoin, F. 123—124°. — Leucin, Platten, F. 291°; Phenylureid, Prismen, F. 163—164°; Chloracetylderiv., rhomb. Platten, F. 138—140°. — Norleucin, F. 297—300°; Phenylureid, Platten, F. 135—137°; Chloracetylderiv., Prismen, F. 109—112°. —  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -methylcapronsäure, F. 282°; Phenylureid, Nadeln, F. 145 bis 146°; Hydantoin, Nadeln, F. 118—119°; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 104—106°. —  $\alpha$ -Aminocaprinsäure, F. 267—268° Zers.; Hydrochlorid, Prismen, F. 241° Zers.; Hydrobromid, Prismen, F. 250°; Hydantoin, Nadeln, F. 98—99°; Chloracetylderiv., Nadeln, F. 88—89°. (Sci. Technol. China 1, 5—10. Febr. 1948. Schanghai, Nat. Med. Coll., Dep. of Biochem.)

152.820

Arthur Stoll und Ewald Seebeck, Über Alliin, die genuine Muttersubstanz des Knoblauchöls. I. Mitt. über Alliin-substanzen. Die Diallylpolysulfide u. das baktericide Alliein (vgl. Experientia [Schweiz] 3, [1947.] 114) des Knoblauchöls entstehen unter Enzymeinw. während der Extraktion der Droge aus dem Alliin (I), das als *l*(-)-S-Allylcystein-sulfoxyd erkannt wird. I wird aus der Droge mit CH<sub>3</sub>OH unter Ausschaltung des Enzyms „Alliinase“ durch Tiefkühlung gewonnen. Seine antibakteriell wirkungslose Lsg. in W. erhält durch Zusatz von Alliinase baktericide Eigenschaften. Die Sulfoxydgruppe

wird durch die Sulfhydrylgruppe oder durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  red., nicht aber durch katalyt. angeregten  $\text{H}_2$ , der die Allyldoppelbindung hydriert. Die Überführung von I in das aus  $l(-)$ -Cystein + Allylbromid hergestellte  $l(-)$ -*S-Allylcystein* (IV) auf direktem Wege mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  oder mit  $\text{CH}_3\text{COSH}$  über  $l(-)$ -*S-Allyl-N-acetylcystein* (III, *S-Allylmercaptursäure*) beweist die Konstitution. IV liefert bei der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein am S-Atom racemisiertes  $l(-)$ -*S-Allylcysteinsulfoxyd* (V), das sich hinsichtlich F. u. spezif. Drehung stark von I unterscheidet, aber ebenso wie I auf Zusatz von Alliinase bakterielle Wirksamkeit entfaltet. In gleicher Weise unterscheidet sich synthet.  $l(-)$ -*S-Propylcysteinsulfoxyd* (VI) von der aus I mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von RANEY-Ni gewonnenen *Dihydroverb.* (II). II u. VI entfalten gleichfalls unter der Einw. der Alliinase bakterielle Eigenschaften.

Versuche: *Alliin*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (I), durch Vermahlen von Knoblauchzwiebeln mit fester  $\text{CO}_2$ , Extraktion mit Methanol, Eindampfen, Extraktion mit Phenol lique factum u. Füllen mit Ac.; Halbhydrat, Nadeln aus verd. Aceton, F. 163—165° Zers.,  $[\alpha]_D^{21} = +62,8^\circ$ . — *N-Acetyllallin*, Sirup (Brucinsalz,  $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}$ , Zers. bei 188 bis 198°,  $[\alpha]_D^{21} = -29,0^\circ$ ). — *N-Benzoyllallin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$ , aus W. Blättchen, F. 152 bis 153,5° Zers.,  $[\alpha]_D^{20} = -6,0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). — *N-p-Nitrobenzoyllallin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus 50%ig. A. Prismen, F. 180—182° Zers.,  $[\alpha]_D^{20} = -9,0^\circ$  ( $c = 1$  in  $0,1\text{nNaOH}$ ). — *N-p-Nitrobenzoyllallinmethylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , aus vorst. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Diazomethan in Ae., aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ -PAe. Nadeln, F. 140—143°. — *Anilinoformylalliin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus I mit Phenylisocyanat, aus W. Prismen, F. 141—143° Zers.,  $[\alpha]_D^{21} = +76,0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). — *Anilinoformyldihydroalliin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus vorst. mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von RANEY-Ni in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , oder aus II mit Phenylisocyanat, aus W. Prismen, F. 157—158,5°,  $[\alpha]_D^{20} = +44,0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). — *Dihydroalliin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NS}$  (II), aus I mit  $\text{H}_2$  u. RANEY-Ni in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , aus verd. Aceton Nadeln, F. 164—168° Zers.,  $[\alpha]_D^{22} = +33,0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). —  $l(-)$ -*S-Allyl-N-acetylcystein* [ $l(-)$ -*S-Allylmercaptursäure*],  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$  (III), aus I mit  $\text{CH}_3\text{COSH}$  in Eisessig, oder aus IV mit Acetanhydrid, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Ac. Krystalle, F. 120—122°,  $[\alpha]_D^{21} = -34,0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Alkal. Hydrolyse ergibt  $\text{NH}_3$ , Essigsäure, Brenztraubensäure u. Allylmercaptan. Saure Hydrolyse ergibt iv. —  $l(-)$ -*S-Allylcystein*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$  (IV), aus I mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , oder aus III durch saure Hydrolyse, oder aus  $l(-)$ -Cystein-HgCl<sub>2</sub> + Allylbromid in A., aus verd. A. Blättchen, F. 219—220° Zers.,  $[\alpha]_D^{21} = -16,0^\circ$  ( $c = 1$  in W.). — *Diallylsulfoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}$ , aus Diallylsulfid mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig, Öl, Kp.<sub>12</sub> 112—115°. —  $l(-)$ -*S-Allylcysteinsulfoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (V), aus IV mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig; Halbhydrat, Nadeln aus verd. Aceton, F. 146—148° Zers.,  $[\alpha]_D^{20} = -12,0^\circ$  ( $c = 1$  in W.). —  $l(-)$ -*S-Propylcystein*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ , aus Cysteinhydrochlorid + Propylbromid in alkohol. NaOH, aus W. Blättchen, F. 230—233° Zers.,  $[\alpha]_D^{21} = -27,0^\circ$  ( $c = 1$  in W.). —  $l(-)$ -*S-Propylcysteinsulfoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$  (VI), aus V mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig, aus 70%ig. Aceton Nadeln, F. 150—153°,  $[\alpha]_D^{20} = -12,0^\circ$  ( $c = 1$  in W.). (Helv. chim. Acta 31. 189—210. 2/2. 1948. Basel, Chem.-pharmazeut. Labor. „Sandoz“.) 202.872

James Cason, *Die Nitrierung von Melamin und Triacetylmelamin*. Vf. befaßte sich mit den bei der Nitrierung von Melamin u. seinem Triacetat entstehenden Nitrierungsprodd., die je nach angewandten Bedingungen verschied. Zus. zeigen können, ohne zumeist eindeutige Strukturzuweisungen zu ermöglichen. Direkte Melaminnitrierung führt zu einer Verb.  $\text{C}_3\text{H}_3\text{-O}_5\text{N}_7$ , die also nur ein N mehr als Melamin aufweist, jedoch dabei 5 O besitzt. Triacetylmelamin liefert eine Verb.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_{12}\text{N}_{15}$ , die beim Erhitzen in W. 3 Mol  $\text{N}_2\text{O}$  verliert u. in die Verb.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_9$  übergeht, entsprechend *Trinitrotriacetylmelamin*. Bei der Durchführung verschied. Umsetzungen mit diesem Körper zeigt sich jedoch, daß nicht wie erwartet eine Abspaltung der Acetylgruppen erfolgen kann, so daß die Struktur anderer Art sein muß, worüber entsprechende Mutmaßungen angestellt werden. Formeln u. experimentelle Einzelheiten vgl. im Original. — *Triacetylmelamin*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_9$ , aus Melamin mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. — *Melamin-nitrierungsprodukt*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_7$ , durch Nitrierung von Melamin in Essigsäureanhydrid mittels  $\text{HNO}_3$ . — *Nitrierungsprodukt von Triacetylmelamin*  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_{12}\text{N}_{15}$ , in gleicher Weise aus dem Triacetat. Erhitzen in W. (3 Min.) liefert unter Abspaltung von  $\text{N}_2\text{O}$  das *Trinitrotriacetylmelamin*  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_9$ , dem jedoch offenbar eine andersartige Konst. zugewiesen werden muß. (J. Amer. chem. Soc. 69. 495—98. März 1947. Austin, Tex., Vanderbilt Univ.) 178.1020

Siegfried Petersen und Erwin Müller, *Über eine neue Gruppe von Süßstoffen*. Bei Arbeiten über hochmol. Verbb. wurde ein neuer Süßstoff, der N-[p-Nitrophenyl]-N'-[β-carboxyäthyl]-harnstoff  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (I) gefunden. Die freie Carbonsäure ist eine blaßgelbe, kryst. Verb., das Na-Salz, der eigentliche Süß-

stoff (*Suosan*), von tiefgelber Farbe, mit einer Löslichkeit von 6,2 g in 100 ccm Gesamtvoll. bei 20°. Natronalkal. Lsgg. sind orangefarben. Zur Herst. wird im einfachsten Fall 4-Nitrophenylisocyanat mit  $\beta$ -Alanin umgesetzt, oder  $\beta$ -Aminopropionitril verwendet u. anschließend verseift. Weiter können  $\beta$ -Aminopropionitril bzw.  $\beta$ -Aminopropionsäureester in die entsprechenden Isocyanate umgewandelt, diese mit 4-Nitroanilin umgesetzt u. dann verseift werden. Der Äthylester II, das Hydrazid III u. das Nitril IV haben keinen süßen Geschmack. Ersatz des in dem Mol. I vertretenen  $\beta$ -Alanins durch andere Aminosäuren wie Glykokoll, Sarkosin, d,l-Alanin,  $\beta$ -Aminobuttersäure,  $\gamma$ -Aminobuttersäure,  $\varepsilon$ -Aminocapronsäure, Iminodipropionsäure ergab Verb. V—XI mit keinen oder mit wesentlich schwächeren Süßstoffeigenschaften. Auch die Verb. aus p-Nitrophenylisocyanat mit Taurin, XII, ist nicht süß, ebenso die Verb., bei denen die Nitrogruppe in meta- (XIII) u. ortho-Stellung (XIV) verschoben ist. Kondensationsprodd. XV u. XVI aus 4-Nitro-2-methyl- bzw. 4-Nitro-2-chlorphenylisocyanat u.  $\beta$ -Alanin sind ohne jeden süßen Geschmack. Red. der Nitrogruppe von I zur Aminogruppe, XVII, ebenso die Einführung einer Äthoxygruppe an Stelle der Nitrogruppe, XVIII, gaben völlig negative Ergebnisse. Von Interesse sind Derivv. des neuen Süßstoffes, die noch Alkoxygruppen neben der Nitrogruppe in aromat. Kern enthalten. Die diesen Harnstoffgruppen zugrunde liegenden Amine, als Süßstoffe neuerdings beschrieben, das 6-Propyloxy-3-nitroanilin u. 6-Methoxy-3-nitroanilin wurden in die entsprechenden Isocyanate übergeführt u. mit  $\beta$ -Alanin zu den Prodd. XIX u. XX umgesetzt. Der gleichen Rk. wurde das isomere 2-Methoxy-4-nitroanilin (XXI) unterworfen. Keine dieser Verb. schmeckt auch nur spurenweise süß. Einführung einer Carbonamidgruppe statt der Harnstoffgruppierung ergibt die Verb. Bernsteinsäure-mono-4-nitroanilid (XXII) u. das 4-Nitrobenzoyl- $\beta$ -alanin (XXIII), die jedoch beide bittersüß schmecken. Nur der N-[4-Nitrophenyl]-N'-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-thioharnstoff (XXIV) kommt in seiner Süßkraft dem *Suosan* gleich, ist aber physiol. weniger verträglich.

Versuche: N-[4-Nitrophenyl]-N'-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-harnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (I), aus  $\beta$ -Alanin in Natronlauge bei pH 10 u. 4-Nitrophenylisocyanat in Chlorbenzol, graugelbe Krystalle, F. 188°; Na-Salz, Zers. bei 240°; Äthylester von I, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (II), aus Methanol F. 117°; Hydrazid von I, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (III), aus II u. sd. Hydrazinhydrat, aus W. F. 210—212°. — N-[4-Nitrophenyl]-N'-[ $\beta$ -cyanäthyl]-harnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (IV), aus  $\beta$ -Alaninnitril u. 4-Nitrophenylisocyanat in sd. Toluol, aus Glykolmonomethylätheracetat F. 189—190°; oder aus 4-Nitroanilin u. Cyanäthylisocyanat (aus  $\beta$ -Aminopropionitril u. Phosgen, Kp.<sub>12</sub> 104°) in Toluol bei 80°. Verseifung von IV zu I mit reiner HCl bei 70°. — N-[4-Nitrophenyl]-N'.N'-bis-[ $\beta$ -cyanäthyl]-harnstoff (IVa), aus  $\beta$ ,  $\beta'$ -Imino-bis-propionitril u. 4-Nitrophenylisocyanat in Toluol, F. 177—178°. Abspaltung von Aorylnitril aus IVa durch Erhitzen in Autoklaven mit A. u. wenig Na-Alkoholat auf 110° mit anschließender Verseifung durch konz. HCl führt in geringer Ausbeute zu I. — N-[4-Nitrophenyl]-N'.N'-bis-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-harnstoff, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (XI), durch Verseifen von IVa mit konz. HCl, F. 207°. — [4-Nitrophenyl]-hydantoinensäure, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (V), aus 4-Nitroanilin u. Isocyanessigestor (aus Phosgen u. Glykokollsterhydrochlorid, Kp.<sub>20</sub> 80°) in sd. Aceton u. Verseifung des [4-Nitrophenyl]-hydantoinensäureäthylesters (aus Methanol fast farblose Nadeln, F. 166—167° mit verd. Natronlauge bei 50°, Nadeln, F. 201—203°. Schwach süß. — Die Verb. VI—X, XII—XVI, XVIII—XXI werden entsprechend den angegebenen Verff. hergestellt. O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·N(CH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (VI), F. 152°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·COOH, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (VII), F. 167°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (VIII), F. 175—177°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH·[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>·COOH, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (IX), F. 166—167°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH·[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>·COOH, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (X), F. 163—164°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XII), F. > 220°. — (O<sub>2</sub>N)<sup>3</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XIII), F. 169—170°. — (O<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XIV), F. 167°. — (CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>·(NO<sub>2</sub>)<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XV), F. 190°. — (CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>·(NO<sub>2</sub>)<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl (XVI), F. 187°. — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XVIII), F. 181 bis 182°. — (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>6</sup>·(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XIX), F. 207°. — (CH<sub>3</sub>O)<sup>6</sup>·(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (XX), F. 184—185°. — (CH<sub>3</sub>O)<sup>6</sup>·(NO<sub>2</sub>)<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (XXI), F. 192°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XXII), F. 196 bis 197°. — N-[4-Aminophenyl]-N'-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-harnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (XVII), durch Red. von IV in Pyridin in Ggw. von wenig verd. HCl mit Zn-Staub bei 50—90° zum N-[4-Aminophenyl]-N'-[ $\beta$ -cyanäthyl]-harnstoff (F. 148—149° aus Methanol) u. Verseifung des letzteren mit sd. konz. HCl, aus W. F. > 250°. — N-[4-Nitrobenzoyl]- $\beta$ -alanin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (XXIII), durch Kondensation von  $\beta$ -Alanin mit 4-Nitrobenzoyl-

chlorid in Aceton unter Eiskühlung zum *N*-[4-Nitrobenzoyl]- $\beta$ -aminopropionitril (F. 151 bis 153°) u. Verseifung des Nitrils mit sd. konz. HCl, aus A. F. 160—161°. — *N*-[4-Nitrophenyl]-*N'*-[ $\beta$ -carboxyäthyl]-thioharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S (XXIV), aus  $\beta$ -Alanin in natronalkal. Lsg. mit 4-Nitrophenylsenföhl in A. bei 60°, aus A. F. 152—153°. — *N*-[4-Nitrophenyl]-*N'*-[ $\beta$ -cyanäthyl]-thioharnstoff, aus 4-Nitrophenylsenföhl u.  $\beta$ -Aminopropionitril in Methanol bei 50°, aus Eisessig F. 154—156°; oder durch Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Cyanäthylsenföhl (aus  $\beta$ -Aminopropionitril u. Thiophosgen, Kp.<sub>3</sub> 125°) mit 4-Nitroanilin bei 110—140°. Verseifung wie bei IV zu XXIV. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CS·NH·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S (XXV), aus *p*-Nitrophenylsenföhl u. Glykokoll in verd. alkohol. Lsg., F. 158°. — O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CS·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S (XXVI), entsprechend mit  $\beta$ -Aminobuttersäure, F. 185°. — 6-Propyloxy-3-nitrophenylisocyanat, aus 6-Propyloxy-3-nitroanilin in Chlorbenzol mit Phosgen; im Anfang unter Eiskühlung, dann langsam steigend bis zum Kp. des Lösungsm. bei gleichzeitigem Einleiten von Phosgen, Kochen unter Rückfluß bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. nach dem Abkühlen Einblasen von N<sub>2</sub> zur Entfernung des Phosgens; direkte Verwendung dieser Chlorbenzollsg. zur Kondensation mit  $\beta$ -Alanin zur Verb. XIX. *Methylurethan*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol F. 84—86°. — In gleicher Weise dargestellt: 2-Methyl-4-nitrophenylisocyanat, Kp.<sub>2</sub> 168°, F. 75—78°, verwendet für Verb. XV; *Methylurethan*, F. 147—148°. — 2-Chlor-4-nitrophenylisocyanat, F. 62°, verwendet für Verb. XVI; *Methylurethan*, F. 138—138,5°. — 6-Methoxy-3-nitrophenylisocyanat, F. 113°, verwendet für Verb. XX; *Methylurethan*, F. 134—135°. — 2-Methoxy-4-nitrophenylisocyanat, F. 115—116°, verwendet für Verb. XXI; *Methylurethan*, F. 146—147°. (Chem. Ber. 81. 31—38. Jan. 1948. Leverkusen, Farbenfabrik Bayer.) 282.1054

M. I. Kabatschnik, *Die Orientierung im Benzolkern*. Allg. gehaltene ausführliche Übersicht. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 96—131. Jan./Febr. 1948. Moskau.) 146.1104

C. Mentzer und J. Chopin, *Über einige neue  $\alpha$ -disubstituierte Arylalkylamine*. Zur Feststellung der pharmakol. Wrkg. von  $\alpha$ -disubstituierten Arylalkylaminen wurden einige neue Derivv. hergestellt. Vorvers. ergaben, daß der Ersatz eines Benzolkernes durch einen hydroaromat. Ring die Eigg. als *Lokalanästhetica* erhöht. Es wurden deshalb die Hydrochloride der Amine folgender Typen hergestellt:  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyclohexyl-*n*-propylamin,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(*p*-methylcyclohexyl)-äthylamin,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(*m*-methylcyclohexyl)-äthylamin,  $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(*m*-methylcyclohexyl)-*n*-propylamin. Die einzelnen Prodd. wurden nach der bereits beschriebenen Weise (vgl. MENTZER, C. 1942. II. 1563) hergestellt. Da nach DODDS, LAWSON u. WILLIAMS (C. 1943. II. 1977) im *Morphium* das Skelett von  $\alpha,\beta$ -Diphenyläthylaminen erhalten ist u. Derivv. mit dieser Gruppe qualitativ ähnliche analget. Wrkgg. hervorrufen, wurden von Vff. an den beschriebenen Aminen analoge Teste durchgeführt. So wurde festgestellt, daß das  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -methyläthylamin leicht analget. wirkt, während das  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -anisyläthylamin in dieser Hinsicht vollkommen unwirksam ist. — *Halogenderivv.*: Bromide u. Jodide durch Einw. von PBr<sub>3</sub> bzw. PJ<sub>3</sub> (0,5 Mol) auf die entsprechenden Alkohole (1 Mol). a) Bekannte Verbv.: Hexahydrobenzylbromid, Kp.<sub>12</sub> 69—71°; 3-Methylhexahydrobenzylbromid, Kp.<sub>11</sub> 80—83°; Bromid des Cyclohexyläthylalkohols, Kp.<sub>16</sub> 92 bis 94°; b) Neue Verbv.: 4-Methylhexahydrobenzylbromid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Br, Kp.<sub>13</sub> 82—83°; 4-Methylhexahydrobenzyljodid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>J, Kp.<sub>15</sub> 102—105°; 3-Methylhexahydrobenzyljodid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>J, Kp.<sub>13</sub> 100—103°; Jodid des 3-Methylcyclohexyläthylalkohols, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>J, Kp.<sub>16</sub> 120 bis 121°. — *Ketone*: Durch Einw. der Halogenide auf *Isobutyrophenon* in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> nach der Meth. von HALLER (MENTZER, BUU-HOI u. CAGNIANT, C. 1943. II. 1536 u. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. [1943.] 141): [ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(4-methylcyclohexyl)-äthyl]-phenylketon, Kp.<sub>13</sub> 194—196°; [ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(3-methylcyclohexyl)-äthyl]-phenylketon, Kp.<sub>11</sub> 182—183°; [ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(3-methylcyclohexyl)-*n*-propyl]-phenylketon, Kp.<sub>12</sub> 193—196°; [ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyclohexyl-*n*-propyl]-phenylketon, Kp.<sub>11</sub> 190°; [ $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -anisyläthyl]-phenylketon, Kp.<sub>11</sub> 248—250°, Herst. durch Einw. von Anisylchlorid auf *Mesomethyldeoxybenzoin* in fl. NH<sub>3</sub> in Ggw. von NaNH<sub>2</sub>. — *Amide*, *Isocyanate* u. *Hydrochloride* der Amine: Herst. vgl. letztes Zitat;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(4-methylcyclohexyl)-propionsäureamid, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 105—106° aus PAc.;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(3-methylcyclohexyl)-propionsäureamid, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 68° aus PAc.;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyclohexyl-*n*-buttersäureamid, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 161° aus Bzl.;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(3-methylcyclohexyl)-*n*-buttersäureamid, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ON, F. 136° aus PAc.;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(4-methylcyclohexyl)-äthylisocyanat, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>20</sub> 120°, Fl. von angenehmem Geruch;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(3-methylcyclohexyl)-äthylisocyanat, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 113—114°;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyclohexyl-*n*-propylisocyanat, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>20</sub> 132°;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(3-methylcyclohexyl)-*n*-propylisocyanat, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 133—135°;  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(4-methyl-

*cyclohexyl-β-thylamin (Hydrochlorid)*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N·HCl, Krystalle, F. 208—209°; *α,α-Dimethyl-β-(3-methylcyclohexyl)-äthylamin (Hydrochlorid)*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N·HCl, Krystalle, F. 154°; *α,α-Dimethyl-γ-cyclohexyl-n-propylamin (Hydrochlorid)*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N·HCl, Krystalle, F. 142 bis 143°; *α,α-Dimethyl-γ-(3-methylcyclohexyl)-n-propylamin (Hydrochlorid)*, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N·HCl, Krystalle, F. 148,5°. — *α-Methyl-α-phenyl-β-anisylpropionitril*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON, aus *α-Methylbenzylecyanid* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH[CH<sub>3</sub>]CN) u. *Anisylchlorid* (p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl), Krystalle aus A., F. 42°. — *α-Methyl-α-phenyl-β-anisylpropionsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifung des vorigen mit KOH, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 123°. — *α-Methyl-α-phenyl-β-anisylpropionsäureamid*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem vorigen über das Säurechlorid, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 102°. — *α-Methyl-α-phenyl-β-anisyläthylamin (Hydrochlorid)*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON·HCl, durch HOEMANNschen Abbau des vorigen, Krystalle aus A. + Ac. + PAe., F. 192—193° Zers.; daraus *N-Acetyl-α-methyl-α-phenyl-β-anisyläthylamin*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 148—149°. — *α-Methyl-α-β-diphenylpropionamid*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON, aus dem entsprechenden Nitril, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 133°. — *α-Methyl-α-β-diphenyläthylamin (Hydrochlorid)*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N·HCl, Krystalle, F. 186—188° Zers. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 586—90. Mai/Juni 1948.) 259.1165

H. Herbert Fox, *Arsenikalien*. II. Mitt. *Derivate des N<sup>1</sup>-(p-Arsonobenzyl)-sulfanilamids*. (I. vgl. C. 1948. II. 716.) Aus diazotiertem N-(p-Aminobenzyl)-acetamid u. Na-Metaarsenit wird nach BART (Liebigs Ann. Chem. 429. [1922.] 55) N-(p-Arsonobenzyl)-acetamid (I) u. aus diesem durch Verseifung p-Arsonobenzylamin (II), H<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO(OH)<sub>2</sub> hergestellt. Durch Red. von I bzw. II mit SO<sub>2</sub> in Ggw. von KJ u. HCl erhält man die entsprechenden Arsenoso- bzw. Arsenosoverbb., z. B. p-Arsonosobenzylamin, H<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·As(OH)<sub>2</sub>. Die Kondensation von II mit p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid führt zu N<sup>1</sup>-(p'-Arsonobenzyl)-p-acetamidobenzolsulfonamid (III), das sich zu N<sup>1</sup>-(p-Arsonobenzyl)-sulfanilamid, H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO(OH)<sub>2</sub> (IV), verseifen läßt. Durch Red. von III bzw. IV mit Phenylhydrazin in Ggw. von Methanol werden die entsprechenden Arsenosoverbb., z. B. N<sup>1</sup>-(p-Arsonobenzyl)-sulfanilamid, H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO, erhalten. Bei der Red. von III bzw. IV mit NaHSO<sub>3</sub> dagegen entstehen Arsenobenzylverbb., die über NH-Brücken mit 2 Acetamino- bzw. Aminobenzolsulfonylresten verbunden sind, z. B. N.N'-(p-Arsonobenzyl)-bis-(p'-aminobenzolsulfonamid), (H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·As)<sub>2</sub>. — Das Sulfanilamidoderv. des Arsenobenzylamins bzw. die Acetylverbb. besitzen trypanocide u. spirochätocide Wirksamkeit u. geringe Toxizität. Ihr therapeut. Index bei Rückfallfieber von Mäusen läßt sich mit dem des Mapharsens vergleichen.

Versuche (Alle FF. sind korr.): *N-(p-Nitrobenzyl)-acetamid*, durch Acetylieren von Benzylamin u. anschließende Nitrierung mit rauchender HNO<sub>3</sub>, hellgelbe Platten, F. 130—131°. — *N-(p-Aminobenzyl)-acetamid*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, durch Red. des vorigen mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni u. A. unter Druck, Nadeln u. Platten aus Bzl., F. 93—95° (Dihydrochlorid, F. 186—189°). — *N-(p-Arsonobenzyl)-acetamid*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NAs (I), aus der Diazoverb. des vorigen u. Na-Metaarsenit in Ggw. von CuSO<sub>4</sub>, Nadeln aus W., schm. nicht unter 300°. — *p-Arsonobenzylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NAs (II), durch Verseifung von I mit NaOH, Nadeln, schm. nicht unter 300°. — *N-(p-Arsonosobenzyl)-acetamid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NAs, durch Red. von I mit SO<sub>2</sub>, F. 223—226°. — *p-Arsonosobenzylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NAs, durch Red. von II mit SO<sub>2</sub>, Pulver, F. 142,5° (Hydrochlorid, Pulver, schm. nicht unter 300°). — *N<sup>1</sup>-(p'-Arsonobenzyl)-p-acetamidobenzolsulfonamid*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SAs (III), aus II u. p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid in Ggw. von NaOH u. Aceton, Platten aus verd. Methanol, F. 300° Zers. — *N<sup>1</sup>-(p-Arsonobenzyl)-sulfanilamid*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SAs (IV), durch Verseifung von III, Nadeln aus W., Zers. bei 307—308°. — *N<sup>1</sup>-(p'-Arsonosobenzyl)-p-acetamidobenzolsulfonamid*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SAs, durch Red. von III mit Phenylhydrazin, Pulver, F. 215—219°. — *N<sup>1</sup>-(p-Arsonosobenzyl)-sulfanilamid*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SAs, durch Red. von IV mit Phenylhydrazin, Dihydrat, Pulver, F. 122—124°. — *N.N'-(p-Arsonobenzyl)-bis-(p'-acetamidobenzolsulfonamid)*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, durch Red. von III mit NaHSO<sub>3</sub>, gelbes Pulver. — *N.N'-(p-Arsonobenzyl)-bis-(p'-aminobenzolsulfonamid)*, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, durch Red. von IV mit NaHSO<sub>3</sub>, gelb, amorph. (J. org. Chemistry 13. 438—42. Mai 1948. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche Inc.) 132.1218

Moritz Kohn und Oskar Krasso, *Eine neue Anwendung der reduktiven Acetylierung*. Durch Einw. eines Gemisches von Essigsäureanhydrid, Essigsäure u. Zn-Staub auf halogenierte Nitrophenole erfolgt Red. der Nitrogruppe zur Aminogruppe sowie Acetylierung der letzteren (zweimal) u. der Oxygruppe. Es entstehen Triacetate von halogenierten Aminophenolen. Geht man von halogenierten Nitrophenoläthern aus, so tritt nur eine Acetylgruppe in die gebildete Aminogruppe ein. Man erhält halogenierte Acetylaminophenoläther. Folgende Verbb. wurden in der angegebenen Weise dargestellt: *2,4-Dibrom-6-aminophenoltriacetat*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>, aus 2,4-Dibrom-6-nitrophenol,

rhomboedr. Krystalle aus A., F. 150°. — 2,4-Dichlor-6-aminophenoltriacetat, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NCI<sub>2</sub>, analog, Prismen aus A., F. 112°. — 2-Brom-4-chlor-6-aminophenoltriacetat, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NCIBr, Krystalle aus A., F. 144°. — 2-Chlor-4-brom-6-aminophenoltriacetat, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NCIBr, Krystalle aus A., F. 116°. — 2-Brom-4-methyl-6-aminophenoltriacetat, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NBr, Krystalle aus A., F. 110°. — 4-Brom-2-acetaminanisol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 4-Brom-2-nitroanisol, Blättchen aus Bzl.-Ligroin, F. 122°. (J. org. Chemistry 13. 329—30. Mai 1948. Wien, Wiener Handelsakad.) 132.1260

W. E. Bachmann, J. M. Chemerda, N. C. Deno und E. C. Horning, *Die Oxynitrierung von Benzol zu 2,4-Dinitrophenol*. Zur Darst. von 2,4-Dinitrophenol (I) aus Bzl. hat sich folgendes Verf. als das zweckmäßigste erwiesen: Eine 10,65 mol. HNO<sub>3</sub>-Lsg., die 0,37 Mol Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält, wird bei 50° unter Rühren tropfenweise mit Bzl. versetzt. Es entstehen 68,4(%) I, 4 Pikrinsäure, 7,8 Nitrobenzol, 0,07 o-Dinitrobenzol, 1,0 p-Dinitrobenzol, 0,05 2.2'.4.4'-Tetranitrodiphenylamin (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 201—203°), 9,7 CO<sub>2</sub> u. 2,5 Oxalsäure. Etwa 7,5 Bzl. entweichen mit dem CO<sub>2</sub>. — Aus andern Ausgangsstoffen werden unter den gleichen Arbeitsbedingungen folgende Ausbeuten erhalten: Aus Nitrosobenzol 67,9(%) I, 6,6 Nitrobenzol, 1,3 Dinitrobenzol u. 3 Oxalsäure; aus Benzoldiazoniumnitrat 69,5 I, 0 Nitrobenzol, 0 Dinitrobenzol u. 5 Oxalsäure; aus Phenol 71,3 I, 0 Nitrobenzol, 0 Dinitrobenzol u. 6 Oxalsäure. — Die Nitrierung von I erfolgt in der Weise, daß 98%ig. HNO<sub>3</sub> tropfenweise zu einer Lsg. von I in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben wird, worauf man 15 Min. rührt u. 15 Min. auf 65° erwärmt. Die Ausbeute an *Pikrinsäure* (F. 121—122,5°) beträgt dann 96,5%. Mn-Ionen sind der Nitrierung von I förderlich. (J. org. Chemistry 13. 390—94. Mai 1948. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) 132.1260

James Cason, Charles F. Allen und Sidney Goodwin, *Herstellung der Chlortoluchinone*. Während 5-Chlortoluchinon durch Behandlung von Toluchinon mit HCl u. Oxydation des gebildeten 5-Chlortoluhydrochinons in 69%ig. Ausbeute erhalten wird u. 6-Chlortoluchinon durch Chlorierung von o-Kresol u. Oxydation des gebildeten 4,6-Dichlor-o-kresols in 42%ig. Ausbeute entsteht, kann 3-Chlortoluchinon (vgl. RARFORD, Amer. Chem. J. 46. [1911.] 425) durch Nitrieren von m-Kresol, Chlorieren des 4-Nitro-m-kresols in essigsaurer Lsg., Red. des 2-Chlor-4-nitro-m-kresols (I) mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl u. Oxydation des 2-Chlor-4-amino-m-kresols (II) mit Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nur in einer Gesamtausbeute von weniger als 4% dargestellt werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die beiden ersten Stufen der Rk. nur mit 18%ig. bzw. 25%ig. Ausbeute verlaufen u. I daher nur in 4,5%ig. Ausbeute anfällt. Eine erhebliche Steigerung der Ausbeute wird dadurch erzielt, daß man 6-Chlor-2-nitrotoluol, das leichter als I erhältlich ist, als Ausgangsstoff verwendet. Dieses Prod. geht bei der elektrolyt. Red. in II über. Die Oxydation von II zu 3-Chlortoluchinon wird zweckmäßig mit Dichromat vorgenommen. Die Ausbeute in beiden Stufen beträgt 67—78%.

Versuche: 5-Chlortoluchinon, durch Einw. von wss. HCl auf Toluchinon u. anschließende Oxydation mit Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus Hexan, F. 102,8—103,9°, Ausbeute 69%. — 6-Chlortoluchinon, durch Behandlung von o-Kresol mit Cl<sub>2</sub> in Ggw. von Eisessig u. anschließende Oxydation mit CrO<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus verd. A., F. 89,9—90,2°, Ausbeute 42%. — 4-Nitro-m-kresol, durch Nitrieren von m-Kresol mit verd. HNO<sub>3</sub>, Krystalle aus W., F. 125—126°, Ausbeute 18%. — 2-Chlor-4-nitro-m-kresol (I), durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in eine Lsg. des vorigen in Eisessig, Nadeln aus Bzl., F. 133,5—134,6°, Ausbeute 25%. — 2-Chlor-4-amino-m-kresol (II), durch Red. von I mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl, F. 162—166° Zers. (Diacetylderiv., F. 177—180°). — 3-Chlortoluchinon, durch Oxydation von II mit Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ausbeute (berechnet auf I) 87%, oder durch elektrolyt. Red. von 6-Chlor-2-nitrotoluol (F. 35—40°) unter Verwendung einer zylindr. Pt-Kathode u. einer 75%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Kathodenfl. bei 50—70° nebst Oxydation des entstandenen (nichtisolierten) II mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ausbeute 67—78%, gelbe Nadeln aus Hexan, F. 54,9—55,8°. (J. org. Chemistry 13. 403—08. Mai 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 132.1350

E. Gryszkiewicz-Trochimowski, W. Schmidt und O. Gryszkiewicz-Trochimowski, *Über einige halogenierte aliphatische oder isocyclische Nitrile*. Zur Feststellung der lacrimogenen Wrkg. der einzelnen Prodd. u. des Einfl. der chem. Struktur auf diese Wrkg. wurden von Vff. Nitrile von β-Chlor- u. β-Bromacrylsäure der „trans“-Reihe dargestellt. Die Reizwrkg. ist bei dieser größer als bei den gesättigten Nitrilen.

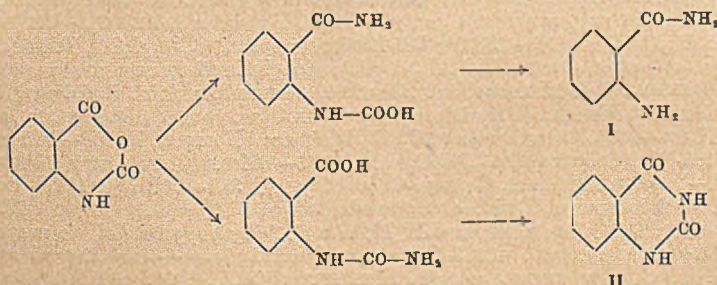
Versuche: trans-β-Chloracrylsäurenitril, aus der trans-β-Chloracrylsäure über das Chlorid (Kp. 115—115,5°) u. das Amid (Schuppen, F. 143,5—145°), prismat. Krystalle von stechendem Geruch, F. 45—46°, Kp. 120—122°, sehr flüchtig u. bei gewöhnlicher Temp. leicht sublimierbar. — trans-β-Bromacrylsäurenitril, über das Chlorid (rötliche, die Augen sehr angreifende Fl., Kp.<sub>15</sub> 38—39°) u. das Amid (Krystalle



aus Methanol, F. 155—156°, aus Ae. F. 56—58°, Kp. 143,5—145°, flüchtig u. leicht sublimierbar, greift die Augen stärker an, zers. sich teilweise u. wird braun. — *Dichlormaleinsäurediamid*, aus dem *Semialdehyd der Dichlormaleinsäure* über die *Dichlormaleinsäure*, deren Anhydrid u. *Dichlorid* (Fl., Kp.<sub>10</sub> 74,5—75°, greift Augen u. Atmungsorgane stark an), prismat. Krystalle, F. 126—127° Zers.; geht leicht in das *Dichlormaleinimid*, F. 17,9°, aber nicht in das *Dinitril* über. — *3.5-Dimethylbenzoesäure* (*Methylester*, F. 32—33°, Kp. 239—240°, Geruch nach Rosen) über das *Säurechlorid* (Kp.<sub>11</sub> 111—112°) u. *Säureamid* (F. 135—135,5°, F. 42—43°. — *Uvitinsäuredinitril*, aus *Uvitinsäure* (5-Methylisophthalsäure) über das *Säurechlorid* (Nädelchen, F. 42—43°) u. *Diamid* (F. 152—153°), Nädelchen, F. 126,5—127°, leicht sublimierbar. — *ω-Chlorxylonitril*, F. 79—80°, u. *ω.ω'-Dichlorxylonitril*, F. 66—67°, durch Chlorieren von Xylonitril bei 145—150°; sowie *ω-Bromxylonitril*, F. 87—88°, durch Bromieren von Xylonitril bei 160°. — *ω-Chlor-m-cyanacetophenon*, F. 86—86,5°, u. *ω-Brom-m-cyanacetophenon*, F. 65,5—66,5°, durch Halogenierung von m-Cyanacetophenon in Eisessig unter Bestrahlung. — *β-Chlorvinyl-p-chlorphenylketon*, aus *β-Chloracrylsäurechlorid* u. Chlorbenzol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub>, gelbliche Krystalle, F. 37,5 bis 38,5°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 593—96. Mai/Juni 1948.)

259.1616

Roger P. Staiger und E. C. Wagner, *Isatosäureanhydrid*. II. Mitt. *Reaktionen von Isatosäureanhydrid mit Ammoniak*. (I. vgl. CLARK u. WAGNER, J. org. Chemistry 9, [1944.] 55.) Der Verlauf der Rk. zwischen Isatosäureanhydrid u. NH<sub>3</sub> hängt von dem Molverhältnis der Komponenten u. der Konz. des NH<sub>3</sub> ab. Ist NH<sub>3</sub> in nur geringem Überschuß u. geringer Konz. vorhanden, so entsteht zunächst *Isatosäure* u. aus dieser durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung *Anthranilsäureamid* (I). Liegt jedoch NH<sub>3</sub> in erheblichem Überschuß u. hoher Konz. vor, so wird in zunehmendem Maße zunächst *Uramidbenzoesäure* u. aus dieser durch Ringschluß *Benzoylenharnstoff* (II) erhalten. Bei Anwendung



von 2,5 Mol NH<sub>3</sub> in 1mol. Konz. bilden sich 92,5% I u. 0% II, bei 5 Mol NH<sub>3</sub> in 2mol. Konz. 91,0% I u. 10,4% II, bei 10 Mol NH<sub>3</sub> in 4mol. Konz. 78,2% I u. 20,4% II, bei 20 Mol NH<sub>3</sub> in 8mol. Konz. 65,3% I u. 34,1% II, bei 40 Mol NH<sub>3</sub> in 16 mol. Konz. 55,4% I u. 41,8% II. Die Umsetzung läßt sich durch das obige Schema ausdrücken. (J. org. Chemistry 13, 347—52. Mai 1948. Philadelphia, Pa., Ursinus Coll., u. Collegeville, Pa., Univ. of Pennsylvania.) 132.1732

Heinrich Rinderknecht und Carl Niemann, *Die Veresterung von acylierten α-Aminosäuren*. Wie VII. feststellten, sind gewisse acylierte α-Aminosäuren durch einfaches Erhitzen der alkohol. Lsg. der Säure auf 180° ohne Katalysatoren veresterbar. Eine Anzahl der Säuren bildet jedoch an Stelle der Ester andere Prodd.; so entsteht z. B. mit Benzoyl-*l*-arginin als Hauptprod. rac. 5-Benzamidopiperidon-(2). Nach unveröffentlichten Verss. von NIEMANN ist das Verf. auch zur Veresterung der Ketale von Polyoxysäuren, wie 1.2; 3.4-Diisopropyliden-d-galakturonsäure, anwendbar.

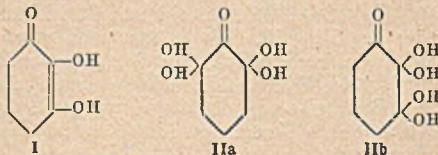
Versuche: *Hippursäuremethylester*, aus der Säure in Methanol bei einem Anfangsdruck von 70 at H<sub>2</sub> bei 25° durch Erhitzen auf 180—185°, aus Bzl. F. 81—82°. — *Benzoyl-dl-alaninmethylester*, aus Benzoyl-dl-alanin in Methanol bei 180° (12 Stdn.), aus Bzl. F. 80—82°. — *Carbobenzoxy-dl-alaninmethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus der Säure in Methanol wie voriger, aus Ligroin F. 49—50°. — *5-Benzamidopiperidon-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I), aus α-Benzoyl-*l*-arginin in Methanol bei 170° (15 Stdn.), aus W. F. 183 bis 184°, lieferte bei der Hydrolyse mit 20%ig. HCl dl-Ornithin (isoliert als Dipikrat, F. 198—199°). Erhitzen von d-Benzoyl-*l*-nitroarginin in Methanol auf 170° (17 Stdn.) ergab I in 68%ig. Ausbeute. — *Benzoessäuremethylester*, aus der Säure in Methanol bei 185° (15 Stdn.), Kp.<sub>12</sub> 83°. — *Milchsäuremethylester*, aus der Säure in Methanol bei 170° (14 Stdn.), Kp. 143—145°. — Erhitzen von Gallussäuremonohydrat in Methanol

(14 Stdn. auf 200°) ergab in 98%ig. Ausbeute *Pyrogallol*, F. 129—130°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2605—06. Juli 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Sater and Crellin Laborr. of Chem.) 152.1764

**Herbert E. Ungnade**, *Die Isomeren des 4-Phenyl- und 4-Cyclohexylcyclohexanols*. Bei der Red. von 4-Phenylcyclohexanon mit Na u. A. entsteht *trans-4-Phenylcyclohexanol* (I), bei der katalyt. Hydrierung (Ni) dagegen *cis-4-Phenylcyclohexanol* (II). Durch Erhitzen von II mit Na auf 200° erfolgt Umwandlung in I. In analoger Weise wird 4-Cyclohexylcyclohexanon zu *trans-4-Cyclohexylcyclohexanol* (III) red. bzw. zu *cis-4-Cyclohexylcyclohexanol* (IV) hydriert u. IV in III übergeführt. Bei der Hydrierung wird jedoch IV nicht unmittelbar, sondern über das Dinitrobenzoat isoliert. Ferner wird III aus I u. ebenso IV aus II durch katalyt. Hydrierung (Pt) erhalten. Dabei verläuft die Hydrierung von II fast doppelt so schnell wie die von I. Bei weiterer Hydrierung entsteht schließlich Dicyclohexyl.

**Versuche** (Zum Umkrystallisieren wurde, falls nicht anders angegeben, Ligroin benutzt.): *4-Phenylcyclohexanon*, durch Oxydation eines 4-Phenylcyclohexanolgemisches mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Reinigung über das Oxim, F. 78—79° (Oxim, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 112—113°). — *trans-4-Phenylcyclohexanol* (I), durch Kochen des vorigen mit A. u. Na, F. 118—118,5° (Phenylurethan, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 140—140,5°; Benzoat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 104,5—105,5°); p-Toluolsulfonat, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S, Krystalle aus Methanol, F. 98,2—98,7°). — *cis-4-Phenylcyclohexanol*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (II), durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von RANEY-Ni u. Methanol unter 30 mm Druck u. Reinigung auf chromatograph. Wege, F. 76—77° (Phenylurethan, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 140,5—141°). Geht durch 3std. Erhitzen mit Na auf 200° in I über. — *4-Cyclohexylcyclohexanon*, durch Oxydation eines 4-Cyclohexylcyclohexanolgemisches mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Reinigung über das Oxim, Kp.<sub>0,1</sub> 70—72° (Oxim, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, Krystalle aus PAc., F. 101 bis 102°). — *trans-4-Cyclohexylcyclohexanol* (III), durch Red. des vorigen mit Na u. A. oder durch Hydrierung von I in Ggw. von Pt u. Essigsäure, F. 103,5—104° (Phenylurethan, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 156—156,8°; 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 149,5—150°). — *cis-4-Cyclohexylcyclohexanol*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O (IV), durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von RANEY-Ni u. Methanol bei 28° unter 30 mm Druck u. Reinigung über das 3,5-Dinitrobenzoat oder durch Hydrierung von II in Ggw. von Pt u. Essigsäure, Krystalle aus PAe., F. 92—93° (Phenylurethan, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, zwei Formen, F. 107—108° u. F. 111 bis 112°; 3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 161—162°). Geht durch Erhitzen mit Na auf 200—210° in III über. (J. org. Chemistry 13, 361—70. Mai 1948. Columbia, Mo., Univ. of Missouri u. Univ. of Colorado.) 132.1934

**B. Pecherer, L. M. Jampolsky und H. M. Wuest**, *Dihydropyrogallol, ein neues Endiol, und sein Oxydationsprodukt. 1.2.3-Cyclohexantriondihydrat — ein Ketonisomeres des Pyrogallols*. Nach der zuerst von KLINKEFFUSS (A. P. 1 965 499) zur Darst. von Dihydroresorcin angewandten Meth. stellten Vff. durch katalyt. Hydrierung von Pyrogallol in Ggw. von 1 Mol Alkali ein neues Endiol, das *Dihydropyrogallol* (I), her; 4-substituierte Pyrogallole sind in dieser Weise nicht hydrierbar. I ist ein typ. Endiol, es verhält sich wie eine einbas. Säure, verbraucht zwei äquivalente J u. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine dunkelblaue Färbung, die allmählich ausbleicht; es wurde weiter charakterisiert durch Darst. eines *Monoacetals* u. des *Bis-* u. *Trisphenylhydrazons* des *1.2.3-Cyclohexantrions*. Die Oxydation von I, das ursprünglich als Stabilisator für Nahrungsfette hergestellt wurde, mit J<sub>2</sub> nach der für Reduktinsäure angewandten Meth. von REICHSTEIN u. OPPENAUER (Helv. chim. Acta 17. [1934.] 290) ergab *1.2.3-Cyclohexantriondihydrat* (IIa oder IIb), ein Ketonisomeres des Pyrogallols, während mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von Fe<sup>+++</sup>-Ionen ein Prod. der Zus. [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>]<sub>x</sub>, dessen Konst. noch unbekannt ist, entstand.

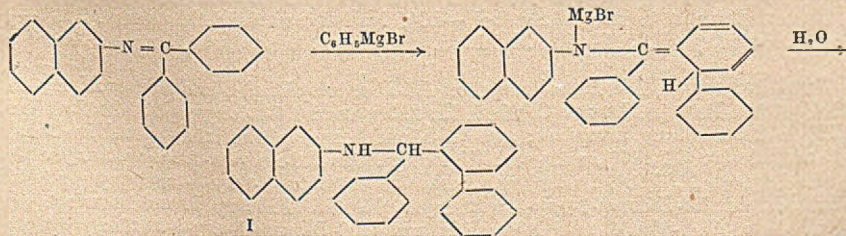


**Versuche**: *Dihydropyrogallol*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (I), durch katalyt. Hydrierung von Pyrogallol in wss. NaOH (1:1 Mol) in Ggw. von RANEY-Ni, nach Ansäuern mit HCl Nadelbüschel aus Bzl., die beim Trocknen in Platten umgewandelt werden, F. 114°, ist an trockener Luft einige Tage beständig, in inerte Atmosphäre blieb es zwei Jahre unverändert. *Monoacetal*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, mit Acetanhydrid in Pyridin, Prismen aus Essigester, F. 154—155,5°; färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> purpurrot. — *1.2.3-Cyclohexantrion-1.3-bis-[phenylhydrazon]*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus I in verd. Essigsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin bei 100°, bronzerote Krystalle aus Methanol, F. 131—132,5°. — *1.2.3-Cyclohexantriontris-[phenylhydrazon]*, aus vorigem mit Phenylhydrazin bei 130° (2 Stdn.), gelbe Krystalle aus A., F. 186°. — *1.2.3-Cyclohexantriondihydrat*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (II), durch

allmähliches Zugeben von J<sub>2</sub> zu einer Lsg. von I in W. (+ etwas CCl<sub>4</sub> oder eines anderen organ. Lösungsm.) bei 3—5°; nach Zugeben von frisch gefülltem AgCl zur Umwandlung der HJ in HCl wurde mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, filtriert u. im Vakuum unterhalb 35° eingengt, Krystalle aus Essigester, F. 106°. II red. AgNO<sub>3</sub> langsam, ammoniakal. AgNO<sub>3</sub> sofort u. gibt mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. Mit Phenylhydrazin entstand 1.2.3-Cyclohexantrion-1.3-bis-[phenylhydrazon], F. 131—133°; mit H<sub>2</sub>S in W. entstand I. Mit Acetanhydrid (+ etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei 0° lieferte II *Pyrogalloltriacetat*, aus A. F. 160,5 bis 162°. — *Verb.* [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>]<sub>x</sub>, aus I in W. (+ etwas FeCl<sub>3</sub>) mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 45°, Krystalle aus Essigester-Ae., F. 169—170° Zers.; lieferte mit Phenylhydrazin (+ etwas Essigsäure) 1.2.3-Cyclohexantriontris-[phenylhydrazon]. Reagiert nicht mit J<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>S. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2587—89. Juli 1948. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc., Res. Laborr.) 152.1988

J. A. Robertson, *Herstellung von Oximen und N-Alkylhydroxylaminen durch Hydrierung von α-Chlornitroverbindungen.* 1-Chlor-1-nitrocyclohexan, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, erhältlich durch Einw. von Cl<sub>2</sub> auf Na-Nitrocyclohexan in wss. Medium bei —5 bis 0°, Kp. 81—82°, geht bei der Hydrierung in Ggw. von Pd (auf Holzkohle) u. Methanol unter Aufnahme von 2 Mol H<sub>2</sub> in *Cyclohexanonoxim*, F. 88°, über. Die Ausbeute beträgt 80%. Arbeitet man unter 500 at H<sub>2</sub>-Druck, so ist das Ergebnis das gleiche. Wird jedoch W., z. B. in Form einer verd. NaOH-Lsg., als Verdünnungsmittel benutzt, so entsteht *Nitrocyclohexan*, Kp. 22 95°, in 75%ig. Ausbeute u. außerdem *Cyclohexanon*. Wenn man aber die Hydrierung in Ggw. von Pt-Oxyd u. A. vornimmt, so erhält man unter Aufnahme von 3 Mol H<sub>2</sub> *N-Cyclohexylhydroxylamin*hydrochlorid, aus dem die freie Base, F. 140°, durch Zusatz von NaOH gewonnen wird. Ausbeute 65%. — Der Vf. nimmt an, daß bei der Red. als Zwischenprod. sich die saure Form der Nitroverb., C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>:NO·OH, bildet. — Analog dem oben beschriebenen Verf. läßt sich 2-Chlor-2-nitropropan in Ggw. von Pd u. Methanol zu *Acetonoxim*, F. 58°, reduzieren. Ausbeute 36%. (J. org. Chemistry 13, 395—98. Mai 1948. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.) 132.2040

Henry Gilman und John Morton, *Die Reaktion von Benzophenon-β-naphthyl mit Phenylmagnesiumbromid und mit Phenyllithium.* Wie früher (GILMAN, KIRBY u. KIRNEY, J. Amer. chem. Soc. 51, [1929.] 2252) gefunden wurde, liefert C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr mit Benzophenonanil unter 1.4-Addition an das aus der Anilbindung u. einer der Benzhydryliden-Phenylgruppen bestehende konjugierte Syst. nach Hydrolyse u. Wanderung eines H-Atoms o-Phenylbenzhydriylanilin. In entsprechender Weise entstand aus Benzophenon-β-naphthyl mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae.-Toluol bei 90—100° o-Phenylbenzhydriyl-β-naphthylamin (I) nach untenstehendem Schema. I lieferte beim Kochen mit alkohol. HCl 9-Phenylfluoren; seine Konst. wurde bewiesen durch Synth. aus o-Biphenylmagnesiumjodid mit Benzal-β-naphthylamin. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li lieferte mit dem gleichen Naphthyl in sd. Ae. unter 1.2-Addition *Triphenylmethyl-β-naphthylamin*, das zum Vgl. durch Kondensation von Triphenylcarbinol mit β-Naphthylamin in Eisessig dargestellt wurde.



Versuche: *Benzophenon-β-naphthyl*, aus Benzophenonanil mit β-Naphthylamin über freier Flamme unter Abdestillieren von Anilin, grünliche Krystalle aus absol. A., F. 96—97°. — *o-Phenylbenzhydriyl-β-naphthylamin* (I), aus vorigem mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae.-Toluol bei 90—100° (10 Stdn.); nach Hydrolyse mit ammoniakal. NH<sub>4</sub>Cl u. Wasserdampfdest. aus dem Rückstand ein Pulver vom F. 185—186° (aus A.-Toluol); in einem Falle schied sich, nachdem alles I auskryst. war, aus der A.-Toluol-Lsg. nach einigen Wochen in geringer Menge ein Harz aus, dessen Zus. noch nicht ermittelt wurde. — Spaltung von I durch Kochen mit konz. HCl in 95%ig. A. ergab 9-Phenylfluoren u. β-Naphthylamin. Unter gleichen Bedingungen entstand aus Triphenylmethyl-β-naphthylamin *Triphenylmethan* u. β-Naphthylamin. — Rk. von o-Biphenylmethyl-MgJ (aus dem Jodid mit Mg unter Zusatz von Cu-Mg-Legierung) mit Benzal-β-naphthylamin in Ae.-Toluol bei 90° (8 Stdn.) ergab I, F. 185—186°. — *Triphenylmethyl-β-naphthylamin*, aus dem Naphthyl mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in sd. Ae. (6 Stdn.); nach Hydro-

lyse mit W. u. Wasserdampfdest. Krystalle aus A.-Toluol, F. 185—186° (starke Depression beim Misch-F. mit I); entstand auch bei  $\frac{1}{2}$ std. Kochen von Triphenylcarbinol mit  $\beta$ -Naphthylamin in Eisessig. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2614—15, Juli 1948. Ames, Ia., Iowa State Coll.) 152.2650

R. H. Thomson, *Die Chlorierung von 1.5-Dioxy-naphthalin*. Bei der Chlorierung von 1.5-Dioxy-naphthalin, dessen OH-Gruppen verestert oder veräthert sind, ist der Reaktionsverlauf in folgender Weise von der Natur der Ester- oder Ätherreste u. von der Art der Chlorierung abhängig: Bei der Einw. von Cl<sub>2</sub> auf 1.5-Diacetoxynaphthalin (I) in Ggw. von Eisessig entsteht 2.4-Dichlor-5-acetoxy-1-naphthol, das bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in 2-Chlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon (II) übergeht. Führt man die Chlorierung von I in Ggw. von Eisessig u. Pyridin aus, so erhält man 2.4.4-Trichlor-5-acetoxy-1-oxo-1.4-dihydronaphthalin, das durch CrO<sub>3</sub> ebenfalls zu II oxydiert wird. Durch Chlorierung von II wird 2.3-Dichlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon (III) hergestellt. Sowohl II wie auch III liefern mit Anilin 3-Anilino-2-chlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon. WHEELER u. MATTOX (J. Amer. chem. Soc. 55, [1933.] 686) haben die Trichlorverb. fälschlich als 4.4.8-Trichlor-5-acetoxy-1-oxy-3.4-dihydronaphthalin u. III fälschlich als 2.8-Dichlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon bezeichnet. — Wird 1.5-Dimethoxynaphthalin mit PCl<sub>5</sub> behandelt, so erfolgt Chlorierung in 4- bzw. in 4.8-Stellung. — Bei der Chlorierung von 5-Acetoxy-1-methoxynaphthalin mit Cl<sub>2</sub> werden die 2- u. 4-Stellung durch Cl besetzt.

Versuche: 2.4-Dichlor-5-acetoxy-1-naphthol, durch Chlorieren von 1.5-Diacetoxynaphthalin (I) in Ggw. von Eisessig, Nadeln aus Essigsäure, F. 159—160°. Gibt bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> 2-Chlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon (II), gelbe Nadeln, F. 143°. — 2.4.4-Trichlor-5-acetoxy-1-oxo-1.4-dihydronaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, durch Chlorieren von I mit Cl<sub>2</sub> in Ggw. von Eisessig u. Pyridin, Nadeln aus Ligroin, F. 174°. Gibt bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> oder beim Kochen mit A. II u. beim Erhitzen mit Anilin in Ggw. von A. 2-Anilino-5-acetoxy-1.4-naphthochinonanil, rotbraune Platten aus Aceton, F. 212°. — 2.3-Dichlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon (III), durch Chlorieren von II mit Cl<sub>2</sub>, gelbe Platten oder Nadeln aus A., F. 158—159°. — 3-Anilino-2-chlor-5-acetoxy-1.4-naphthochinon, aus dem vorigen oder aus II durch Erhitzen mit Anilin in Ggw. von A., rote Nadeln, F. 172°. — 4-Chlor-1.5-dimethoxynaphthalin, C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, durch Erwärmen von 1.5-Dimethoxynaphthalin mit PCl<sub>5</sub> oder durch Diazotieren von 4-Amino-1.5-dimethoxynaphthalin u. Behandeln der Diazoverb. mit CuCl, Blättchen aus verd. A., F. 122°. — 4.8-Dichlor-1.5-dimethoxynaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei der vorigen Rk. aus 1.5-Dimethoxynaphthalin, Platten aus Eisessig, F. 157°. — 2.4-Dichlor-5-acetoxy-1-methoxynaphthalin, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Chlorieren von 5-Acetoxy-1-methoxynaphthalin in Ggw. von Eisessig oder Methylieren von 2.4-Dichlor-5-acetoxy-1-naphthol mit Diazomethan in Ggw. von Ae. u. Chlf. bei -10°, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 112°. — 2.4-Dichlor-1-methoxy-5-naphthol, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Verseifung des vorigen mit konz. HCl, Nadeln aus verd. Methanol, F. 80°. — 2.4-Dichlor-1.5-dimethoxynaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Veräthern von 2.4-Dichlor-1.5-dioxy-naphthalin mit Diazomethan in Ggw. von Ae. bei -10°, Nadeln aus verd. Methanol, F. 74—75°. (J. org. Chemistry 13, 371—76, Mai 1948. Aberdeen, Schottland, Univ. of Aberdeen.) 132.2674

Ernst Bergmann, *Die Bromierung von 1.5-Dioxy-naphthalin und seinem Methyläther*. Nach CARTER, RACE u. ROWE (C. 1942, II, 2138) wird 1.5-Dioxy-naphthalin in Eisessig u. CCl<sub>4</sub> in 2.6-Stellung bromiert; aus 1.5-Dimethoxynaphthalin entstand in CCl<sub>4</sub> das 4.8-Dibromderiv. (F. 187°), während Vf. in Bzl. das 2.6-Dibrom-1.5-dimethoxynaphthalin, aus Ligroin F. 160°, in 20%ig. Ausbeute erhielt. 1-Oxy-5-methoxynaphthalin, das in CCl<sub>4</sub> zu 2.8-Dibrom-1-oxy-5-methoxynaphthalin (F. 130°) bromiert wird, ergab in Bzl. eine Mol.-Verb. aus letzterem mit 2.6-Dibrom-1-oxy-5-methoxynaphthalin (F. 150°), aus Bzl.-Ligroin u. Methylenchlorid F. 102°. Das Vorliegen einer Mol.-Verb. wurde durch Methylierung bewiesen: durch fraktionierte Krystallisation wurde zuerst (bei Raumtemp.) 2.6-Dibrom-1.5-dimethoxynaphthalin, aus Isobutylalkohol F. 160°, u. dann (bei 0°) 2.8-Dibrom-1.5-dimethoxynaphthalin, aus Methanol F. 86°, erhalten. Es scheint demnach die freie OH-Gruppe die Substitution durch Br in die o-Stellung, die Methoxygruppe in die p-Stellung zu dirigieren. In letzterem Falle trifft dies jedoch nur für CCl<sub>4</sub> zu, denn Bzl. als Lösungsm. wirkt diesem Einfl. wenigstens zu einem gewissen Grade entgegen. Mit 10 Mol Br<sub>2</sub> in Eisessig (12 Stdn. Raumtemp.) entsteht aus 1.5-Dimethoxynaphthalin 2.6-Dibrom-5-oxy-1.4-naphthochinon, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, dunkelrote Nadeln aus Butylacetat, F. 201°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1283—84, August. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.) 152.2674

R. H. Thomson, *Untersuchungen in der Juglonreihe. I. Mitt. Einige Halogenabkömmlinge und deren Umsetzung mit Anilin*. Juglon (5-Oxy-1.4-naphthochinon) geht

bei der Behandlung mit Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> in 2,3-Dihalogenderivv. über, die beim Erwärmen mit A. 1 Mol Halogenwasserstoff abspalten. WHEELER u. SCOTT (J. Amer. chem. Soc. 41. [1919.] 833) haben die dabei entstehenden Prodd. fälschlich als 2-Chlor- bzw. 2-Bromjuglon bezeichnet. In Wirklichkeit handelt es sich aber um 3-Chlor- bzw. 3-Bromjuglon. Das ergibt sich daraus, daß die bei der Oxydation von 2,4-Dichlor- oder 2,4-Dibrom-5-acetoxy-1-naphthol entstehenden Acetate, bei denen das Halogen in 2-Stellung sitzen muß, nicht mit denen ident. sind, die durch Acetylierung der oben genannten Monohalogenjuglone erhalten werden. — Bei fortgesetzter Bromierung von Juglon, 2,3-Dibromjuglon oder 2,6-Dibromjuglon entsteht ein und dasselbe Produkt. Dieses muß das 2,3,6-Tribromjuglon sein. Von WHEELER u. ANDREWS (vgl. J. Amer. chem. Soc. 43. [1921.] 2582) ist dieses Erzeugnis fälschlich als 2,3,8-Tribromjuglon bezeichnet worden. — Im 2,3-Dichlor- oder 2,3-Dibromjuglon ist das Halogen in 2-Stellung beweglich u. kann gegen den Anilinrest ausgetauscht werden; bei den Acetaten von 2,3-Dichlor- oder 2,3-Dibromjuglon wird jedoch unter denselben Bedingungen das Halogen in 3-Stellung durch den Anilinrest ersetzt. Ein ähnlicher unerwarteter Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome bei den freien u. den acetylierten Juglonen zeigt sich bei den Monohalogenderivaten. 2-Halogenjuglone gehen in 2-Anilinojuglone, 2-Halogenjuglonacetate aber in 2-Halogen-3-anilinojuglonacetate über. 3-Halogenjuglone werden in 3-Anilinojuglone, 3-Halogenjuglonacetate in 3-Anilinojuglonacetate umgewandelt. Im letzteren Falle bilden sich Spuren von 2-Anilino-3-halogenjuglonacetaten.

Versuche: 3-Chlorjuglon, durch Erhitzen von 2,3-Dichlorjuglon (goldbraune Nadeln aus A., F. 154°) mit A., orangefarbige Nadeln aus A., F. 166°, Ausbeute 83% (Acetat, gelbe Platten aus A., F. 147°). — 3-Bromjuglon, analog aus 2,3-Dibromjuglon (goldbraune Nadeln aus A., F. 169°), orangebraune Blättchen oder Nadeln aus Eisessig, F. 172°, Ausbeute 98% (Acetat, gelbe Platten aus A., F. 151,5°). — 2-Chlorjuglon, durch Oxydation von 2,4-Dichlor-5-acetoxy-1-naphthol u. Verseifung des Acetats, orangebraune Platten aus A., F. 112° (Acetat, gelbe Nadeln, F. 143°). — 2-Bromjuglon, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, analog aus 2,4-Dibrom-5-acetoxy-1-naphthol, orangefarbene Prismen aus Ligroin, F. 136°, Ausbeute 87% (Acetat, gelbe Nadeln, F. 158°). — 2,3,6-Tribromjuglon, durch Bromierung von Juglon oder von 2,3- oder von 2,6-Dibromjuglon in Ggw. von Eisessig, rote Nadeln, F. 172° (Acetat, gelbe Nadeln, F. 188°). — 2-Anilino-3-chlorjuglon, durch Erhitzen von 2,3-Dichlorjuglon mit Anilin (Acetat, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, rostrote Nadeln aus A., F. 183°). — 2-Anilino-3-bromjuglon, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, durch Erhitzen von 2,3-Dibromjuglon mit Anilin, violette Nadeln aus Aceton, F. 215°, Ausbeute 60% (Acetat, hellrote Nadeln aus Eisessig, F. 205°). — 3-Anilino-2-chlorjuglonacetat, aus 2-Chlor- oder 2,3-Dichlorjuglonacetat mit Anilin, rote Nadeln, F. 172°. — 3-Anilino-2-bromjuglonacetat, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 2-Brom- oder 2,3-Dibromjuglonacetat u. Anilin, rote Nadeln aus A., F. 162°, Ausbeute 51%. — 2-Anilinojuglon, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, durch Erhitzen von 2-Chlor- oder 2-Bromjuglon mit Anilin, rotviolette Nadeln aus Bzl., F. 247°, Ausbeute 63% (Acetat, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, rote Nadeln aus A., F. 204°). — 3-Anilinojuglon, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, durch Erhitzen von 3-Chlor- oder 3-Bromjuglon mit Anilin, Blättchen, F. 223°, Ausbeute 52%. — 3-Anilinojuglonacetat, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, durch Acetylierung des vorigen oder durch Erhitzen von 3-Chlor- oder 3-Bromjuglonacetat mit Anilin, rote Nadeln aus A., F. 168°. (J. org. Chemistry 13. 377—83. Mai 1948. Aberdeen, Schottland, Univ. of Aberdeen.) 132,2676

Wolfgang Griehl, Über eine neue Methode zur Herstellung von  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure.  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure entsteht aus Naphthalin in einer Stufe bei guter Ausbeute (65%) mit Oxydationsmitteln (hoch-%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Diacetylperoxyd, vorzugsweise KMnO<sub>4</sub>) in Ggw. von Essigsäureanhydrid bei dessen Siedepunkt. Diese dehydrierende Kondensation, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> + (CH<sub>3</sub>·CO)<sub>2</sub>O + 1/2 O<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H + CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, ergibt aus  $\beta$ -Naphthol  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthyllessigsäure, aus Anisol *o*-Methoxyphenyllessigsäure, aus Diphenyl *p*-Diphenyllessigsäure. Sie führte bei aliph. u. aliph.-aromat. Verbh. nicht zu den entsprechenden substituierten Essigsäuren: Aus Propylbenzol entsteht 3,4-Diphenylhexan, aus Phenyllessigsäureäthylester  $\alpha,\alpha'$ -Diphenylbernsteinsäurediäthylester. Essigsäureanhydrid allein ergibt unter den genannten Reaktionsbedingungen zu 40% Bernsteinsäureanhydrid. (Chem. Ber. 80. 410—12. Sept. 1947. Unterwellenborn.) 202,2702

M. S. Newman, Robert B. Taylor, Thomas Hodgson und A. B. Garrett, Trennung von Isomeren.  $\beta$ -(2- und 1-Naphthoyl)-propionsäure; ihre Ionisationskonstanten und Löslichkeiten sowie Trennungsmethode. Es ist schwierig, das durch die FRIEDEL-CRAFTS'sche Rk. aus Bernsteinsäureanhydrid u. Naphthalin hergestellte Isomerenmisch zu trennen. Durch Benutzung der unterschiedlichen Löslichkeiten u. Ionisationskonstanten gelingt dies. Zu einer Lsg. der Na-Salze dieser Isomeren gibt man Mineralsäure, wo-

durch fast reine  $\beta$ -(2-Naphthoyl)-propionsäure, F. 173—174° ( $\alpha$ -Isomeres, F. 131—132,5°) solange ausgefällt wird, bis die Fällung aus einem konstanten Verhältnis beider Isomeren zu bestehen beginnt. Gleichzeitig geben Vff. Werte für die Löslichkeiten, die Ionisationskonstanten u. die prozentuale Ionisation dieser Säuren in gesätt. Lsg. bei 25° an. (J. Amer. chem. Soc. 69, 1784—86. Juli 1947. Columbus, O., Ohio State Univ.) 337.2702

Louis F. Fieser und Richard B. Turner, *Naphthochinonsäuren und -ketole*. Dibornstein- u. Diglutarsäureperoxyd, darstellbar aus den Anhydriden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reagieren mit 2-Methyl-1.4-naphthochinon (I) in heißem Eisessig unter Bldg. von [2-Methyl-1.4-naphthochinonyl-3]-propion- u. -buttersäure mit einer Ausbeute bis zu 40%. Die Umsetzung von I mit dem Peroxyd des Halbesters der Sebacinsäure führt mit 41%ig. Ausbeute zum 9-[2-Methyl-1.4-naphthochinonyl-3]-pelargonsäureester. Die freie Säure wurde über das Säurechlorid mit Sulfonylamiden verknüpft, oder über das Diazoketon in ein Ketol übergeführt. — Aus 2-Oxy-1.4-naphthochinon wurde in entsprechender Weise das Ketol dargestellt. Die Ketole sind gelbe Substanzen, die Fehlingsche Lsg. reduzieren u. von Interesse wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft zum Corticosteron sind.

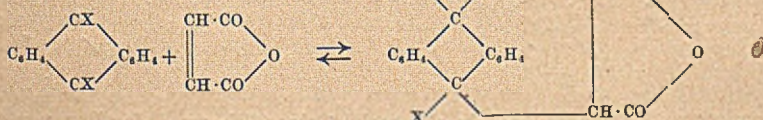
Versuche (Alle FF. sind korr.): Folgende in 3-Stellung durch R substituierte Derivv. des 2-Methyl-1.4-naphthochinons (I) wurden dargestellt: R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·COOH, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus I u. Diglutarsäureperoxyd, gelbe Kristalle aus Bzl.-Ligroin, F. 143,3 bis 144,1°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·COOH, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kristalle aus Bzl.-Ligroin, F. 145,9—146,5°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus I u. dem Peroxyd des Sebacinsäurehalbesters (erhältlich aus dem Säurechlorid des Sebacinsäurehalbesters u. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, F. 33,5 bis 35°), hellgelbe Mikropismen aus Ligroin, F. 68,2—69,4°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>H, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, schwachgelbe Nadeln aus Ligroin-Bzl., F. 91,4—91,8°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO-N<sup>1</sup>-sulfanilamid, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Säurechlorid u. Sulfanilamid in Aceton, hellgelbe Blättchen aus A., F. 192,4—193,1°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO-N<sup>4</sup>-sulfapyridin, C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, F. 175,5—175,9°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO-N<sup>4</sup>-sulfdiazin, C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, F. 204,3—204,5°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO-N<sup>4</sup>-sulfathiazol, C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 212,3—213,4°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO·CHN<sub>2</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Säurechlorid u. Diazomethan in Ae. bei -10°, Kristalle aus Bzl.-Ligroin, F. 121,8—122,2° Zers. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OH, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, durch Erwärmen des vorigen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Dioxan, Kristalle aus Bzl.-Ligroin, F. 105—106,3°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OCO·CH<sub>3</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus Bzl.-Ligroin, F. 88,6—89,4°. — 9-[2-Oxy-1.4-naphthochinonyl-3]-pelargonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, aus 2-Oxy-1.4-naphthochinon u. Disbacinsäureperoxyddiäthylester, aus Bzl.-Ligroin, F. 125—125,8°; *Athylester*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, aus Ligroin, F. 69,9—71,0°; *Acetat*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, schwachgelbe Mikropismen aus Bzl.-Ligroin, F. 90,4—91,2°; *Triacetat* der 9-[2-Oxy-1.4-naphthohydrochinonyl-3]-pelargonsäure, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, Mikropismen aus verd. A., F. 121,2—122°. — In 3-Stellung durch R substituierte Derivv. des 2-Acetoxy-1.4-naphthochinons: R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO·CHN<sub>2</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln aus Bzl.-Ligroin, F. 81,6—82,4°; *Isomeres*, cremefarbige Blättchen aus Bzl.-Ligroin, F. 122,6—123,6°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OH, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, gelbe Nadeln aus Bzl.-Ligroin, F. 58,8—60,6°; *Isomeres*, cremefarbige Körner aus Bzl.-Ligroin, F. 111,6 bis 112,2°. — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OCO·CH<sub>3</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>, gelbe Platten aus Bzl.-Ligroin, F. 84—84,8°; *Isomeres*, cremefarbige Blättchen aus Bzl.-Ligroin, F. 116,4—117°. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2338—41. Okt. 1947. Cambridge, Mass., Harvard-Univ.) 282.2711

Charles D. Hurd und James D. Mold, *1.9-Cyclohexylenfluoren, ein pentacyclisches Ringsystem*. Vers., durch Pyrolyse von 9-Chlor-9-phenylfluoren zum 1.9-o-Phenylfluoren zu gelangen, schlugen fehl; unter Abspaltung von HCl entstand lediglich ein Dimeres der genannten Verbindung. Auch war es nicht möglich, 1.9-Cyclohexylenfluoren (I) zu 1.9-o-Phenylfluoren zu dehydrieren; vielmehr erfolgte Ringaufspaltung von I unter Bldg. von 9-Phenylfluoren. — Die Synth. des in der Literatur noch nicht beschriebenen I wurde auf folgende Weise vorgenommen: Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (erhältlich aus Cyclohexanon u. Oxalsäureäthylester) wurde in Form seiner K-Verb. mit 9-Chlorfluoren kondensiert. Durch Verseifung, Entcarboxylieren u. Red. wurde 2-Fluorenylcyclohexanol erhalten, das mittels P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu I cyclisiert wurde. — Das erwähnte 9-Chlorfluoren wurde aus Fluorenol u. HCl hergestellt. Läßt man HBr auf Fluorenol einwirken, so erhält man, je nach den Versuchsbedingungen, 9-Bromfluoren, 10.10-Diphenylenphenanthron oder 9-Brom-9-(9'-fluorenyl)-fluoren.

Versuche (Alle FF. sind korr.): 9-Chlor-9-phenylfluoren, aus 9-Phenyl-9-fluorenol u. Acetylchlorid, F. 78—79°. Daraus durch Pyrolyse bei 260—270° ein KW-stoff der Formel C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>. — 9-Fluorenol, durch 4std. Hydrierung von Fluorenol

in Ggw. von Ni (auf Kieselgur) u. A. unter Druck bei 70—75°, Krystalle aus Bzl., F. 153—154°. — 9-Chlorfluoren, durch 24std. Einw. von konz. HCl auf das vorige, F. 91°. — 9-Bromfluoren, durch 36std. Einw. von 41%ig. HBr auf Fluorenol, Krystalle aus A., F. 104°. — 10.10-Diphenylphenanthron, durch Erhitzen von Fluorenol mit trockenem HBr in Ggw. von Eisessig, Krystalle aus Bzl., F. 257—258°. — 9-Brom-9-(9'-fluorenyl)-fluoren, bei der vorigen Rk., F. 190°. Liefert bei der Red. mit Zn-Staub unreines *Bisdiphenylenäthylen*, rote Krystalle aus A., F. 173—174°, u. beim Kochen mit alkohol. KOH *Bisdiphenylenäthan*, Krystalle aus Xylol, F. 241,5—242°. — 2-Fluorenylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, durch 24std. Kochen von K-Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit 9-Chlorfluoren in Ggw. von Bzl., Krystalle aus Eisessig, F. 133—133,5° (Oxim, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, Krystalle aus A., F. 170,5°). — 2-Fluorenylcyclohexanon, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O, durch 22std. Kochen des vorigen mit alkohol. KOH, Plättchen aus verd. A., F. 112,5—113,5° (Semicarbazon, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, F. 220°). — 2-Fluorenylcyclohexanol, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von Cu-Cr-Oxyd u. Dioxan unter Druck bei 150°, Krystallbüschel aus A., F. 122—122,5° (Phenylurethan, C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, 2 Formen, F. 144,5—146,5°, u. F. 167,5—168,5°). — 1.9-Cyclohexylenfluoren (I), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>, durch Erhitzen des vorigen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 111,5—112°. — 9-Phenylfluoren, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>, durch Kochen von I mit Pd-Holzkohle in p-Cymol-Lsg. oder durch 21std. Erhitzen von I mit Se auf 280—290°, Nadeln aus Methanol, F. 146,5—147°. (J. org. Chemistry 13. 339—46. Mai 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 132.2765

B. P. Fedorow, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Anthracenderivate*. VI. Mitt. *Über Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an einige meso-substituierte Anthracene*. (V. vgl. C. 1945. II. 116.) Die Rk. zwischen Anthracenderiv., die in meso-Stellung durch Chlor, Brom oder NO<sub>2</sub> substituiert sind, u. Maleinsäureanhydrid verläuft nach umst. Schema. Das Gleichgewicht der Rk. mit 9.10-Dichloranthracen in sd. Xylol liegt bei 74,97% des Anlagerungsprod. (9.10-Dichloranthracen-9.10-endo-α,β-bernsteinsäureanhydrid). Bei Anwendung von 1 Mol Dichloranthracen u. 2 Mol Maleinsäureanhydrid ist die Ausbeute an Anlagerungsprod. quantitativ. — Mit 9.10-Dibromanthracen wurde in sd. Xylol das Gleichgewicht bei 62,86% Anlagerungsprod. gefunden. Die Geschwindigkeit obiger Rk. ist für 9.10-Dichloranthracen > 9.10-Dibromanthracen > 9-Nitroanthracen > 9.10-Diphenylanthracen > 9.10-Dinitroanthracen. — 9-Nitroanthracen-9.10-endo-α,β-bernsteinsäureanhydrid, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, aus 123 g 9-Nitroanthracen



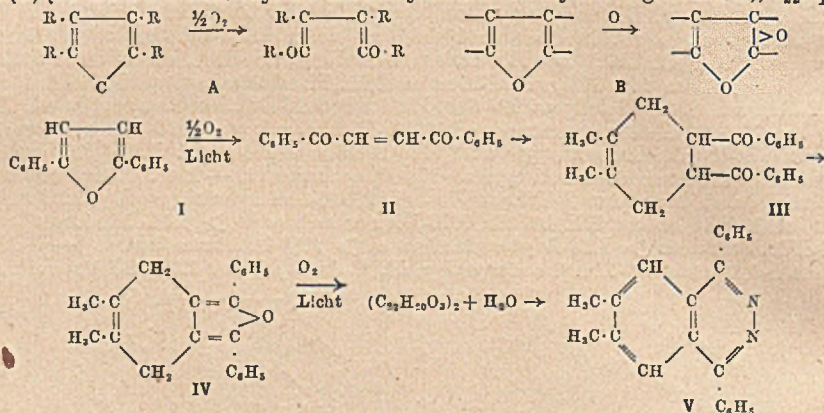
u. 0,54 g Maleinsäureanhydrid in 30 cem Xylol (7std. Kochen), Blättchen aus Xylol; F. 248,5—249°. — 9.10-Dinitroanthracen-9.10-endo-α,β-bernsteinsäureanhydridätherat, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus den Komponenten bei 200—210° u. Behandeln des Prod. mit A. im Wasserbad, Nadelchen aus Xylol, F. 250—253°. — Verbesserte Vorschriften zur Darst. der beiden Dihalogenenderiv. sind angegeben. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 309—15. Mai/Juni. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 119.2778

B. P. Fedorow, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Anthracenderivate*. VII. Mitt. *Synthesen von Rubicen und Isorubicen*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Durch Einw. von Oxalsäure u. Na-Formiat auf 1.4-Dichlor-9.10-diphenyl-9.10-dioxydihydroanthracen in Ggw. von Cu-Bronze u. Al-Pulver bei 365° wird ein neuer KW-stoff *Isorubicen*, C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>, F. 278—279° in rotbraunen Nadelchen erhalten. *Rubicen* selbst entsteht analog (in 70% der Theorie) aus dem isomeren 1.5-Dichlor-9.10-diphenyl-9.10-dioxydihydroanthracen oder (in geringer Ausbeute) nach FRIEDEL-CRAFTS aus 1.5-Dichlor-9.10-diphenylanthracen. Vf. empfiehlt allg. das Gemisch von Oxalsäure u. Na-Formiat als Reduktionsmittel für die schwerreduzierbaren Dirole der Anthracenreihe. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 397—404. Juli/Aug.) 185.2778

J. Cazier und F. Govaert, *Über einige quaternäre Derivate des Triaminomethyl-oxymethylmethans, des 3-Aminomethyl-3-brommethylloxacyclobutans und des 3.3-Diaminomethylloxacyclobutans*. *Tri-(trimethylaminomethyl)-oxymethylmethan* (I) entsteht durch 18std. Erhitzen von Tribrompentaerythrit u. N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in A. bei 175° im Rohr. Daneben u. bei höherer Temp. ausschließlich, bildet sich *Tetra-(trimethylaminomethyl)-methan*

(Ia); für diese Verb. ist das Verf. präparativ anwendbar. Auch aus dem Mono- u. Dibromhydrin des Pentacrythrits kann Ia erhalten werden. I kann in besserer Ausbeute aus 3,3-Dibrommethyloxacyclobutan u. N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei 150—155° gewonnen werden, auch hierbei bildet sich als Nebenprod. Ia. Wird die Rk. bei tieferer Temp. durchgeführt, so gelangt man zum 3-Trimethylaminomethyl-3-brommethyloxacyclobutan (II) (bei 65°, 4 Wochen), bzw. zum 3,3-Di-(trimethylaminomethyl)-oxacyclobutan (III) (bei 120°, 24 Stunden). — I, Hydrobromid, aus A. F. 226° Zers.; Hydrochlorid, aus A. F. 229° Zers.; Pikrat, aus W. F. 181—182°. — Ia, Hydrobromid, Sirup. — II, Pikrat, aus W. F. 70°. — Trimethylaminomethyl-dibrommethyloxymethylmethan, aus dem Hydrobromid von II u. HBr, aus A. F. 163—164°. — III, Dihydrat des Hydrobromids, F. 140—145° (Sintern bei 115—118°); Pikrat, aus W. F. 174—175°. (Bull. Soc. chim. belges 56, 251—60. Mai/Aug. 1947. Gent, Univ.) 218.2846

Günther O. Schenck, Über Autoxydation in der Furanreihe. III. Mitt. Ein allgemeines Schema der Autoxydation von Furanen. (II. vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 77, [1944.] 662.) Aus der Umsetzung von 2,5-Diphenylfuran (I) mit mol. O<sub>2</sub> in Bzl. zu α,β-Dibenzoylthiophen (II), das durch Bldg. von 4,5-Dimethyl-1,2-dibenzoylcyclohexen-(4) (III) mit Dimethylbutadien u. dessen weitere Umwandlung mit Essigsäureanhydrid + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 5,6-Dimethyl-1,3-diphenyl-4,7-dihydroisobenzofuran (IV) nachgewiesen wird, sowie aus der autoxydativen Überführung der letzteren Verb. in ein Prod. (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, F. 170—176°, das mit Hydrazin 6,7-Dimethyl-1,4-diphenylphthalazin (V) (auch aus 1,2-Dimethyl-4,5-dibenzoylbenzol mit Hydrazin gewinnbar), C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>,

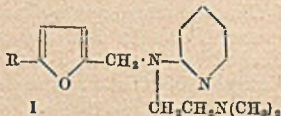


F. 246—248°, ergibt, wird auf ein allgemeingültiges Schema A der Furanautoxydation geschlossen. Nachw. der Bldg. von Carbonylgruppen wird erbracht durch Red. mit FEHLINGScher Lsg., Auftreten roter Färbung mit NaOH u. farbiger Fällungen mit p-Nitrophenylhydrazin für die Autoxydation von Brenzschleimsäuremethylester, Furfurylalkohol, Furfurylmethyläther, Propylfurylcarbinol. Ein weiteres Schema B wird erwähnt, wobei Angriff des O<sub>2</sub>-Mol. nach Art einer Diensynth. vermutet wird (vgl. BERGMANN u. MCLEAN, C. 1942, I. 2247). (Chem. Ber. 80, 289—97, Juli 1947. Halle, Univ., Chem. Inst.) 202.2852

John V. Heid und Robert Levine, Die Acylierung von Furan und Thiophen mit aliphatischen Anhydriden in Gegenwart von Bortrifluoridätherat. Durch raschen Zusatz von 14 g BF<sub>3</sub>·Ae. zu einer Mischung von 1 Mol Furan u. 1,15 Mol Essigsäureanhydrid, ½std. Rühren bei Zimmertemp. u. Zers. des Reaktionsprod. mit 200 ccm W. erhält man beim Aufarbeiten 2-Acetylfuran, Kp.<sub>6</sub> 45—48° (Semicarbazon, F. 149—150°, korr.), in 77%ig. Ausbeute. In ähnlicher Weise werden folgende Verbb. hergestellt: 2-Propionylfuran, Kp.<sub>6</sub> 61—63° (Semicarbazon, F. 186—187°, korr.), Ausbeute 81%; 2-n-Butyrylfuran, Kp.<sub>7</sub> 76—78° (Semicarbazon, F. 190—191°, korr.), Ausbeute 93%; 2-Acetylthiophen, Kp.<sub>7</sub> 80—81° (Semicarbazon, F. 190—191°), Ausbeute 73%; 2-Propionylthiophen, Kp.<sub>6</sub> 88—89° (Semicarbazon, F. 172,5—173,5°, korr.), Ausbeute 79%; 2-n-Butyrylthiophen, Kp.<sub>4</sub> 96° (Semicarbazon, F. 177°, korr.), Ausbeute 89%. — Die Rk. geht wahrscheinlich in der Weise vor sich, daß sich zunächst aus dem Katalysator u. dem Säureanhydrid ein Säureanhydrid-BF<sub>3</sub>-Komplex bildet, der sich an den heterocycl. Ring anlagert. Dann tritt Zers. unter Entstehung der Acylverb. u. eines Säure-BF<sub>3</sub>-Komplexes ein, der mit neuen Mengen des Anhydrids ebenso wie das Ätherat reagiert. (J. org. Chemistry 13, 409—12, Mai 1948. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.) 132.2860



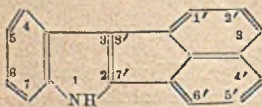
J. R. Vaughan jr. und G. W. Anderson, *Stoffe mit Antihistaminwirkung*. II. Mitt. *Furanderivate*. (Vgl. CLAPP u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 1206.) Darst. u. Unters. von *N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-furfuryläthylendiamin* (I, R = H) u. *N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-[5-bromfurfuryl]-äthylendiamin* (I, R = Br) wird beschrieben. I (R = H) wurde bereits von VIAUD (Technologie Produits pharmaceutiques 2. [1947.] 53; Drug Trade News [9] 22. [1947.] 63) als antihistaminwirksam erwähnt. Die Synth. erfolgte ausgehend von Furfuralkohol bzw. 5-Bromfurfuralkohol über die mit SOCl<sub>2</sub> in Toluol bei -30 bis -40° dargestellten instabilen Furfurylchloride, die direkt mit dem Na-Salz des N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-äthylendiamin ebenfalls in Toluol umgesetzt wurden. Beide Verb. sind hellgelbe instabile Öle, die sich rasch bei Raumtemp. u. langsam schon bei -80° zersetzen; durch Mineralsäuren werden sie in wenigen Sek. unter Bldg. blavioletter Lsgg. oder Teere zerstört. Sie sind jedoch gegen Alkalien u. organ. Säuren stabil u. wurden als kryst., nicht hygroskop. Dihydrogencitrate isoliert. Bei der Auswertung am Meerschweinchen erwies sich I (R = H) in Übereinstimmung mit VIAUD (l. c.) als ebenso wirksam wie Pyribenzamin (N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-benzyläthylendiamin), während I (R = Br) etwas weniger wirksam war. Beim Test auf akute Toxizität (24 Stdn.) an der weißen Maus durch intraperitoneale Injektion besaß I (R = H) die gleiche Toxizität wie Pyribenzamin, während I (R = Br) etwa 50% weniger tox. war.



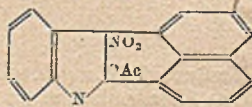
Versuche: *N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-furfuryläthylendiamin* (I, R = H), aus dem Na-Salz des N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-äthylendiamins (aus dem Amin mit NaH) mit dem Umsetzungsprod. von Furfuralkohol mit SOCl<sub>2</sub> (bei -30° in Toluol) in Toluol bei 15° (45 Min.), nach Hydrolyse mit W. wurde die Toluolschicht eingeeignet u. der Rückstand im Vakuum dest., Kp.<sub>0,7</sub> 136—137°, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5486; *Dihydrogencitrat*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, aus Methyläthylketon F. 95—97°. — *N.N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-[5-bromfurfuryl]-äthylendiamin* (I, R = Br), entsprechend vorigem unter Verwendung von 5-Bromfurfuralkohol, grünelbes Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 156—158°, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5603; *Dihydrogencitrat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub>Br · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, aus Methyläthylketon, F. 105—107°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2607—08. Juli 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Stamford Res. Laborr.) 152.2869

E. Campaigne, R. Clifford Bourgeois, Roger Garst, Walter C. McCarthy, Robert I. Patrick und Harry G. Day, *Die Synthese von β-3-Thienylalanin*. Zur Unters. auf seine Wrkg. als Phenylalanin antagonist synthetisierten Vff. *β-3-Thienylalanin* (I). Rk. von 3-Thienylbromid (aus 3-Methylthiophen mit N-Bromsuccinimid nach CAMPAIGNE u. LESUER, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1555) mit Na-Acetamidomalonester lieferte *3-Thienylacetamidomalonester*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>NS, aus W. F. 90—91°, der bei alkal. Hydrolyse nach Ansäuern u. Erhitzen *N-Acetyl-β-3-thienylalanin*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 148—149°, ergab. Völlige Hydrolyse des vorvorigen in Ba(OH)<sub>2</sub> lieferte nach Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Decarboxylierung u. Neutralisation mit BaCO<sub>3</sub> I, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, Krystalle aus W., F. 265 bis 267° Zers. (Bräunung bei 260°). (J. Amer. chem. Soc., 70, 2611. Juli 1948. Bloomington, Ind., Univ.) 152.2912

B. Bannister und S. G. P. Plant, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf polycyclische Indole*. XIV. Mitt. *Acenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indole*. (XIII. vgl. BEYTS, C. 1940. I. 543.) Vff. untersuchten die Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Deriv. des *Acenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indols* (I), das aus SIRCAR u. GOPALAN (J. Indian chem. Soc. 9. [1932.] 297; vgl. auch KORBZYNSKI, BRYDOWNA u. KIERZEK, Gazz. chim. ital. 56. [1926.] 903) durch FISCHER-Rk. aus Acenaphthenonphenylhydrazon dargestellt wurde. Bei Einw. von mol. Mengen HNO<sub>3</sub> auf das 1-Acetyl-, 1-Benzoyl-, 1-Carbomethoxy-, 1-Carbäthoxy- u. 1-Cinnamoylderiv. in heißer Essigsäure entsteht in jedem Falle das 6- (oder 4)-Nitroderiv. Darüber hinaus lieferten infolge der relativen Reaktivität der Doppelbindung in der 2.3-Stellung das 1-Carbomethoxy- u. das 1-Carbäthoxyderiv. die Additionsverb. *3-Nitro-2-acetoxy-2.3-dihydroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäuremethylester* bzw. -äthylester (II, R = CH<sub>3</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Auch das 1-Cinnamoylderiv. liefert offenbar eine Verb. von additivem Typus; ihre Zus. C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> läßt vermuten, daß neben Addition von OH u. OCOCH<sub>3</sub> an die Doppelbindung eine NO<sub>2</sub>-Gruppe als Substituent eingetreten ist. Mit dem 2-Chlor-5-nitrophenylhydrazon u. dem p-Bromphenylhydrazon des Acenaphthenons verläuft die FISCHER-



I

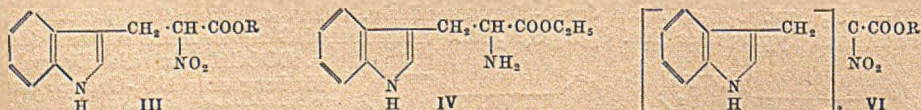
CO<sub>2</sub>R

II

Rk. in n. Weise; aus dem o-Nitrophenylhydrazon konnte jedoch nicht das entsprechende Indol erhalten werden.

Versuche: 1-Acetylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ON, aus I (F. 235°) mit Acetylchlorid in Aceton (+ 66%ig. wss. KOH), orangefarbene Prismen aus Cyclohexanon, F. 207°. In entsprechender Weise wurden mit Benzoylchlorid, Chlorameisensäuremethyl- u. -äthylester, Cinnamoylchlorid, Methyl- u. Äthylsulfat erhalten: 1-Benzoylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>ON, dunkelrote Prismen aus Essigsäure, F. 148—149°; Acenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäuremethylester, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, goldbraune Platten aus Essigsäure, F. 154°; Acenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäureäthylester, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, orangefarbene Nadeln aus Essigsäure, F. 106°; 1-Cinnamoylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ON, orangefarbene Platten aus Essigsäure, F. 166°; 1-Methylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, scharlachrote Platten aus Essigsäure, F. 204°; 1-Äthylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N, rote Platten aus Essigsäure, F. 182°. Alle Acylverb. wurden durch wss.-alkohol. KOH (1/2 Stde. Rückfluß) zu I hydrolysiert. Die Darst. des Benzoyl- u. Carbäthoxyderiv. gelang aus unerfindlichen Gründen nicht immer; unter gleichen Bedingungen konnte mit Phenylacetylchlorid das 1-Phenylacetylderiv. nicht erhalten werden. — 6- (oder 4)-Nitro-1-acetylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus der Acetylverb. in Eisessig bei 110° mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) in Essigsäure, orangefarbene Nadeln aus Essigsäure, F. 275°. — 6- (oder 4)-Nitro-1-benzoylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wie voriges aus der Benzoylverb., orangefarbene Nadeln aus Essigsäure, F. 225° Zers. — Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Acenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäuremethylester in Eisessig bei 115° ergab 6- (oder 4)-Nitroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäuremethylester, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, rote Nadeln aus Essigsäure, F. 243° Zers.; aus der Mutterlauge beim Stehen über Nacht 3-Nitro-2-acetoxy-2.3-dihydroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäuremethylester, Prismen aus Bzl., F. 208° Zers. Wurde die Rk. bei 100° durchgeführt, so war die Ausbeute an der Nitroverb. größer, doch konnte in diesem Falle kein Additionsprod. isoliert werden. — Analoge Behandlung des Äthylesters in Essigsäure bei 80° führte zur Abscheidung von 6- (oder 4)-Nitroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäureäthylester, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, goldgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 218 bis 219°; aus der Mutterlauge 3-Nitro-2-acetoxy-2.3-dihydroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol-1-carbonsäureäthylester, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 210—211° Zers. — Die Nitrierung der obigen Cinnamoylverb. in Essigsäure bei 100° lieferte zuerst 6- (oder 4)-Nitro-1-cinnamoylacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol, F. 261°, dann eine Verb. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus Bzl.-Pae., F. 225° Zers. — Aus Acenaphthenon-m-nitrophenylhydrazon (C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus den Komponenten in A., rote Nadeln aus Isoamylalkohol, F. 215° Zers.) mit konz. HCl in möglichst wenig A. (22 Stdn. am Rückfluß) erhaltenes 6- (oder 4)-Nitroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol ergab nach Cinnamoylierung das vorige Cinnamoylderiv. (F. u. Misch-F. 261°), das auch aus den 6- (oder 4)-Nitroderiv. der Acetyl-, Benzoyl- u. Carbomethoxyverb. nach Hydrolyse u. Cinnamoylierung erhalten wurde. — Acenaphthenon-o-nitrophenylhydrazon, analog dem m-Isomeren, rote Nadeln aus Isoamylalkohol, F. 175°; die Überführung in das Indol gelang nicht. — 7-Chlor-4-nitroacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus Acenaphthenon-2-chlor-5-nitrophenylhydrazon (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus den Komponenten bei 135—140°, gelbe Prismen aus Cyclohexanon, F. 226° Zers.) in A. mit konz. HCl (14 Stdn. am Rückfluß), orangefarbene Prismen aus Cyclohexanon, F. 279—282°. — 5-Bromacenaphthyleno-[7'.8':2.3]-indol, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>NBr, aus Acenaphthenon-p-bromphenylhydrazon (C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Br, aus den Komponenten in sd. A., gelbe Prismen aus A., F. 185° Zers.) mit wss.-alkohol. HCl (17 Stdn. am Rückfluß), orange-gelbe Nadeln aus Bzl., F. 200°; Ausbeute 55%. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1247—49. Ang. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) 152.2972

D. A. Lytle und D. I. Weisblat, Die Chemie von Nitroessigsäure und ihren Estern. I. Mitt. Die Alkylierung von Alkylnitroacetaten mit Gramin. Ester der Nitroessigsäure (I) werden durch Gramin (3-[Dimethylaminomethyl]-indol) (II) leicht alkyliert u. geben



Ester der  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(3-indol)-propionsäure (III) in guten Ausbeuten. III wird erhalten, wenn beide Komponenten in Xylol in Abwesenheit eines Katalysators erhitzt werden. Wird dagegen die Rk. in Ggw. katalyt. Mengen von gepulvertem NaOH durchgeführt, werden in guter Ausbeute Ester der Nitro-bis-(3-methylindol)-essigsäure (VI) gewonnen.

Katalyt. Red. von III führt zum *Athyl-dl-tryptophan* (IV), das durch kurzes Kochen mit 20%ig. NaOH *dl-Tryptophan* (V) ergibt.

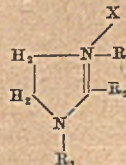
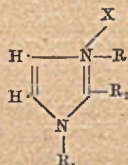
Versuche:  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -(3-indol)-propionsäureäthylester,  $C_{13}H_{14}O_4N_2$  (III; R =  $C_2H_5$ ), aus II (0,05 Mol) u. I-Äthylester (0,10 Mol) in Xylol bei 90–100° (5 Stdn.) u. Durchleiten von Stickstoff; aus Bzl.-Pae. F. 62,0–62,8°. — Katalyt. Red. von III in absol. A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 100° (2 Stdn.) u. Verseifen des Tryptophanesters mit sd. 10%ig. NaOH ergibt *dl-Tryptophan* (V) wie auch die chem. Red. von III in 50%ig. sd. A. in Ggw. von konz. HCl mit Eisenpulver u. Hydrolyse. — Nitro-bis-(3-methylindol)-essigsäureäthylester,  $C_{22}H_{21}O_4N_3$  (VI; R =  $C_2H_5$ ), aus II (0,10 Mol) u. I (0,10 Mol) in sd. Xylol in Ggw. von wenig gepulvertem NaOH, aus Xylol u. A. F. 142–143°. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2118–19. Sept. 1947. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) 282.2982

Rudolf Pummerer und Fritz Reuss, *Über N,N'-Vinylindigo*. III. Mitt. über Indigofarbstoffe mit erzwingener cis-Stellung. (II. vgl. C. 1943. I. 726.) *N,N'-Vinylindigo* (I) entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von *N,N'*-Acrylsäureesterindigo u. fällt dort als in Nitrobenzol unlösl. Fraktion an. Vff. bewiesen die Konst. von I durch verschied. Umsetzungen u. Synthese. Bei der Oxydation von I mit  $HNO_3$  in Eisessig in der Kälte bildet sich *N,N'*-Oxalylindigo (II), hier ist also ausnahmsweise die C=C-Doppelbindung der Indigofarbstoffe beständig. Beim Kochen mit Eisessig entstehen aus I unter Abspaltung der Vinylenbrücke Indigo u. Dehydroindigoacetat. Die Synth. von I erfolgt durch Kondensation von Propiolsäuremethylester u. *Dehydroindigo* (III), bei der Rk. entsteht CO. Der Mechanismus dieser Diensynth. ist noch ungeklärt, ebenso die Entstehung aus Acrylsäureester u. III. Die Oxalylbrücke in II kann unter milden Bedingungen durch Alkalien abgespalten werden, die Indigo-C=C-Doppelbindung ist hier ebenfalls gegen Oxydationsmittel, selbst gegen heiße Chromsäure u. Ozon, verhältnismäßig beständig. Entgegen der Meinung von HELLER (C. 1945. I. 1245) halten Vff. II für ein Deriv. des cis-Indigos.

Versuche: *N,N'*-Vinylindigo,  $C_{18}H_{10}O_2N_2$  (I), entweder bei der Darst. von *N,N'*-Acrylsäuremethylesterindigo (vgl. II. Mitt.) aus den Nitrobenzolmutterlaugen durch Konzentrieren im Vakuum u. Auskristallisieren, oder aus III u. Propiolsäuremethylester in Bzl. durch Erhitzen im Einschlußrohr auf dem Wasserbad unter Abspaltung von CO sowie etwas  $CO_2$  u. ungesätt. KW-stoffen, aus Dioxan rote Rauten, F. 325–330° Zers., korr. — *Oxalylindigo*,  $C_{18}H_8O_4N_2$  (II), aus I u. konz.  $HNO_3$  in Eisessig in der Kälte, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 335° Zers. (Chem. Ber. 80. 242–48. Mai 1947. Erlangen, Univ.) 218.3008

I. A. Djakonow, *Zum Problem der Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung*. I. Mitt. Über die Reaktion von Vinylbutyläther mit Diazomethan. Beim Erhitzen von Vinylbutyläther mit Diazomethan im Einschlußrohr auf 90–100° oder im Autoklaven in einer Stickstoffatmosphäre auf etwa 50° unter 10–20 bzw. 40–55 at Druck entsteht neben einem amorphen Polymerisationsprod. 4-Butyloxy-pyrazolin,  $C_7H_{11}ON_2$ , bewegliche Fl. mit angenehm arom. Geruch, die an der Luft gelb wird,  $Kp_{15}$  93–95°,  $Kp_{11}$  58°;  $D_4^{20}$  = 0,9680;  $D_4^{25}$  = 0,9784;  $D_4^{30}$  = 0,9839;  $n_D^{20}$  = 1,455;  $n_D^{25}$  = 1,465. Erhitzen mit 47–48%ig. HBr auf 100–110° im Rohr ergab Butylbromid u. Pyrazolhydrobromid (Nachw. von Pyrazol als Pikrat, F. 160°, u. als Ag-Salz). Zur Best. der Stellung der Butyloxy-Gruppe wurde Butyloxy-pyrazolin mit Brom in Chlf. behandelt, wobei 4-Brompyrazolhydrobromid, F. 118,5–119,5° — freie Base, F. 96–97° — erhalten wurde. Oxydation von 4-Butyloxy-pyrazolin mit HgO führte zu keinem Resultat. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 67–80. 1947. Leningrad, Univ., Lebédew-Labor. für hochmol. Verbh.) 119.3076

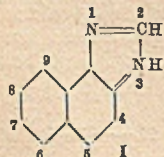
E. R. Shepard und H. A. Shonle, *Imidazolium- und Imidazoliniumsalze als topische Antiseptica*. Es wurde eine Reihe von Imidazolium(I)- u. Imidazolinium(II)-salzen der nachst. Struktur dargestellt, wobei R Alkyl oder Aralkyl u. X ein Anion bedeuten soll. Das Maximum der bei diesen Salzen erwarteten bakterio-stat. Wrkg. liegt bei Verbh. mit  $R_1$  oder  $R_2 = C_{12}-C_{14}$ . Parallel zu dieser Wrkg. läuft eine hämolytische. Das Anion hat keinen Einfl. auf beide Wirkungen. — Die quaternären Salze dieser Versuchsreihen wurden aus den entsprechenden 1,2-disubstituierten Imidazolen oder Imidazolinolen mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden mit oder ohne inertes Lösungsm. bei 110° dargestellt. Ausbeuten zwischen 46 u. 97%. — 1,3-Dimethyl-2-heptyl-1-jodid,  $C_{12}H_{23}N_2J$ , F. 108–109°. — 1,2-Dimethyl-3-heptyl-1-jodid,  $C_{12}H_{23}N_2J$ , F. 80–81°. — 1-Allyl-3-heptyl-2-methyl-1-bromid,  $C_{14}H_{25}N_2Br$ , Öl. — 1-Benzyl-2-heptyl-3-methyl-1-



bromid, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 186—187°. — 1-[2'.4'-Dichlorbenzyl]-2-heptyl-3-methyl-I-chlorid, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 108—110°. — 1-Heptyl-2-methyl-3-benzyl-I-chlorid, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 141 bis 142°. — 1-Heptyl-2-methyl-3-[2'.4'-dichlorbenzyl]-I-chlorid, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 130—131°. — 1.3-Dimethyl-2-nonyl-I-jodid, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>J, F. 127—128°. — 1-Methyl-2-nonyl-3-äthyl-I-jodid, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>J, F. 81—82°. — 1-Methyl-2-nonyl-3-allyl-I-bromid, C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 97 bis 98°. — 1-Methyl-2-nonyl-3-benzyl-I-bromid, C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 193—195°. — 1-Decyl-2.3-dimethyl-I-jodid, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>J, F. 108—109°. — 1-Decyl-2.3-dimethyl-I-bromid, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 83,5—85,5°. — 1-Decyl-2-methyl-3-äthyl-I-bromid, C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>Br, Öl. — 1-Decyl-2-methyl-3-allyl-I-bromid, C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 70—71,5°. — 1-Decyl-2-methyl-3-methallyl-I-chlorid, C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 110—111°. — 1-Decyl-2-methyl-3-α-thenyl-I-chlorid, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 150—152°. — 1-Decyl-2-methyl-3-benzyl-I-chlorid, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 112 bis 114°. — 1-Decyl-2-methyl-3-benzyl-I-bromid, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 87—88°. — 1-Decyl-2-methyl-3-benzyl-I-jodid, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>J, F. 85,5—87°. — 1-Decyl-2-methyl-3-[4'-chlorbenzyl]-I-chlorid, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 125—127°. — 1.3-Dimethyl-2-undecyl-I-jodid, C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>J, F. 128—130°. — 1-Methyl-2-undecyl-3-methallyl-I-chlorid, C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 133 bis 134°. — 1-Methyl-2-undecyl-3-benzyl-I-bromid, C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 186—187°. — 1-Methyl-2-undecyl-3-[4'-nitrobenzyl]-I-chlorid, C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, Öl. — 1-Amyl-2-undecyl-3-methyl-I-jodid, C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>J, Öl. — 1-Amyl-2-undecyl-3-benzyl-I-bromid, C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 116—117°. — 1-Tetradecyl-2.3-dimethyl-I-jodid, C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>J, F. 108—110°. — 1-Tetradecyl-2-methyl-3-benzyl-I-bromid, C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 102—104°. — 1.3-Dimethyl-2-heptyl-II-jodid, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>J, F. 46—47°. — 1-Methyl-2-heptyl-3-[2'-chlorbenzyl]-II-bromid, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 104—105°. — 1-Heptyl-2-methyl-3-benzyl-II-bromid, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Br, Öl. — 1-Benzyl-2-methyl-3-octyl-II-bromid, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 56—57°. — 1.3-Dimethyl-2-nonyl-II-jodid, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>J, F. 50—51°. — 1-Methyl-2-nonyl-3-methallyl-II-chlorid, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl, Öl. — 1-Methyl-2-nonyl-3-benzyl-II-bromid, C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Br, Öl. — 1-Decyl-2.3-dimethyl-II-jodid, C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>J, F. 103—104°. — 1-Decyl-2-methyl-3-benzyl-II-bromid, C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 74—76°. — 1-Decyl-2-amyl-3-methyl-II-jodid, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>J, Öl. — 1-Methyl-2-undecyl-3-benzyl-II-bromid, C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>Br, Öl. — 1-Amyl-2-undecyl-3-methyl-II-jodid, C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>J, Öl. — 1-Amyl-2-undecyl-3-[2'-chlorbenzyl]-II-bromid, C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>ClBr, Öl. — 1-Dodecyl-2.3-dimethyl-II-jodid, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>J, F. 120—121°. — 1-Dodecyl-2-methyl-3-benzyl-II-bromid, C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>Br, Öl. — 1-Dodecyl-2-methyl-3-[4'-chlorbenzyl]-II-chlorid, C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Öl. — 1-Tetradecyl-2.3-dimethyl-II-jodid, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>J, F. 120—121°. — 1-Tetradecyl-2-methyl-3-methallyl-II-chlorid, C<sub>22</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>Cl, Öl. — 1-Tetradecyl-2-methyl-3-benzyl-II-bromid, C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 79—80°. — 1-Benzyl-2-methyl-3-octadecyl-II-bromid, C<sub>29</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 90 bis 92°. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2269—70. Okt. 1947. Indianapolis, Ind., Labor. Lilly.) 282.3092

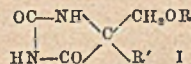
W. Malmberg und Cliff S. Hamilton, Die Synthese von 2- und 3-substituierten Naphth-[1.2]-imidazolen. Durch Red. von 1-Nitroso-2-methylaminonaphthalin stellten Vff. 1-Amino-2-methylaminonaphthalin her, aus dem durch PHILLIPS-Rk. (J. chem. Soc. [London] 1929, 2820) mit Essigsäure, Milchsäure, Chloressigsäure u. β-Chlormilchsäure 2.3-disubstituierte Naphth-[1.2]-imidazole (I) erhalten wurden. Die aus den beiden letzteren Säuren erhaltenen Prodd. wurden mit Piperidin u. Morpholin zu 2-Piperidinomethyl-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, 2-Morpholinomethyl-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, 2-[α-Oxy-β-piperidinoäthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol u. 2-[α-Oxy-β-morpholinoäthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol umgesetzt. Da Vers. zur Darst. von nur in der 2-Stellung substituierten Naphth-[1.2]-imidazolen aus 2-Oxymethylnaphth-[1.2]-imidazol, das aus 1.2-Diaminonaphthalin mit Glykolsäure erhalten wurde, wegen der Unzugänglichkeit der Chlormethylverb. nicht zum Ziele führten, wurde 1-Nitro-2-aminonaphthalin mit Chloracetylchlorid zum N-[1-Nitro-2-naphthyl]-α-chloracetamid umgesetzt, das mit Morpholin N-[1-Nitro-2-naphthyl]-α-morpholinoacetamid lieferte. Letzteres wurde direkt durch reduktiven Ringschluß durch Kochen in A. mit Zn-HCl oder durch katalyt. Red. zum N-[1-Amino-2-naphthyl]-α-morpholinoacetamid u. Ringschluß des letzteren nach KELLY u. DAY (J. Amer. chem. Soc. 67, [1945.] 1074) in 2-Morpholinomethylnaphth-[1.2]-imidazol übergeführt.

Versuche (Alle FF. sind korr.): 1-Nitronaphthol-(2), durch Nitrosierung von 2-Naphthol, umkryst. aus Ligroin (Kp. 88—100°). — 1-Nitroso-2-methylaminonaphthalin, aus vorigem mit wss. Methylamin, aus Methanol F. 145—146°. — 1-Amino-2-methylaminonaphthalin, durch Red. des vorigen in A. in Ggw. von RANEY-Ni; unstabiles, blau fluoreszierendes Öl, das als Dihydrochlorid, aus verd. HCl F. 194—196° Zers., isoliert u. umgesetzt wurde. — 2.3-Dimethylnaphth-[1.2]-imidazol, aus vorigem mit Acetanhydrid (+4nHCl) am Rückfluß (1 Stde.), aus verd. A. u. aus Bzl. F. 142—143°. —



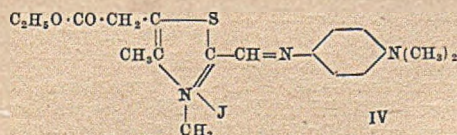
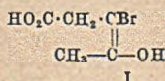
2-[ $\alpha$ -Oxyäthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, wie voriges mit Milchsäure, aus Bzl. u. A. F. 184,1—184,6°. — 2-Chlormethyl-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl, wie voriges mit techn. Chloressigsäure, F. 160—162° Zers. (Gelbfärbung bei 150—155°). — 2-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -chloräthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl, wie voriges mit  $\beta$ -Chlormilchsäure (deren Darst. durch HNO<sub>3</sub>-Oxydation von Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin beschrieben wird, F. 77—78°), aus Bzl. u. A. F. 168,9—169,0°. — 2-Piperidinomethyl-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>, aus vorvorigem mit Piperidin in Bzl. (2 Stdn. am Rückfluß), aus verd. A. u. Ligroin F. 134,8—135,0°. — 2-Morpholinomethyl-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, entsprechend vorigem mit Morpholin, F. 134,0—134,4°. — 2-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -piperidinoäthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>, aus 2-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -chloräthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol mit Piperidin (3 Stdn. Wasserbad), aus verd. A. u. Bzl.-Ligroin F. 149,2—149,6°. — 2-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -morpholinoäthyl]-3-methylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, wie voriges mit Morpholin, F. 168,4—169,0°. — *N*-[1-Nitro-2-naphthyl]- $\alpha$ -chloracetamid, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 1-Nitro-2-naphthylamin mit Chloracetylchlorid in Dioxan, aus Bzl. u. A. F. 119,8 bis 120,6°. — *N*-[1-Nitro-2-naphthyl]- $\alpha$ -morpholinoacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus vorigem mit Morpholin in 80%ig. A. (1 Stde. Rückfluß), aus Bzl.-Ligroin u. absol. A. F. 131,9 bis 132,5°. — *N*-1-[Amino-2-naphthyl]- $\alpha$ -morpholinoacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch Red. des vorigen in absol. A. in Ggw. von RANEY-Ni, aus Bzl.-Ligroin, Aceton u. absol. A. F. 163,9—164,4°. — 2-Morpholinomethylnaphth-[1.2]-imidazoldihydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>·2HCl, durch Ringschluß des vorvorigen in A. mit Zn-HCl (7 Stdn. am Rückfluß), oder durch 1 std. Kochen des vorigen mit Xylol, die amorphe freie Base wurde in Ae. mit HCl umgesetzt, aus A. (+ etwas W.) F. 241—243°. — *N*-[1-Nitro-2-naphthyl]- $\alpha$ -anilinoacetamid, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus obigem Chlorderiv. mit Anilin in absol. A. (6 Stdn. Wasserbad), aus Bzl.-Ligroin oder A. F. 171—172°. — 1,2-Diaminonaphthalin, durch Red. von 1-Nitro-2-aminonaphthalin in A. in Ggw. von RANEY-Ni, F. 91—92°. — 2-Oxymethylnaphth-[1.2]-imidazol, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, durch Schmelzen des vorigen mit Glykolsäure bei 150° (Isolierung über das Hydrochlorid), aus Aceton F. 253—255° Zers. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2415—17. Juli 1948. Lincoln, Nebr., Univ.) 152.3092

Henry R. Henze, Joe W. Melton und Eugene O. Forman, 5-Alkyl (oder 5-Phenyl)-5-propoxymethylhydantoine. Vff. führten 17 früher (vgl. HENZE, DUFF, MATTHEWS, MELTON u. FORMAN, C. 1944. II. 410) beschriebene Ketoäther in die entsprechenden 5-Alkyl (oder 5-Phenyl)-5-propoxymethylhydantoine (I) über, die antiklonvulsiv wirksam waren (vgl. MERRITT, PUTNAM u. BYWATER, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. [1945.] 67). Die stärkste Wrkg. zeigte das einer klin. Prüfung wert erscheinende 5-Isopropoxymethyl-5-phenylhydantoin.

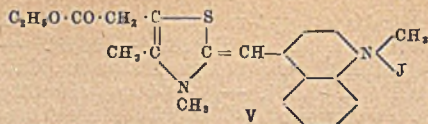


Versuche: Die Hydantoine wurden aus 1 (Teil) Ketoäther, 1,1 KCN u. 3 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 50%ig. A. (24 Stdn. bei 58—60°) dargestellt; sie wurden meistens aus verd. A. oder Bzl.-Pae. umkryst., sind in kaltem 10%ig. Alkali lösl. u. werden aus diesen Lsgg. beim Ansäuern unverändert ausgefällt. Folgende Verb. (I, angegeben R u. R') wurden erhalten: R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, F. 85,0° (alle FF. korr.); R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, F. 136,5°; R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 96,0°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 143,5°; R = R' = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, F. 113,0°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, F. 166,5°; R = R' = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, F. 182,0°; R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, F. 141,5°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, F. 175,8°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, F. 221,7°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = -CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, F. 180,2°; R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, F. 130,0°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, F. 165,4°; R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *iso*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, F. 180,0°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = *iso*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, F. 218,2°; R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 133,0°; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 162,0°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2438—39. Juli 1948. Austin, Tex., Univ.) 152.3098

Hilda Gregory und L. F. Wiggins, Umwandlung von Saccharose in Thiazolderivate. II. Mitt. 2,4-Dimethylthiazolderivate und 2,4,5-Trimethylthiazol. (I. vgl. C. 1948. I. 1114.) Vff. kondensieren  $\beta$ -Bromlävulinsäure (I) mit Thioacetamid zu 2,4-Dimethylthiazolyl-(5)-essigsäure (II), deren Decarboxylierung zum 2,4,5-Trimethylthiazol (III) führt (vgl. ROUBLEFF, Liebigs Ann. Chem. 259. [1890.] 258). Das Jodmethylat des Äthylesters von II reagiert nur mit 1 Mol *p*-Nitrosodimethylanilin



zum 4-Methyl-5-carbäthoxymethylthiazol-2-aldehyd-p-dimethylaminoaniljodmethylat (IV) u<sup>o</sup> mit 1 Mol Chinolinjodmethylat zum 3.4-Dimethyl-5-carbäthoxymethyl-2-thiazolonyl-(4)-chinolylmethanajodmethylat (V).



—2.4-Dimethylthiazolyl-(5)-essigsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, aus dem Äthylester von I u. Thioacetamid in A. in exothermer Rk., Kp.<sub>15</sub> 142°, Kp.<sub>758</sub> 212°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4942. Pikrat, F. 168°. — II, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus I u. Thioacetamid bei 80°, scheidet sich als Hydrobromid ab; aus einem Gemisch von Aceton + A. + PAc. Krystalle, F. 185°, Ausbeute 61,2%. Die freie Base kryst. aus W., F. 185°. Gibt bei der Veresterung mit 2%ig. alkohol. HCl den vorst. Äthylester. — 2.4.5-Trimethylthiazol, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NS (III), aus II bei 235°; stechend riechende Fl., Kp. 164—166, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5060, Ausbeute 82,5%; Pikrat, gelbe Nadeln, F. 133—134°. — [2.4-Dimethylthiazolyl-(5)]-acetamid, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, aus dem Äthylester von II mit konz. NH<sub>3</sub> (D. 0,88); aus A. + Ae. gefiederte Nadeln, F. 173°; Ausbeute 84,3%. Pikrat, lange Nadeln, F. 185°. — [2.4-Dimethylthiazolyl-(5)]-acetonitril, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S, aus vorst. Verb. mit POCl<sub>3</sub> 45 Min. bei 105—115°; aus W. Nadeln, F. 87°. Pikrat, F. 125°. — [2.4-Dimethylthiazolyl-(5)]-methylamin, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S, aus vorst. Verb. in Methanol durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei ca. 20°. Zers. sich leicht. Dipikrat, aus W. gelbe Krystalle, F. 169°. — [2.4-Dimethylthiazolyl-(5)]-essigsäureäthylesterjodmethylat, aus A. Prismen, F. 133°; leicht zersetzlich. Daraus mit Nitrosodimethylanilin in A. IV, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>JS, aus verd. Methanol bräunlichgrüne Krystalle mit bläulich-grünem Metallglanz, F. 208°; in W. oder A. tief purpurrot löslich. — V, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>JS, aus dem Jodmethylat des Äthylesters von II in A. mit Chinolinjodmethylat u. NaOH, 30 Min. kochen; aus Methanol dunkelrote Krystalle mit grünem Methylglanz, F. 200°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1400—03. Okt. Edgbaston, Univ.) 167.3134

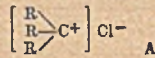
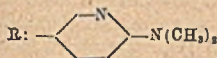
Helen I. Thayer und B. B. Corson, Die Einwirkung von Schwefel auf gewisse Pyridin- und Chinolinderivate. I. Mitt. Die Einwirkung von Schwefel auf 4-Picolin. Bei der Einw. von S auf 4-Picolin wurden außer H<sub>2</sub>S 1.2-Di-[4-pyridyl]-äthan (I), 1.2-Di-[4-pyridyl]-äthylen (II), 1.2.3-Tri-[4-pyridyl]-propan (III) u. 2.3.4.5-Tetra-[4-pyridyl]-thiophen (IV) erhalten. Die Verteilung der Prodd. hängt von den Reaktionsbedingungen ab, so begünstigt Ggw. von NaOH die Bldg. der ungesätt. Prodd. II u. IV; von Einfl. sind weiter Temp., Reaktionszeit u. das Verhältnis S: Picolin. Bei niederen Temp. entstehen I, II u. III, während bei höheren Temp. IV als Hauptprod. gebildet wird. Die Konst. von I u. II wurde bewiesen durch Oxydation zu Isonicotinsäure, Hydrierung von II zu I, Dehydrierung von I zu II u. Synth. von II durch Kondensation von 4-Pyridylaldehyd mit 4-Picolin. Die Struktur von III folgte aus seiner Oxydation zu Isonicotinsäure, die von IV aus seiner Synth. aus I, seiner Umwandlung in 1.2.3.4-Tetra-[4-pyridyl]-butan (V) u. aus der Ähnlichkeit seines Spektr. bei 280—370 mμ mit dem des 2.3.4.5-Tetraphenylthiophens. IV wurde aus I durch Erhitzen mit S, V aus IV mit Zn-HCl erhalten. Die Konst. von V basiert auf seiner Oxydation zu Isonicotinsäure u. der Umwandlung in IV mit Schwefel. Katalyt. Hydrierung von I in Cyclohexan ergab 1.2-Di-[4-piperidyl]-äthan, während in A. Di-[N-äthyl-4-piperidyl]-äthan unter gleichzeitiger N-Alkylierung entstand.

Versuche: Das angewandte 4-Picolin (ein Prod. der KOPPERS Co., INC.) besaß Kp.<sub>743</sub> 144,2—144,4°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5050, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,953. — Voriges wurde (mit oder ohne Zusatz von NaOH) mit Schwefelblüte erhitzt, unverändertes 4-Picolin bei 45 mm Druck entfernt, der Rückstand in Eis—50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben, S abfiltriert u. das Filtrat mit 30%ig. NaOH alkal. gemacht. Das abgeschiedene Öl wurde abgetrennt, die wss. Schicht mit Bzl. extrahiert, der Extrakt mit dem Öl vereinigt, Bzl. u. W. entfernt u. bei 3 mm Druck dest.; die in der Vorlage krystallisierenden Fraktionen wurden durch Umkrystallisation gereinigt. Der prozentuale Anteil an Reaktionsprodd. bei wechselnden Reaktionsbedingungen (Reaktionsdauer, > oder < 200°, Verhältnis Picolin: S, mit oder ohne Zusatz von NaOH) ist in 2 Tabellen zusammengestellt. Isoliert wurden (bei Temp. unterhalb 200°): 1.2-Di-[4-pyridyl]-äthan, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub> (I), Krystalle aus Cyclohexan-Bzl. (3:1), F. 110—111°, Dihydrochlorid, F. 329—330° Zers.; 1.2-Di-[4-pyridyl]-äthylen C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (II), Nadeln, F. 151—152°, Dihydrochlorid, Krystalle aus A., F. 347° Zers. (zugeschmolzenes Rohr); 1.2.3-Tri-[4-pyridyl]-propan, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (III), hellgelbe Krystalle aus Essigester, F. 110—111°, Trihydrochlorid, hygroskop. Pulver, F. 230—232° Zers.; bei Temp. oberhalb 200° entstand in 85—90%ig. Ausbeute 2.3.4.5-Tetra-[4-pyridyl]-thiophen, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S (IV), hellgelbe Krystalle aus Methanol oder Pyridin, F. 251,8 bis 252,6°, Tetrahydrochlorid, hellgelber hygroskop. Nd. aus A., F. 283—285° Zers. — Oxydation von I, II, III u. IV mit KMnO<sub>4</sub> ergab Isonicotinsäure, F. 317—319° Zers. — Kondensation von 4-Pyridylaldehyd (Kp.<sub>11</sub> 68—74°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5382, Phenylhydrazon,

F. 177,5—178,5°; hergestellt aus 4-Picolin durch SeO<sub>2</sub>-Oxydation unter N<sub>2</sub> bei 90° mit 4-Picolin in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> (16 Stdn. bei 200—215°) lieferte II, dessen Hydrierung mit Pt I ergab; aus letzterem beim Überleiten über einen Dehydrierungskatalysator (KEARBY, A. P. 2 395 875 [1946]) I neben 4-Picolin. — IV, aus I mit S bei 170—240° (18,5 Stdn.). — 1.2.3.4-Tetra-[4-pyridyl]-butan, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (V), aus IV mit Zn-Staub u. 25%ig. HCl am Rückfluß (3 Stdn.), aus 96%ig. A. F. 262—265°; lieferte beim Erhitzen mit S (2,5 Stdn. auf 140—245° im N<sub>2</sub>-Strom) IV. — 1.2-Di-[4-piperidyl]-äthan, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, durch Hydrierung von I in Cyclohexanol mit Ni bei 135 at u. 175—190°, aus Cellosolve B-Bzl. F. 113—114°; Dihydrochlorid, Pulver, F. 366—368° Zers. — Di-[N-äthyl-4-piperidyl]-äthan, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, durch Hydrierung von I in A. bei 90 at u. 200—220° mit Ni oder aus vorigem mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (2,5 Stdn. am Rückfluß), Kp.<sub>3,5</sub> 153—156°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4836, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9005; bildet ein festes Hydrat, das über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dehydratisiert wird; Dihydrochlorid, hygroskop. Pulver; Dipikrat, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 178,5—180°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2330—33. Juli 1948. Pittsburgh, Pa., Koppers Co., Inc., Multiple Fellowship on Tar Synthetics, Mellon Inst.) 152.3324

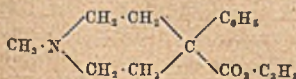
C. O. Badgett, Nicotinsäureanhydrid. Darst. der Verb. aus Nicotinsäure ohne Isolierung von Zwischenstufen. — Nicotinsäure wird in trockenem Nitrobenzol mit der äquimol. Menge SOCl<sub>2</sub> innerhalb von 10 Min. versetzt, dann erhitzt u. bis zum Aufhören der Gasentw. bei 210° gehalten. Nach einigem Abkühlen wird die berechnete Menge des K-Salzes der Nicotinsäure zugegeben, 3 Stdn. auf 210° erhitzt u. noch warm mit Bzl. versetzt. Aus Bzl. + Norit F. 122,5—123,5°. Mit anderen Lösungsmitteln schlechtere Ausbeuten. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2231. Sept. 1947. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric., Eastern Regional Res. Labor.) 255.3344

I. L. Knunjanz und W. M. Beresowski, Pyridinanaloge der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe und ihre Farben. Nach einer früher angegebenen Meth. (Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929.] 3048; 64. [1931.] 2839) wurden folgende Analoge des Krystallviolettlets dargestellt, wobei R u. R' die unten angeführte Bedeutung haben: R<sub>2</sub>C·OH (I), F. 162—163°, aus R<sub>2</sub>CH, F. 156—157°; R<sub>2</sub>R'·C·OH (II), F. 154—155°, aus R<sub>2</sub>R'CH, F. 133—134°; R·R'·C·OH (III), F. 141—142°, aus RR'CH, F. 154—155°; R<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·OH (IV), F. 172—173°, aus R<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H, F. 133°. Während IV keinen Farbstoffcharakter



besitzt, sind I, II u. III typ. Farbstoffe. Ihre Absorptionsspektren sind gegenüber dem des Krystallviolettlets nach dem kurzwelligen Teil hin verschoben; Krystallviolett:  $\lambda_{\text{max}} = 590,5 \mu\mu$ ; HCl-Salz von III:  $\lambda_{\text{max}} = 590 \mu\mu$ ; HCl-Salz von II:  $\lambda_{\text{max}} = 580 \mu\mu$ ; HCl-Salz von I:  $\lambda_{\text{max}} = 555 \mu\mu$ . Die Annahme von p-chinoider Struktur bzw. deren Verhinderung dadurch, daß die Doppelbindungen bei Deriv. von  $\alpha$ -Aminopyridin fixiert sind, gibt keine Erklärung dafür, daß die Salze von IV keine Farbstoffe, die Salze von III dagegen kaum verschied. von Krystallviolett sind. Auf Grund weiterer Überlegungen kommen Vff. zu der Ansicht, daß die Pyridinanalogen der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe am besten durch die Formel A ausgedrückt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 593—96. 21/5. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 119.3354

José Giral, Dolantin und seine Synthese. Es wurde die Synth. von einer zur Gruppe von Dolantin gehörigen Verb. (I) (D. R. P. 431 166) unter teilweiser Modifizierung der Verf. der Literatur auf folgendem Wege durchgeführt: N-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-piperidin (II), aus Piperidin u. CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·OH in 78% Ausbeute, F. 119°. Behandeln des NaSalzes der p-Aminobenzoesäure mit Glykolmonomethyläther u. gasförmiger HCl (statt wie früher CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>) führte zu 4-[( $\beta$ -Methoxyäthyl)-amino]-benzoesäure,

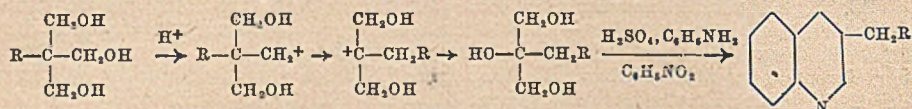


Kp.<sub>8</sub> 200°, deren Äthylester bei Einw. von II übergeht in p-CH<sub>2</sub>·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NC<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (III), wobei der gleichzeitig entstehende A. nicht abgetrieben, sondern mit Eisessig in Essigester übergeführt wird, der III gut löst. Zugabe von HCl in A. zur Lsg. von III fällt I aus, Krystalle, F. 140°, leicht lösl. in W. zu einer neutralen Lsg., lösl. in heißem A., Dioxan, Ac., Chlf. u. Essigester, mäßig in Methanol, schmeckt salsg. u. gibt auf der Zunge eine starke, aber momentane anästhet. Wirkung. Es kann unterschieden werden von Demerol (IV), mit dem es oft verwechselt wird, durch die Rk. mit Furfurol, mit dem I eine rote Färbung gibt (Näheres s. Original). Die anästhet. Wrkg. von I ist doppelt so stark wie die von Novocain u. ungefähr gleich mit der von Tutocain. Es ist weniger giftig als beide u. verursacht weder Hyperämie noch Schmerz am Ort der Injektion. Die wss. Lsg. läßt sich ohne Einbuße an Wrkg. sterili-

sieren. (An. Inst. Invest. ci. Univ. nuevo León 1. 151—57. 1945. Monterey, Mexiko, nach Chem. Abstr. 41. 1676—77. 20/3. 1947.) 101.3360

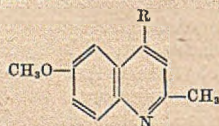
Arthur J. Tomisek, *N*-(Acetylsalicyloyl)-piperidin. Acetylsalicylsäure wurde mit  $\text{SOCl}_2$  2 Stdn. am Rückfluß gekocht, überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  im Vakuum entfernt u. der Rückstand in Bzl. vorsichtig unter Kühlen mit Piperidin umgesetzt. Nach Abfiltrieren von Piperidinhydrochlorid u. Einengen wurde das verbleibende Prod. aus Ligroin (wobei gleichzeitig die unlösl. Acetylsalicylsäure abgetrennt wurde), dann aus Dioxan-W. u. Pyridin-W. umkryst.: *N*-(Acetylsalicyloyl)-piperidin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , Nadeln, F. 145 bis 146°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2609—10. Juli 1948. Chicago, Ill., Nutrition Res. Laborr.) 152.3360

Robert W. Brown und Gregg Dougherty, *Beweis für Umlagerungen an mit Neopentan verwandten Polymethylolverbindungen*. Werden Polymethylolverb. vom Typus  $\text{R}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  u.  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  zur SKRAUFESCHEN Chinolinsynth. verwendet, so erhält man Chinolinderiv., deren Seitenketten nur durch Umlagerungen des Ausgangsmaterials vor dem Ringschluß entstanden sein können (vgl. nachst. Schema).



Versuche: Aus 2-(Oxymethyl)-2-methylpropanediol-1.3 mit Anilin, Nitrobenzol u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 160° 3-Äthylchinolin, Kp.<sub>13</sub> 126—131°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 199,5—200,5°; *Jodmethylat*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NJ}$ , mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , aus A. F. 190—191,5°. Oxydation des 3-Äthylchinolins mit Bichromat- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab Chinolin-3-carbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus A. + Bzl. F. 279—280°. — 2-(Oxymethyl)-2-äthylpropanediol-1.3 wie oben 3-Propylchinolin, gelbliches Öl, Kp.<sub>11</sub> 137—140°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 174—175°; *Jodmethylat*,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NJ}$ , F. 131—132°. Oxydation des 3-Propylchinolins mit Chromsäure ergab Chinolin-3-carbonsäure. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2232—33. Sept. 1947. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chemical Labor.) 255.3378

James Walker, *In 4-Stellung basisch substituierte 6-Methoxychinaldine*. 6-Methoxychinaldin-4-sulfonsäure (I), in fast quantitativer Ausbeute aus der 4-Chlorverbb. mit Natriumsulfid in W. zu erhalten, wurde in Ggw. von Zinkchlorid mit Ammoniak,  $\alpha$ -Aminopyridin,  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin u.  $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamin kondensiert u. die entsprechenden 4-aminosubstituierten Chinaldine II—V erhalten. Im Gegensatz zu entsprechend substituierten Chinolinen sind die Chinaldine bei Malariainfektionen unwirksam.



- I R = SO<sub>3</sub>H  
 II R = NH<sub>2</sub>  
 III R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH  
 IV R = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH  
 V R = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH

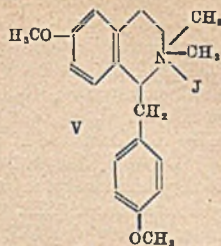
Versuche: 6-Methoxychinaldin-4-sulfonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I):  $\beta$ -p-Anisidino-crotonsäureäthylester wurde nach LIMPACH zum 4-Oxy-6-methoxychinaldin kondensiert u. dieses mit 90%ig. Ausbeute in das 4-Chlorprod. übergeführt. Durch Kochen der 4-Chlorverbb. mit Natriumsulfid in W. wird I erhalten. Schwach gelbfarbte Prismen, F. 302—303° Zers. — 4-Amino-6-methoxychinaldin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  (II), aus I u. 25%ig. wss.  $\text{NH}_3$  u. Zinkchlorid bei 130° über 20 Stdn., bei verd. wss. A. dünne Plättchen, F. 208 bis 209°, Ausbeute 84%. — 4- $\alpha$ -Pyridylamino-6-methoxychinaldin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$  (III), aus I,  $\alpha$ -Aminopyridin u. Zinkchlorid in W. auf 140° über 30 Stdn., aus Bzl. kleine, farblose Prismen, F. 196—197°, Ausbeute 6,2%. — 4- $\gamma$ -Diäthylaminopropylamino-6-methoxychinaldindihydrochlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{ON}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (IV), aus (I)  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin u. Zinkchlorid in W. bei 140° über 24 Stdn. die Base, daraus in wenig A. mit alkohol. HCl das Dihydrochlorid, aus A.—Essigester kleine Büschel farbloser Prismen, F. 134°, Ausbeute 71% (Base). — 4- $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamino-6-methoxychinaldin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ON}_3$  (V), aus I,  $\gamma$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamin u. Zinkchlorid in W. bei 150° über 20 Stdn., F. 120—122°, Ausbeute 67%. Dihydrobromid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ON}_3 \cdot 2\text{HBr}$ , aus A.—Äthylacetat Büschel farbloser Prismen, F. 197—198°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1552—53. Nov. London, Nat. Inst. of Med.) 282.3382

R. Ss. Liwshitz, G. I. Basilewskaja, M. Ss. Bainowa, O. Je. Dobrowinskaja und N. A. Preobrashenski, *Untersuchungen in der Reihe der Isochinolinverbindungen: Die Synthese des N-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolinjod-*



methylats. Eine gleiche Gruppierung wie in verschied. natürlichen Alkaloiden (Opium, Curare) liegt auch im *N*-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolinjodmethylat (V) vor, das Vff. ausgehend von β-(3-Methoxyphenyl)-äthylamin (I) u. dem Äthylester der 4-Methoxyphenylessigsäure (II) synthetisieren.

Versuche: 3-Methoxybenzaldehyd, aus 3-Oxybenzaldehyd u. Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH u. Methanol, Kp.<sub>16</sub> 117—118°. — 3-Methoxyzimtsäure, durch Erhitzen der Methoxyverb. mit Malonsäure in 50 cem Pyridin u. 1 cem Piperidin auf 80°, F. 117°. — β-(3-Methoxyphenyl)-propionsäure, durch Erhitzen der Zimtsäure mit 4%ig. Na-Amalgam in W. im Verlaufe von 10—12 Std., F. 50°; Methylester, F. 29—30°, Kp.<sub>6</sub> 140 bis 141°; Amid, F. 55—56°, Kp.<sub>6</sub> 218—219°. — I, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON, aus dem vorigen Amid u. K-Hypobromit nach HELFER (Helv. chim. Acta 7. [1924.] 950), Kp.<sub>6</sub> 118—119°. — 4-Methoxybenzylalkohol, durch Zugabe von KOH zu einer Lsg. von 4-Methoxybenzaldehyd in 96%ig. A. u. 40%ig. Formalin, F. 25°, Kp.<sub>16</sub> 143°. — 4-Methoxybenzylchlorid, aus vorst. Verb. u. SOCl<sub>2</sub> in Ggw. von Kreide u. Ac., Kp.<sub>12</sub> 111—112°. — 4-Methoxybenzylcyanid, aus vorst. Verb. u. KCN, Kp.<sub>16</sub> 157—158°, D.<sub>20</sub><sup>21</sup> = 1,1056, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5327. — 4-Methoxyphenylessigsäure, durch 7std. Erhitzen des vorigen mit alkohol. KOH, F. 86.5°. Daraus II, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 136—137°, D.<sub>20</sub><sup>24</sup> = 1,0970, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,5070. — 4-Methoxyphenylessigsäure-β-(3'-methoxyphenyl)-äthylamid (III), durch 3std. Erhitzen von I mit II auf 180° in Ggw. von Pyridin, F. 80°. — 1-(4'-Methoxybenzoyl)-6-methoxy-3.4-dihydroisochinolin, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (IV), aus III u. POCl<sub>3</sub>, grünelbe Krystalle, F. 155,5 bis 156°; Hydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 167—168°; Pikrat, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, F. 168—169°; Jodmethylat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NJ, Krystalle, F. 168°. — *N*-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, durch Red. des Jodmethylats von IV mit Zn-Staub u. HCl, F. 63,5°; Hydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 190°; Pikrat, C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, F. 179°; Jodmethylat, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NJ (V), F. 185—186°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 1671—77. Sept. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für Chem. Technol.) 146.3418



Lewis J. Sargent und Lyndon Small, Untersuchungen in der Acridinreihe. III. Mitt. Dialkylaminoalkylaminabkömmlinge aus 5- und 7-Bz-Methoxy-9-chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridinen. (II. vgl. J. org. Chemistry 11. [1946.] 359.) Zur Herst. von Bz-methoxylierten Tetrahydroacridinen haben die Vff. Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit o- bzw. p-Anisidin in Abwesenheit eines Katalysators kondensiert, den entstandenen 2-(o- bzw. p-Methoxyphenylamino)-1-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester durch Erhitzen auf 285° in Petrolatum cyclisiert u. das gebildete 5- bzw. 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon durch 1/2 std. Kochen mit POCl<sub>3</sub> in das entsprechende 9-Chlorderiv. übergeführt. In diesem wird durch 60std. Erhitzen mit einem 3-Dialkylaminopropylamin oder mit Morphinol oder Piperidin im geschlossenen Rohr bei Ggw. von Cu-Bronze auf 180° das Cl durch den betreffenden 3-Dialkylaminopropylamin- oder Morphinol- oder Piperidinrest ersetzt. — Die erhaltenen Verbb. sind nicht akt. gegen Malaria.

Versuche: 5-Methoxy-9-chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ONCl, durch Kondensation von Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit o-Anisidin, Erhitzen des Reaktionsprod. auf 285° u. Kochen mit POCl<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 128—128,5°. — 5-Methoxy-9-(γ-dibutylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, aus dem vorigen u. 3-Dibutylaminopropylamin, Öl (Diperchlorat, C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, rechteckige Platten, F. 189 bis 191°). — 5-Methoxy-9-(γ-diamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen, Öl (Dipikrat, C<sub>39</sub>H<sub>49</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>, gelbe Prismen, F. 158—159,5°). — 5-Methoxy-9-(γ-diisocamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen, Öl (Diperchlorat, C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 169—171°; Dipikrat, C<sub>39</sub>H<sub>49</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>, gelbe Prismen, F. 164—165,5°). — 7-Methoxy-9-chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ONCl, durch Kondensation von Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit p-Anisidin, Erhitzen des Reaktionsprod. auf 285° u. Kochen mit POCl<sub>3</sub>, lichtempfindliche Krystalle, F. 123—123,5°. — 7-Methoxy-9-(γ-dimethylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, aus dem vorigen u. 3-Dimethylaminopropylamin, Öl (Diperchlorat, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 243—244°). — 7-Methoxy-9-(γ-diäthylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen, Öl (Dipikrat, C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>O<sub>15</sub>N<sub>9</sub>, spitze Blättchen, F. 208—210°). — 7-Methoxy-9-(γ-dibutylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen, Öl (Diperchlorat, C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 196—198°; Monophosphat, Nadelrossetten, F. 222—224° Zers.). — 7-Methoxy-9-(γ-diamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen, Öl (Diperchlorat, C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, seidenartige Nadeln, F. 133—135°). — 7-Methoxy-9-(γ-diisocamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin,

analog dem vorigen, Öl (*Diperchlorat*, C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 166—168°). — 7-Methoxy-9-morpholino-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, analog dem vorigen, Prismen (*Monohydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 259—260° Zers.; *Monoperchlorat*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 264—265° Zers.). — 7-Methoxy-9-piperidino-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, analog dem vorigen, Prismen, F. 113,5—115° (*Monoperchlorat*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, gelbe Nadeln, F. 261—263° Zers.). (J. org. Chemistry 12. 567—70. Juli 1947. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.3424

Lewis J. Sargent und Lyndon Small, *Untersuchungen in der Acridinreihe*. IV. Mitt. *Dialkylaminoalkylaminabkömmlinge aus 5.9., 6.9., 7.9. und 8(?)*, 9-Dichlor-1.2.3.4-tetrahydroacridinen. (III. vgl. vorst. Ref.) Zur Herst. von Bz-chlorierten Tetrahydroacridinen haben die Vff. Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit o-, m- oder p-Chloranilin in der im vorst. Ref. beschriebenen Weise kondensiert, die entstandenen 2-(Chlorphenylamino)-1-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester cyclisiert, die gebildeten Bz-Chlortetrahydroacridone mit POCl<sub>3</sub> in Bz-Chlor-9-chlortetrahydroacridine übergeführt u. diese mit 3-Dialkylaminopropylaminen oder Morpholin oder Piperidin umgesetzt. — Geht man von m-Chloranilin aus, so entstehen nicht nur 6-Chlorverb., sondern auch solche, bei denen das Cl sich wahrscheinlich in der 8-Stellung befindet. 6-Chlorderivv. erhält man auch, wenn man Cyclohexanon mit 4-Chloranthranilsäure kondensiert u. dann wie oben weiter verfährt. — Die hergestellten Prodd. sind fast alle inakt. gegen Malaria. Nur das 7-Chlor-9-(γ-diamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin besitzt geringe u. das 7-Chlor-9-(γ-diäthylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin etwas bessere Wirksamkeit.

Versuche: 5.9-Dichlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, durch Kondensation von Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (I) mit o-Chloranilin, Cyclisierung u. Kochen mit POCl<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 89,5—90°. — 5-Chlor-9-(γ-dimethylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, aus dem vorigen u. 3-Dimethylaminopropylamin (II), (*Dipikrat*, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, rhomb. Prismen, F. 188—189°). — 5-Chlor-9-(γ-diäthylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Dihydrochlorid*, Nadeln, F. 200—202°; *Dipikrat*, C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 176—178°). — 5-Chlor-9-(γ-dibutylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Dipikrat*, C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, rechteckige Prismen, F. 162—163,5°). — 5-Chlor-9-morpholino-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, analog dem vorigen, Prismen, F. 203—204,5° (*Monohydrochlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Platten, F. 215—216°). — 6-Chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridon, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONCl, durch Kondensation von I mit m-Chloranilin u. anschließende Cyclisierung oder durch Istd. Erhitzen von Cyclohexanon mit 4-Chloranthranilsäure auf 215°, Krystalle, F. 340—345°. — 6.9-Dichlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, durch Kochen des vorigen mit POCl<sub>3</sub>, blaßgelbe Prismen, F. 86,5—87°. — 6-Chlor-9-(γ-dimethylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus dem vorigen u. II, Prismen, F. 105—106,5° (*Diperchlorat*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 220—221°). — 6-Chlor-9-(γ-diäthylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 215—216,5°). — 6-Chlor-9-(γ-dibutylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 244—245°; *Dipikrat*, C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 210—211,5°; *Monophosphat*, F. 210—216°). — 6-Chlor-9-(γ-diamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 203—205°). — 6-Chlor-9-(γ-diisooamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 230—231°; *Dipikrat*, C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 187—189°). — 6-Chlor-9-morpholino-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, analog dem vorigen, Prismen, F. 140—141° (*Monohydrochlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 267—268,5°). — 2-(p-Chlorphenylamino)-1-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus I u. p-Chloranilin, Krystalle, F. 69,5—71°. — 7.9-Dichlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, durch Cyclisierung des vorigen bei 285° u. Kochen des Acridons mit POCl<sub>3</sub>, blaßgelbe Krystalle, F. 84,5°. — 7-Chlor-9-(γ-dimethylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, aus dem vorigen u. II (*Dipikrat*, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, gelbe Nadeln, F. 226,5—228°). — 7-Chlor-9-(γ-diäthylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 243—244,5°). — 7-Chlor-9-(γ-dibutylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln, F. 181—182,5°). — 7-Chlor-9-(γ-diamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Dipikrat*, C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, gelbe Nadeln, F. 179—181°). — 7-Chlor-9-(γ-diisooamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Dipikrat*, C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>14</sub>N<sub>9</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 172—174°). — 7-Chlor-9-morpholino-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, analog dem vorigen, Prismen, F. 166,5—167° (*Monohydrochlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Prismen, F. 251 bis 252°). — 7-Chlor-9-piperidino-1.2.3.4-tetrahydroacridin, analog dem vorigen (*Monohydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl, gelbe Prismen, F. 251 bis 252°).

perchlorat, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 258—259°. — 8(?)*9-Dichlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin*, neben dem 6.9-Isomeren durch Kondensation von I mit *m*-Chloranilin, Cyclisieren u. Kochen mit POCl<sub>3</sub>, F. 61—65°. — 8(?)*Chlor-9-(γ-dimethylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin*, aus dem vorigen u. II (*Diperchlorat*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 200—202°). — 8(?)*Chlor-9-(γ-diäthylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin*, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Prismen, F. 201—202,5°). — 8(?)*Chlor-9-(γ-dibutylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin*, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 191—192,5°; *Dipikrat*, F. 159—161°; *Monophosphat*, F. 183—186°). — 8(?)*Chlor-9-(γ-diisooamylaminopropylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridin*, analog dem vorigen (*Diperchlorat*, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 162—163,5°; *Dipikrat*, F. 143—145°). (J. org. Chemistry 12. 571—76. Juli 1947. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.3424

Lewis J. Sargent und Lyndon Small, *Untersuchungen in der Acridinreihe*. V. Mitt. *Aminocarbinole, die sich von N.x-Diacetyl-9.10-dihydroacridin ableiten*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Acetylierung von 9.10-Dihydroacridin entsteht das N-Acetylderiv., das sich mit Bromacetyl bromid zu ω-Bromacetyl-N-acetyl-9.10-dihydroacridin umsetzen läßt. Die Stelle, an der sich die Bromacetylgruppe befindet, konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Durch Kondensation der Bromacetylverb. mit sek. aliph. oder heterocycl. Aminen erhält man die entsprechenden Aminoketone. Diese sind, mit Ausnahme der kryst. Tetrahydroisochinolinverb., viscosc Öle, die nicht isoliert, sondern nach Reinigung über die Hydrochloride, katalyt. zu den Aminoalkoholen red. wurden. Die letzteren wurden in Form ihrer Hydrochloride abgeschieden u. dann entacetyliert. Die entstandenen Prodd. sind empfindlich gegen Oxydation u. werden durch Luft oder Enzyme leicht in Acridinderivv. umgewandelt. — Einige der Aminoalkohole bzw. der Acetylverb. zeigen Wirksamkeit gegen P. Gallinaceum.

Versuche: 9.10-Dihydroacridin, durch 3std. Hydrierung von Acridin in Ggw. von RANEY-Ni u. Dioxan unter 100 at H<sub>2</sub>-Druck, F. 169—170°, Ausbeute 69%. — *N-Acetyl-9.10-dihydroacridin*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON, durch Acetylierung des vorigen mit Acetylchlorid, Prismen aus Methanol, F. 151,5—153°, Ausbeute 88%. — *x-(ω-Bromacetyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridin*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus dem vorigen u. Bromacetyl bromid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub>, Platten aus Bzl.-Ac., F. 161—163°, Ausbeute 55%. — *x-(2-Dimethylamino-1-oxyäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, durch Umsetzung des vorigen mit Dimethylamin in Ggw. von Ae., Reinigung über das Hydrochlorid u. Hydrierung des Aminoketons in Ggw. von PtO<sub>2</sub> u. Methanol, Salz mit Methanol, Platten aus Aceton, F. 124—127° Zers. — *x-(2-Dimethylamino-1-oxyäthyl)-9.10-dihydroacridin*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, durch Verseifung des vorigen mit alkohol. KOH, Nadeln aus 70%ig. A., F. 120—121,5°. — Analog: *x-(2-Diäthylamino-1-oxyäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, cremefarbige Prismen aus Aceton, F. 180—182° Zers., akt. gegen P. Gallinaceum. — *x-(2-Diäthylamino-1-oxyäthyl)-9.10-dihydroacridin*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus 70%ig. A., F. 108—110°. — *x-(2-Di-n-propylamino-1-oxyäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, Prismen aus Aceton-Ac., F. 190—191,5° Zers., schwach akt. gegen P. Gallinaceum. — *x-(2-Di-n-propylamino-1-oxyäthyl)-9.10-dihydroacridin*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus 70%ig. A., F. 92—94°. — *x-(2-Di-n-butylamino-1-oxyäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, Prismen aus Aceton-Ac., F. 183—184,5° Zers. — *x-(2-Di-n-amylamino-1-oxyäthyl)-9.10-dihydroacridin*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus 70%ig. A., F. 78 bis 80°, schwach akt. gegen P. Gallinaceum. — *x-(2-Tetrahydroisochinolino-1-oxoäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridin*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus verd. Aceton, F. 162—164,5°. — *x-(2-Tetrahydroisochinolino-1-oxyäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HCl, Kristalle aus Aceton-Ac., F. 216—217° Zers. — *x-(2-trans-Dekahydrochinolino-1-oxyäthyl)-N-acetyl-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, Kristalle aus Aceton, F. 175—177° Zers. — *x-(2-trans-Dekahydrochinolino-1-oxyäthyl)-9.10-dihydroacridinhydrochlorid*, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>·HCl, Mikronadeln aus A.-Ac., F. 232—234° Zers. (J. org. Chemistry 13. 447—54. Mai 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.3424

Charles C. Price, Nelson J. Leonard, David Y. Curtin und Robert H. Reitsema, *Einige 4-Diäthylamino-1-methylbutylaminopyrimidine*. Um festzustellen, ob Pyrimidine, die einen Dialkylaminoalkylaminosubstituenten besitzen, gegen Malaria wirksam sind, haben die Vff. einige chlorierte bzw. brommethylierte Pyrimidine mit 4-Amino-1-diäthylaminopentan kondensiert bzw. ein aminomethyliertes Pyrimidin einer reduktiven Alkylierung mit Methyl-γ-diäthylaminopropylketon unterworfen. Keine der Verb., die u. a. noch Methyl-, Brom-, Methoxymethyl- u. Aminogruppen enthalten, sind akt. gegen Malaria.

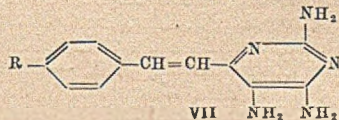
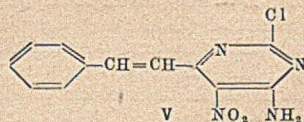
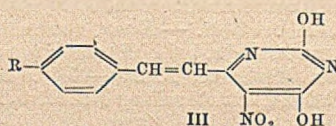
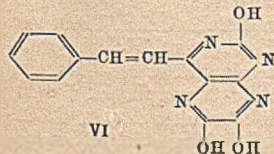
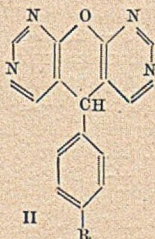
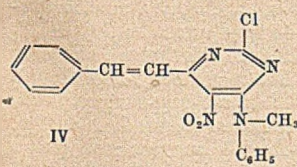
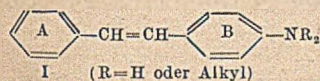
Versuche: 2-(4-Diäthylamino-1-methylbutylamino)-4.6-dimethylpyrimidin, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>, durch 13std. Erhitzen von 2-Chlor-4.6-dimethylpyrimidin mit 4-Amino-1-diäthylaminopentanon (I) auf dem Dampfbade, Öl (*Dipikrat*, Krystalle, F. 163—164,5°; *Dipikrylsulfonat*, Krystalle, F. 171—173°). — 5-Brom-2-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-4.6-dimethylpyrimidin, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Br, durch Behandlung des vorigen mit Br<sub>2</sub> in Ggw. von KBr u. HCl u. Alkalischemachen mit NaOH, gelbliches Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 145° (*Pikrat*, Krystalle, F. 170—172°). — 2-(4-Diäthylamino-1-methylbutylamino)-4-methyl-6-methoxy-methylpyrimidin, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>4</sub>, durch 10std. Erhitzen von 2-Chlor-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin mit I auf dem Dampfbade, Öl, Kp.<sub>0,15</sub> 128° (*Dipikrat*, Krystalle, F. 127—129°). — 2-Methyl-4-amino-5-(4-diäthylamino-1-methylbutylaminomethyl)-pyrimidin, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>, durch 8std. Erhitzen von 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidindihydrobromid mit I in Ggw. von Isopropylalkohol auf 95° u. Alkalischemachen mit NaOH, Öl, Kp.<sub>2</sub> 195—200°. — 2-Amino-4-methyl-5-(4-diäthylamino-1-methylbutylaminomethyl)-pyrimidin, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>, durch 12std. Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-5-amino-methylpyrimidin mit Methyl-γ-diäthylaminopropylketon in Ggw. von A. u. Pt-Oxyd unter 35—40 at H<sub>2</sub>-Druck auf 75°, wachsartige Platten, F. 89—90° (*Dipikrat*, F. 150 bis 166° Zers.; *Dipikrolonat*, F. 193—194° Zers.). (*J. org. Chemistry* 12. 497—500. Juli 1947. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.3502

E. Bergmann, D. Herman und E. Zimkin, *Die Kondensation von 2.4-Diamino-4-methylpentan mit Carbonylverbindungen*. Löst man Aldehyde oder Ketone auf 2.4-Diamino-4-methylpentan (I) in Ggw. von Bzl. einwirken u. entfernt das gebildete W. ständig durch azeotrope Dest., so erhält man, wie die Mol.-Refr. ergibt, keine SCHIFFSche Base, sondern unter Ringschluß ein in 2-Stellung substituiertes Deriv. des 4.6.6-Tri-methylhexahydropyrimidins. Wenn der Kp. der Carbonylverb. unter dem des azeotropen W.-Bzl.-Gemisches (63°) liegt, ist das Verf. nicht durchführbar. In einigen andern Fällen verläuft die Rk. in sd. Bzl. zu träge; es muß dann in Abwesenheit des Verdünnungsmittels auf höhere Temp. (160°) erhitzt werden. — Bei Verwendung von Äthylendiamin an Stelle von I entstehen 2-substituierte Imidazoline.

Versuche (In allen Fällen steht D. für D.<sub>20</sub> u. n für n<sub>D</sub><sup>20</sup>): 2-Phenyl-4.6.6-trimethylhexahydropyrimidin, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. Benzaldehyd, gelbliches Öl, Kp.<sub>15</sub> 155 bis 156°, D. = 0,973, n = 1,5170. — 2-(α-Äthylphenyl)-4.6.6-trimethylhexahydropyrimidin aus I u. 2-Äthylhexanal, Kp.<sub>5</sub> 105—106°. — 2-(α-Äthyl-Δ<sup>α</sup>-pentenyl)-4.6.6-trimethylhexahydropyrimidin, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. 2-Äthyl-2-hexenal, Kp.<sub>47</sub> 125°, D. = 0,880, n = 1,4664. — 2-Phenyl-2.4.6.6-tetramethylhexahydropyrimidin, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>, durch 4std. Erhitzen von I mit Acetophenon auf 150°, Kp.<sub>25</sub> 155—160°, D. = 0,975, n = 1,5191. — 2-Isobutyl-2.4.6.6-tetramethylhexahydropyrimidin, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>, durch 4std. Kochen von I mit Methylisobutylketon, Kp.<sub>50</sub> 125°, D. = 0,850, n = 1,4513. — 2-Pentamethylen-4.6.6-trimethylhexahydropyrimidin, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. Cyclohexanon, Kp.<sub>5</sub> 82—83°, D. = 0,9356, n = 1,4845. — 2-(α-Oxyisopropyl)-2.4.6.6-tetramethylhexahydropyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>3</sub>, aus I u. 3-Methyl-3-butanol-2-on, gelbliches Öl, Kp.<sub>40</sub> 144°, D. = 0,931, n = 1,4621. — 2-Pentamethylensmidazolol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus Äthylendiamin u. Cyclohexanon, Kp.<sub>8</sub> 80—81°, D. = 0,988, n = 1,4960. (*J. org. Chemistry* 13. 353—56. Mai 1948. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst., u. Philadelphia, Pa., Laborr. of Publicker Industries Inc.) 132.3502

W. C. J. Ross, *Einige Derivate des 4-Styrylpyrimidins*. Nach HADDOW, HARRIS, KÖN u. ROE (noch nicht erschienen) sind p-Aminostilben u. gewisse seiner N-Alkyl-derivate (I, R = Alkyl) als Inhibitoren des Wachstums des transplantierten WALKER-Rattencarcinoms wirksam; wesentlich für die Wirksamkeit sind: 1. ein bas. Substituent (eine Amino- oder Alkylaminogruppe) in o- oder p-Stellung eines Ringes, 2. eine unsubstituierte p-Stellung in dem anderen Ring, 3. eine unsubstituierte Äthylenbrücke u. 4. trans-Stilben-Struktur. Es erschien nun wünschenswert, Verb. darzustellen, in denen Ring A oder B — oder möglicherweise beide Ringe — durch heterocycl. Ringsysteme ersetzt sind u. Vf. beschreibt solche, in denen Ring A oder B gegen einen substituierten Pyrimidinrest ausgetauscht ist. 4-Methyluracil reagiert mit Benzaldehyd nur unter energischeren Bedingungen, u. es entsteht nicht 4-Styryluracil, sondern es reagieren 2 Mol Uracil mit 1 Mol Aldehyd unter Bldg. einer Verb. mit 3 O-Atomen, von denen 2 als OH-Gruppen vorliegen; es wird vermutet, daß die Grundverb. xanthinartige Struktur (II, R = H) besitzt. Es gelingt jedoch, 5-Nitro-4-methyluracil mit Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin zum 5-Nitro-4-styryluracil (III, R = H) zu kondensieren; beim Vers., die OH-Gruppen durch Erhitzen mit POCl<sub>3</sub> in Ggw. von Dimethylanilin durch Cl zu ersetzen, wurde eine kryst. Verb. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl erhalten, die als IV formuliert wird, sie wurde durch Darst. des 2-Piperidinoderiv. charakterisiert. 2.6-Dichlor-5-nitro-4-styrylpyrimidin wurde in guter Ausbeute erhalten durch Erhitzen von III (R = H) mit POC<sub>2</sub>

auf 170°. Bei letzterer Verb. besteht ein erheblicher Unterschied in der Reaktivität der beiden Cl-Atome; denn während mit Piperidin beide unter Bldg. von 5-Nitro-2,6-dipiperidino-4-styrylpyrimidin reagieren, wird durch methanol. NH<sub>3</sub> nur eines (u. zwar das in der 6-Stellung) unter Bldg. von 2-Chlor-5-nitro-6-amino-4-styrylpyrimidin (V) ersetzt. Letzteres liefert mit Piperidin 5-Nitro-2-piperidino-6-amino-4-styrylpyrimidin u. bei Red. mit SnCl<sub>2</sub> 2-Chlor-5,6-diamino-4-styrylpyrimidin, das eine starke Base ist u. mit Harnstoff 2-Chlor-8-oxy-4-styrylpurin liefert. Mit Oxalsäure bei 170° entsteht aus dem Diamin unter gleichzeitigem Ersatz des Cl-Atoms durch eine OH-Gruppe 2,8,9-Trioxo-6-styrylpteridin (VI); mit methanol. NH<sub>3</sub> bei 200—210° erfolgt keine Reaktion. Beim Erhitzen von V mit methanol. NH<sub>3</sub> auf 220° (7 Stdn.) wird das Cl-Atom durch eineNH<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt, doch erfolgt auch hydrolyt. Spaltung der Doppelbindung u. es entsteht 5-Nitro-2,6-diamino-4-methylpyrimidin; bei 2std. Erhitzen auf 110° erfolgt keine Spaltung u. es wird 5-Nitro-2,6-diamino-4-styrylpyrimidin erhalten, das bei Red. mit SnCl<sub>2</sub> in rauchender HCl 2,5,6-Triamino-4-styrylpyrimidin (VII, R = H) liefert. Dieses ist gleichfalls eine starke Base u. hat eine interessante Wrkg. auf die Rattenniere, denn es scheint (wie Xanthopterin) eine Zunahme der Nierengröße zu bewirken. VII (R = H) liefert mit Harnstoff 2-Amino-8-oxy-4-styrylpurin u. mit Oxalsäure ein Lumazinderiv., das als 4-Styryl-4-desoxyleukopterin aufgefaßt werden kann. Das Styryltriamin reagierte auch mit Ba-Glyoxalat in 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bldg. einer in ihren Eigg. dem Xanthopterin ähnlichen Verb. (vgl. KOSCHARAS Darst. des Pterins, C. 1943. I. 2685) u. mit Mesoxalester in saurem Medium unter Bldg. eines sauren Prod. (vgl. PURRMANS Darst. von Xanthopterincarbonensäure, Liebigs Ann. Chem. 548. [1941.] 284). Die Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit 4-Methyluracil führt zu einem Prod., dem xanthinartige Konst. (II, R = NO<sub>2</sub>) zugeschrieben wird; es wurde durch Darst. des Dichlor- u. Dipiperidinoderiv. charakterisiert. Unter den für Benzaldehyd angewandten Bedingungen reagiert p-Nitrobenzaldehyd nicht mit 5-Nitro-4-methyluracil; 5-Nitro-4-



[p-nitrostyryl]-uracil (III, R = NO<sub>2</sub>) wird jedoch leicht aus dem Aldehyd u. dem Nitro-methyluracil mit ZnCl<sub>2</sub> bei 150° erhalten; es liefert ein wasserlös. Piperidinsalz. Mit POCl<sub>3</sub> bei 170° liefert III (R = NO<sub>2</sub>) 2,6-Dichlor-5-nitro-4-[p-nitrostyryl]-pyrimidin. Während beim 2,6-Dichlor-5-nitro-4-styrylpyrimidin das Cl-Atom in 6-Stellung schon mit kaltem methanol. NH<sub>3</sub> leicht reagiert, reagiert das entsprechende Cl-Atom der p-Nitroverb. auch beim Kp. nicht. Beide Cl-Atome setzen sich mit Piperidin zum 5-Nitro-2,6-dipiperidino-4-[p-nitrostyryl]-pyrimidin, mit methanol. NH<sub>3</sub> bei 110° zum 5-Nitro-2,6-diamino-4-[p-nitrostyryl]-pyrimidin um. Red. des letzteren mit SnCl<sub>2</sub> ergab 2,5,6-Triamino-4-[p-aminostyryl]-pyrimidin (VII, R = NH<sub>2</sub>). Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 140° entstand aus dem Tetraamin ein Prod., das ein unlösl. Na-Salz bildete, mit Harnstoff ein alkalilösl. Prod.; die Reinigung von Styryl- u. Aminostyrylderiv. der Purine u. Pterine ist außerordentlich schwierig. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd reagierte 5-Nitro-4-methyluracil unter Bldg. des karmesinroten 5-Nitro-4-[p-dimethylaminostyryl]-uracils (III, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), das ein ziegelrotes Piperidinsalz bildet. Die entsprechende 2,6-Dichlorverb. konnte bisher nicht erhalten werden.

Versuche (Alle FF. in zugeschmolzenen Capillaren.): Kondensation von Benzaldehyd mit 4-Methyluracil (+ ZnCl<sub>2</sub>) bei 170° liefert aus Essigsäure ein mikrokryst. Pulver der Zus. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>COOH (vgl. II, R = H), F. 335—340° Zers.; fluoresciert im UV-Licht bläulich-weiß, gibt bei Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub> Benzoesäure. — Aus

vorigem mit  $\text{POCl}_3$  am Rückfluß *Chlorverb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{Cl}_2$ , Nadeln aus Methanol, F. 255 bis 256°; lieferte mit Piperidin *Dipiperidinoverb.*  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{ON}_6$ , gelbe, rautenförmige Prismen, F. 249—250°. — 5-Nitro-4-styryluracil (III, R = H), aus 5-Nitro-4-methyluracil mit Benzaldehyd u. Piperidin bei 150° ( $\frac{1}{2}$  Stde.), kryst. Nd. nach Verdünnen mit Methanol. *Piperidinsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ , lange gelbe prismat. Nadeln aus W., F. 236°; aus diesem durch Lösen in verd. KOH u. Fällen mit HCl III (R = H), hellgelbes Pulver, zers. sich beim Erhitzen auf 312—314°. — Das *Piperidinsalz* des 5-Nitro-4-methyluracils,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ , gelbe Prismen aus A., besitzt F. 207°. — *Chlorverb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$  (IV), aus III (R = H) mit  $\text{POCl}_3$  u. Dimethylanilin am Rückfluß ( $\frac{1}{2}$  Stde.), aus Bzl.-Methanol gelbe Nadeln, F. 145—147°, in einem Fall Platten, F. 148—149°; liefert mit Piperidin das 2-Piperidinoderiv.,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_6$ , F. 200—201°. — 2,6-Dichlor-5-nitro-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$ , aus 5-Nitro-4-styryluracil mit  $\text{POCl}_3$  im Einschlußrohr bei 170° (2 Tage), Platten aus Bzl.-Methanol, F. 200—201°. — 5-Nitro-2,6-dipiperidino-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_6$ , aus vorigem mit Piperidin, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 145—146°. — 2-Chlor-5-nitro-6-amino-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$  (V), aus vorvorigem mit methanol.  $\text{NH}_3$  bei Raumtemp. oder beim Kp., gelbe Platten aus Methanol, F. 245—246°; liefert mit Piperidin 5-Nitro-2-piperidino-6-amino-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5$ , F. 177—178°. — 2-Chlor-5,6-diamino-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Cl}$ , durch Red. von V mit  $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$  (D. 1,20), das erhaltene Rohprod. wurde im Soxhlet mit Ae. extrahiert u. über das Hydrochlorid gereinigt, aus dem es in Methanol mit  $\text{NH}_3$  gewonnen wurde; aus verd. Methanol F. 246—247°. Lieferte mit Piperidin ein Harz u. reagierte nicht mit methanol. Ammoniak. — 2-Chlor-8-oxo-4-styrylpurin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_4\text{Cl}$ , aus vorigem mit Harnstoff bei 170—180°, helledecoloriertes Prod. aus verd. NaOH durch Fällen mit HCl, das sich beim Erhitzen über 400° zers.; die verd. Lsg. in 2nNaOH zeigt gelbgrüne Fluorescenz, konzentrierte Lsgg. sind orange. — 2,8,9-Trioxo-6-styrylpteridin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  (VI), aus vorvorigem mit Oxalsäure durch allmähliches Erhitzen auf 170°, Reinigung durch Lösen in verd. NaOH u. Fällen mit HCl, Zers. bei 360°. — Einw. von methanol.  $\text{NH}_3$  auf V im Einschlußrohr (7 Stdn. bei 220° bzw. 16 Stdn. bei 170°) ergab 5-Nitro-2,6-diamino-4-methylpyrimidin,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_5$ , Prismen aus Methanol, F. 230—231°. Mit methanol.  $\text{NH}_3$  im Einschlußrohr bei 100—110° (2 Stdn.) entstand aus V 5-Nitro-2,6-diamino-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$ , aus Aceton-Methanol gelbe Prismen, F. 227—229°. — 2,5,6-Triamino-4-styrylpyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5$  (VII, R = H), durch Red. des Nitrodiamins mit  $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$  in Methanol auf dem Wasserbad (Isolierung über das *Monohydrochlorid*, gelbe Prismen, F. >280° Zers.), gelbe Nadeln aus verd. Methanol, F. 218—220°. — 2-Amino-8-oxo-4-styrylpurin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus vorigem mit Harnstoff bei 150°, nach Lösen in verd. NaOH u. Filtrieren in überschüssige sd. verd. HCl wurde mit Na-Acetat ausgesalzen, gelbes amorphes Pulver, F. 345°, leichte Zers. — 4-Styryl-4-desoxy-leukopterin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus vorvorigem mit Oxalsäure bei 160°, Reinigung durch Lösen in 2nNaOH u. Filtrieren in sd. verd. HCl, Zers. oberhalb 380°; die verd. Lsg. in 2nNaOH zeigt im UV-Licht gelbe Fluorescenz, Zusatz von konz. NaOH zu dieser Lsg. fällt ein gelatinöses Na-Salz, das beim Stehen körnig wird. — Erhitzen von VII (R = H) mit Ba-Glyoxylat u. 70%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad (1 Stde.) ergab ein noch aschhalt. braunes Prod., das in verd.  $\text{NH}_3$  oder 2nNaOH gelbgrüne Fluorescenz zeigte, wie ähnlich dargestellte Xanthopterinlösungen. — Erhitzen von VII (R = H) in HCl mit Mesoxalesterhydrat auf dem Wasserbad (4 Stdn.) ergab ein saures Prod.  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$ , oranger Nd. durch Lösen in verd. Alkali u. Fällen mit 2nHCl, Zers. des Monohydrats über 360°. — Durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit 4-Methyluracil +  $\text{ZnCl}_2$  bei 150—160° (1 Stde.), dann 170—180° (3 Stdn.). *Verb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5$  (vgl. II, R =  $\text{NO}_2$ ), hellgelbe Platten aus Essigsäure, die 1 Mol Krystallessigsäure enthalten, Zers. über 275°; lieferte mit  $\text{POCl}_3$  im Einschlußrohr bei 170° die *Dichlorverb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5\text{Cl}_2$ , mikrokryst. Pulver aus Aceton, F. 270°, aus der mit Piperidin die *Dipiperidinoverb.*  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_7$ , Prismen aus Aceton, erhalten wurde. — 5-Nitro-4-methyluracil reagierte mit p-Nitrobenzaldehyd in Ggw. von Piperidin (bei 160°) oder äthanol. HCl (3 Stdn. am Rückfluß) nicht. In Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  (3 Stdn. bei 150°) entstand 5-Nitro-4-[p-nitrostyryl]-uracil,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$  III, R =  $\text{NO}_2$ , Zers. über 300°, das über das *Piperidinsalz* (gelbe Nadeln, F. 235° Zers.) isoliert wurde. — 2,6-Dichlor-5-nitro-4-[p-nitrostyryl]-pyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ , aus vorigem mit  $\text{POCl}_3$  im Einschlußrohr bei 170—180° (3 Tage), Nadeln aus Aceton, F. 218—220°; reagierte nicht mit sd. methanol.  $\text{NH}_3$ . — 5-Nitro-2,6-diamino-4-[p-nitrostyryl]-pyrimidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_5$ , aus vorigem mit methanol.  $\text{NH}_3$  im Einschlußrohr bei 110° ( $\frac{1}{2}$  Stdn.), gelbe Krystalle aus Methanol, F. 286°. — 5-Nitro-2,6-dipiperidino-4-[p-nitrostyryl]-pyrimidin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_6$ , aus vorvorigem mit Piperidin auf dem Wasserbad, gelbe Nadeln aus Bzl.-Methanol, F. 230—231°. — 2,5,6-Triamino-4-[p-amino-styryl]-pyrimidin (VII, R =  $\text{NH}_2$ ),  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_5$ , durch Red. des vorvorigen mit  $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ ,

Nadelbüschel aus Methanol-W., F. 223—224°; *Hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>·HCl·1,5 H<sub>2</sub>O mit rauchender HCl, mikrokryst. oranges Pulver, Zers. über 290°; lieferte mit Oxalsäure bei 140° ein braunes Prod., das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zers., von dem ein gelbes Na- u. NH<sub>4</sub>-Salz dargestellt wurden. Umsetzung des Tetraamins mit Harnstoff bei 170° ergab ein gelatinöses Prod., das noch aschehaltig war. — *5-Nitro-4-[p-dimethylaminostyryl]-uracil* [III, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Nitromethyluracil (+ Piperidin) bei 160° (1/2 Stde.) über das Piperidinsalz (ziegelrote Krystalle, die sich oberhalb 300° zers.), das mit HCl zers. wurde; durch Zusatz von Na-Acetat eromefarbiger Nd., F. 285—290° Zers. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1128—35. Aug. London, Chester Beatty Res. Inst.) 152.3502

M. L. Wolfrom, Liebe F. Cavaliere und Doris K. Cavaliere, *Chemische Einwirkung von Aminoverbindungen auf Zucker*. II. Mitt. *Methylierungsversuche*. (I. vgl. CAVALIERE u. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2022.) Vf. versuchen die Rk. zwischen Zucker u. Aminosäuren aufzuklären u. messen zu diesem Zweck die Braunfärbung, die beim Erhitzen von äquimol. Gemischen von Zuckern u. Aminosäuren bei 90—95° entsteht. Gemessen wird die Absorption bei 4900 Å; Fehlerbreite ca. 5%. Die Intensität der Färbung hängt vom p<sub>H</sub> ab. Mit dieser Methodik wurde nun das Verh. von C- u. N-Methylderiv. der Aminosäuren u. einiger Methyläther der *Glucose* vergleichend untersucht. Bei p<sub>H</sub> < 7 setzt N-Methylierung die Intensität der Braunfärbung stark herab (*Sarkosin*) oder verhindert das Auftreten der Braunfärbung überhaupt (*N,N-Dimethylglykokoll*). Der Effekt der C-Methylderiv. ist verschieden. *Alanin* wirkt stärker als *Glykokoll*, *α-Aminoisobuttersäure* fast gar nicht. Mit *dextro-Glutaminsäure* ist die Farbentw. am stärksten. Von Methylderiv. der *Glucose* wurden geprüft: *3-Methyl-, 3,5,6-Trimethyl-, 2,3-Dimethyl-, 2,3,4,5-Tetramethyl-d-glucose*. Sie geben alle stärkere Färbungen als *Glucose*. Vf. nehmen an, daß die *Glucose* zunächst in 5-Oxymethylfurfural umgewandelt wird u. dieses mit der NH<sub>2</sub>- u. der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Glykokolls zu den braunen Prodd. weiter reagiert. — Bei p<sub>H</sub> > 7 färben sich die Lsgg. der *Glucose* u. ihrer Methyläther schon bei Abwesenheit von Aminosäuren allein durch OH<sup>-</sup>-Katalyse braun. Die Farbintensität ändert sich bei den untersuchten Verbb. annähernd parallel mit ihrem Reduktionsvermögen gegen alkal. Cu-Lösungen. Nur die 3-Methylglucose fällt aus der Reihe heraus. Diese Rk. wird von allen Aminosäuren mit freier NH<sub>2</sub>-Gruppe beträchtlich verstärkt, vom *Sarkosin* nicht wesentlich beeinflusst u. vom *N,N-Dimethylglykokoll* stark zurückgedrängt. Die Rk. wird demnach hier eingeleitet durch die Enolisierung der Zuckerkomponente u. deren Aufspaltung zu Methylglyoxal, das dann mit den Aminosäuren zu den farbigen Prodd. kondensiert wird. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2411—13. Okt. 1947. Columbus, O., Univ.) 167.910

Jean Dussy und Charles Sannié, *Über ein neues Rhamnosid aus den Blättern von Erythrophleum guineense*. Die Extraktion der getrockneten Blätter von *Erythrophleum guineense* mit A. bei 95° ergibt nach mehrfacher Reinigung u. Umkristallisation mit Methanol u. Ac. sowie Abtrennung des Chlorophylls 0,8 g/kg gelbe Krystalle, F. 176 bis 180°. Die Hydrolyse mit 3%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt nach 2 Stdn. 33,8% eines rechtsdrehenden, reduzierenden Zuckers + 69,8% eines Aglykons. Enzymat. Hydrolyse (durch Invertin u. Emulsin) führt zu keiner Spaltung. Nach Ausfällung des Aglykons wurde die Zuckerslg. im Vakuum eingedampft u. mit A. extrahiert. Nach Abkühlung Ausfallen des Zuckers in rhomboedr. Krystallen, F. 94° (Phenylsazon, F. 190°), [α]<sub>D</sub> = +9°. Er gibt alle Rkk. einer *Rhamnose*. — Das Aglykon, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, F. 329—330°, Mol.-Gew. 332, zeigt die Farbkk. von *Flavonen* u. bes. von *Flavanolen*. Danach dürfte es sich um ein noch nicht beschriebenes *Tetrahydro-methoxyflavanol* handeln. — Das Heterosid C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub> (Mol.-Gew. 478) wird als *Talistanoloid* bezeichnet u. seine Hydrolyse wie folgt formuliert: C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub> + H<sub>2</sub>O → C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (Rhamnose) + C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (Flavanol). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 693—95. 20/10. 1947.) 121.3690

Marcel Fréreaux, *Thevetin, Neriifolin und Monoacetylneriifolin*. Das vom Vf. aus den entöhlten Samenkörnern von *Thevetia neriifolia* gewonnene Gemisch von Digitalisglykosiden (vgl. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 221. [1945.] 695) konnte nunmehr in seine Komponenten zerlegt u. die Annahme bestätigt werden, daß es aus gleichen Teilen von *Neriifolin*, C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub> (I) u. *Monoacetylneriifolin* (II) besteht. Die Trennung erfolgte mit Chf., mit dem I ein ziemlich stabiles Additionsprod. (I + 2CHCl<sub>3</sub>) gibt, das in Chf. wenig lösl. ist. II bildet mit Chf. kein Additionsprod., Krystalle aus A., F. 204—208°. Acetylierung von I in Pyridin gibt *Diacetylneriifolin*. — Das *Thevetin* (III) wurde aus den Samenkörnern mit größerer Ausbeute als nach CHEN (vgl. J. biol. Chemistry 105. [1934.] 231) durch Extraktion der Glykoside mit Butylalkohol gewonnen u. aus dieser Lsg. mit kaltem W. ausgewaschen. Es war mit dem von CHEN dargestellten

III absol. identisch. Die enzymat. Spaltung gelang nur mit dem Magensaft der Weinberg-schnecke u. führte zu Glucose + I. Aus 2,5 g III wurden so nach 24 Stdn. bei 35° 1,2 g kryst. I gewonnen. Hieraus wird geschlossen, daß die im III enthaltene bisher nicht identifizierte *Methylmethoxy-pentose Thevetose* darstellt (wie sie auch in den Tanghinnüssen gefunden wurde), u. daß (auf Grund der Ggw. von II auch ein *Acetylthevetin* darin vorhanden ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 695—96. 20/10. 1947.)

121.3690

F. Y. Fu und C. S. Jang, *Chemotherapeutische Untersuchungen über Ch'ang Shan, Dichroa febrifuga*. III. Mitt. Gegen *Malaria* wirksame Alkaloide aus *Ch'ang Shan*. (II. vgl. WANG, FU u. JANG, Nat. med. J. China 31. [1945.] 159.) Aus *Ch'ang Shan*, der Wurzel von *Dichroa febrifuga* Lour., isolierten Vff. 6 Alkaloide u. 2 neutrale Produkte. Von den Alkaloiden sind 3,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -*Dichroin*,  $C_{16}H_{21}O_3N_3$ , isomer u. durch Erwärmen, Säuren, Alkalien u. Lösungsm. leicht ineinander überführbar; es wird vermutet, daß es sich um Chinazolinderivv. handelt. Die aus dem gleichen Pflanzenmaterial von KOEFFLI, MEAD u. BROCKMAN (C. 1948. I. 1211) isolierten Alkaloide Febrifugin u. Isofebrifugin sind offenbar mit  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -*Dichroin* identisch. Bei der Plasmodium gallinaceum-Infektion an Kücken erwies sich  $\gamma$ -*Dichroin* als hundertmal,  $\beta$ -*Dichroin* als etwa fünfzigmal u.  $\alpha$ -*Dichroin* als etwa ebenso wirksam wie Chinin; die Toxizität (geprüft an Mäusen u. Kücken) ist bei diesen Alkaloiden etwa gleich groß. Die Isolierung der Verbh. erfolgte in nachst. Weise: Die gepulverte Wurzel wurde mit 60%ig. A. perkoliert, A. durch Vakuumdest. entfernt, unlösl. Substanzen abfiltriert, das Filtrat nach der Bleimeth. behandelt u. mit Ae. extrahiert. Aus dem Ae.-Extrakt wurden zwei neutrale Prodd., *Dichrin A*, F. 228°, u. *Dichrin B*, F. 180°, isoliert. Die wss. Lsg. wurde mit  $Na_2CO_3$  alkal. gemacht, mit Chlf. extrahiert u. der Auszug mit 1%ig. HCl ausgezogen. Die sauren Extrakte wurden nach Alkalischemachen mit  $Na_2CO_3$  erneut mit Chlf. extrahiert u. durch Abdest. des Chlf. ein weißes Pulver erhalten, das aus den Gesamtalkaloiden (etwa 0,1% der Droge) bestand. Es wurde in 80%ig. A. gelöst u. mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert, wobei sich  $\alpha$ -*Dichroinsulfat*,  $(C_{16}H_{21}O_3N_3)_2 \cdot H_2SO_4$ , aus w. saure Nadeln, F. 230°, kryst. abschied. Aus der wss. Lsg. des Sulfats mit  $Na_2CO_3$  u. Extraktion mit Chlf.  $\alpha$ -*Dichroin*,  $C_{16}H_{21}O_3N_3$ , Prismen aus absol. A., F. 136°; *Monohydrochlorid*, F. 210°; *Nitrosoderiv.*,  $C_{16}H_{20}O_3N_3 \cdot NO$ , aus der Base in verd. HCl mit  $NaNO_2$ , aus A. oder Aceton F. 170°; genannt sind ferner (ohne Angabe von F.) das *Dihydrochlorid* u. das *Benzoylderiv.*,  $C_{16}H_{18}O_3N_3(COC_6H_5)_2$ . Die nach Abtrennen des  $\alpha$ -*Dichroinsulfats* verbleibende alkohol. Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in W. gelöst, filtriert, das Filtrat mit  $Na_2CO_3$  alkal. gemacht u. mit Chlf. extrahiert. Nach Abdampfen des Chlf. im Vakuum wurde der Rückstand in A. gelöst u. die Lsg. mit alkohol. HCl versetzt, worauf  $\beta$ -*Dichroindihydrochlorid*,  $C_{16}H_{21}O_3N_3 \cdot 2HCl$ , in Nadeln auskryst., F. 238°. Aus dem Salz durch Alkalischemachen u. Chlf.-Extraktion  $\beta$ -*Dichroin*,  $C_{16}H_{21}O_3N_3$ , saure Nadeln, F. 146°; *Monohydrochlorid*, mit der äquivalenten Menge alkohol. HCl, F. 220°; *Monosulfat*,  $(C_{16}H_{21}O_3N_3)_2 \cdot H_2SO_4$ , in entsprechender Weise, F. 224°; *Nitrosoderiv.*,  $C_{16}H_{20}O_3N_3 \cdot NO$ , F. 182°. Wurde  $\beta$ -*Dichroin* aus konz. Lsg. in Aceton rasch zur Krystallisation gebracht, so schied sich  $\gamma$ -*Dichroin*,  $C_{16}H_{21}O_3N_3$ , F. 161°, in seidigen Nadeln aus; *Hydrochlorid* u. *Sulfat* sind mit den entsprechenden Derivv. des  $\beta$ -*Dichroins* identisch. Bei langsamer Krystallisation aus A. oder Chlf. geht  $\gamma$ -*Dichroin* wieder in  $\beta$ -*Dichroin* über. Aus der Mutterlauge von *Dichroin A* u. B wurde durch Eindampfen, Ausziehen mit verd. HCl, Alkalischemachen mit  $Na_2CO_3$ , dann Chlf.-Extraktion, Ausziehen des Extraktes mit nHCl, Versetzen mit überschüssigem  $NaHCO_3$  u. Ausäthern *Chinazolon* (4-*Ketodihydrochinazolin*),  $C_8H_8ON_2$ , F. 212°, isoliert; *Hydrochlorid*, F. 250°; *Pikrat*, F. 201°. Aus der Mutterlauge des  $\beta$ -*Dichroins* wurde nach Abtrennung von Chinazolonen in einer Menge von weniger als 0,001% *Dichroidin*,  $C_{16}H_{20}O_3N_3$ , aus Chlf.-Pae. oder Aceton F. 213°, isoliert u. weiterhin ein noch unbenanntes Alkaloid (0,005%), das — wie auch seine mineral-sauren Salze — hygroskop. war. Die wss. Lsgg. der Salze der 3 isomeren Dichroine gaben mit Alkaloidreagenzien positive Rkkl.; die Dichroine enthielten keine freien OH-Gruppen (negative Rk. mit  $FeCl_3$ ), sie sind leicht ineinander überführbar. Aus  $\alpha$ -*Dichroin* durch Erhitzen auf 136° u. schnelle Krystallisation aus Aceton  $\gamma$ -*Dichroin*, das in Chlf. wieder das  $\alpha$ -Isomere ergibt. Aus dem  $\alpha$ -Isomeren durch Erhitzen der wss. Lsg. auf 80—90°  $\beta$ -*Dichroin*, das in Chlf.  $\alpha$ -*Dichroin* zurückbildet. Aus  $\beta$ -*Dichroin* durch schnelle Krystallisation aus Aceton  $\gamma$ -*Dichroin* aus letzterem durch langsame Krystallisation aus A. wieder das  $\beta$ -Isomere. Beim Kochen einer wss. Lsg. von  $\alpha$ -*Dichroin* mit NaOH wurden folgende Zersetzungsprodd. erhalten: Anthranilsäure, Na-Formiat,  $NH_3$  u. eine Substanz oder Substanzen, die Pyrrolrk. zeigten; bei Oxydation mit wss.  $KMnO_4$  konnte im Reaktionsgemisch 4-*Ketodihydrochinazolin* nachgewiesen werden. (Sci. Technol. China 1. 56—61. Juni 1948. Chungking, National Inst. of Health u. Schanghai National Med. Coll.)

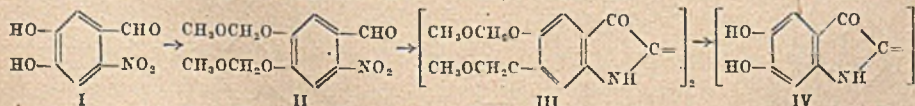
152.3700



V. Prelog und H. L. Meier, *Über die zwei von Y.-R. Naves und U. Korpi beschriebenen optisch inaktiven Formen des Oxalsäure-di-menthylesters*. Die von NAVES u. KORPI (vgl. Helv. chim. Acta 30. [1947.] 1219) bei der Veresterung von rac. Menthol mit Oxalsäure gefundenen opt.-inakt. „polymorphen“ Formen von Oxalsäuredimethylester sind das *Racemat* aus *Di-(+)-menthylloxalat* u. *Di-(—)-menthylloxalat* ( $\beta$ -Form von NAVES u. KORPI), dargestellt durch Mischen gleicher Teile *Di-(+)-menthylloxalat* (I) u. *Di-(—)-menthylloxalat* (II) u. eine *Mesoform*, das (+)-*Menthyl-(—)-menthylloxalat* ( $\alpha$ -Form von NAVES u. KORPI), dargestellt aus (—)-Menthylmethyloxalat durch partielle Verseifung, Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  u. Veresterung mit (+)-Menthol.

Versuche (FF. korr.): *Di-(+)-menthylloxalat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$  (I), aus (+)-Menthol u. Oxalylechlorid in Bzl.-Pyridin,  $K_{p,0,03}$  135—136°. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Krystalle, F. 68°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +107^\circ (\pm 2^\circ, c = 1,595 \text{ in Chlf.})$ . — *Di-(—)-menthylloxalat* (II), F. 68°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -104,8^\circ (\pm 0,5^\circ, c = 4,72 \text{ in Chlf.})$ . — *Racemat* aus I u. II, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 106,5—107°. — (—)-*Menthylmethyloxalat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , aus (—)-Menthol mit Oxalsäuremethylesterchlorid in Bzl.-Pyridin,  $K_{p,11}$  142°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -76,6^\circ (\pm 0,5^\circ, c = 4,28 \text{ in Chlf.})$ . — (+)-*Menthyl-(—)-menthylloxalat*. Aus Methanolplatten, F. 108,5 bis 109°. — Das Gemisch gleicher Teile der Mesoform u. des Racemats schm. bei 88—89°. (Helv. chim. Acta 31. 177—79. 2/2. 1948. Zürich, Eidgen. TH, Organ.-chem. Labor.) 202.2172

John Harley-Mason, *Melanin und seine Vorläufer*. I. Mitt. *Die Synthese von 5.6.5'.6'-Tetraoxyindigo*. CLEMO u. WEISS (J. chem. Soc. [London] 1945. 702) vermuten, daß 5.6.5'.6'-Tetraoxyindigo (IV) oder ein aus ihm durch Oxydation entstehendes Chinon oder Semichinon ein wesentlicher Bestandteil des Melanins, des durch Oxydation von Tyrosin u. 3.4-Dioxyphenylalanin entstehenden schwarzen Pigmentes, ist; es war daher von Interesse, IV auf unzweideutigem Wege zu synthetisieren u. seine Eigg. mit denen des Melanins zu vergleichen. Der aussichtsreichste Weg schien die Kondensation von 6-Nitroprotocatechualdehyd (I) unter Schutz der OH-Gruppen mit Aceton u. Alkali u. Abspaltung der schützenden Gruppen zu sein. Da die Darst. von I nach PARIJS (Recueil Trav. chim. Pays Bas 49. [1930.] 18) durch Einw. von Acetylnitrat auf 6-Nitropiperonal nicht die angegebenen Ausbeuten lieferte, wurde nach anderen Methoden zur Demethylierung von 6-Nitropiperonal gesucht, u. diese durch Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid auf 160—170° bewirkt. In Analogie zu FRIEDLÄNDER u. SCHENK (Ber. dtseh. chem. Ges. 47. [1914.] 3040) wurde I mit Benzolsulfochlorid u. Alkali in das *Bisbenzolsulfonylderiv.* umgewandelt, das jedoch nicht mit Aceton u. Alkali reagierte. Aus dem Di-Na-Salz von I wurde mit 2 Mol Chloromethyläther 2-Nitro-4.5-bis-[methoxymethoxy]-benzaldehyd (II) erhalten, aus dem mit Aceton-Alkali 5.6.5'.6'-Tetra-[methoxymethoxy]-indigo (III) in guter Ausbeute entstand. Letzterer konnte aus Eisessig unverändert umkrystallisiert werden, doch erfolgte bei Zugabe von W. u. etwas HCl zur essigsäuren Lsg. Hydrolyse zu IV. Der nicht umkrystallisierbare IV, gereinigt durch Lösen in verd. wss. Alkali, Filtrieren in Abwesenheit von Luft u. sofortiges Fällen mit Essigsäure, ist ein grünlichschwarzes Pulver, das 1 Mol. Kristallwasser auch im Hochvakuum zurückhält; es ist in den üblichen organ. Lösungsmitteln prakt. unlösl., etwas lösl. in Pyridin, wobei eine blaue Lsg. entsteht. Die Identität des Prod. wurde bestätigt durch Darst. eines *Tetraacetylderiv.* u. Methylierung zu 5.6.5'.6'-Tetramethoxyindigo. Bei Red. mit Na-Hydrosulfit u. Alkali lieferte IV eine dunkelgelbe Küpe, die an der Luft zu einer intensiv violetten Lsg. reoxydiert wurde, die jedoch bald unter weiterer Absorption von  $\text{O}_2$  in braun ausbleich. Die Beobachtung von FIGGE (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 41. [1939.] 127), daß Melanin durch Na-Hydrosulfit u. Alkali zu einer bräunlichen

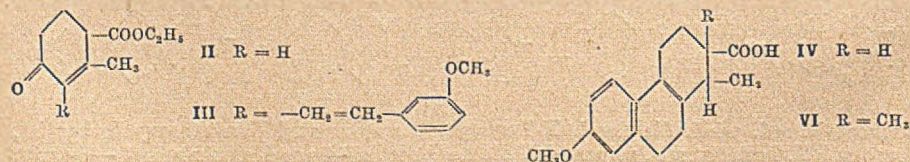


Leukoverb. red. wird, die durch K-Ferrieyanid wieder zu Melanin reoxydierbar ist, konnten Vff. bestätigen u. zeigen, daß die Leukoverb. — wie Melanin selbst — in wss. Alkali unlösl. ist. IV ist somit von Melanin durchaus verschieden, u. ein aus IV durch Oxydation entstandenes Chinon oder Semichinon würde bei Red. mit Na-Hydrosulfit zweifelsohne die gleiche Leukoverb. wie IV selbst geben. Bei der Darst. von II entstand als Nebenprod. 2-Nitro-4-oxo-5-methoxymethoxybenzaldehyd, denn durch Methylierung u. folgende Hydrolyse wurde 6-Nitroisovanillin (F. 187°) erhalten.

Versuche: 6-Nitroprotocatechualdehyd (I), aus 6-Nitropiperonal mit wasserfreiem Pyridinhydrochlorid durch Erhitzen auf 160° u. Halten unter 170° nach Eintritt der exothermen Rk., nach Kochen mit W. u. Zugabe von konz. HCl wurde ausgeäthert,

aus W. F. 203°; Bisbenzolsulfonylderiv., C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>, mit Benzolsulfochlorid in 10%ig. wss. NaOH, aus Bzl.-Pao. F. 159°. — 2-Nitro-4.5-bis-[methoxy-methoxy]-benzaldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N (II), aus dem Di-Na-Salz von I (dargestellt mit C<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Na in Methanol) mit Chloridmethyläther in Bzl., nach Ausziehen mit 2%ig. NaOH hellgelbe Prismen aus Bzl.-Pao., F. 100—101°. Aus dem alkal. Extrakt durch Ansäuern mit Essigsäure 2-Nitro-4-oxy-5-methoxy-methoxybenzaldehyd, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N, hellgelbe Nadeln aus verd. Methanol, F. 110°. — 5.6.5'.6'-Tetra-[methoxy-methoxy]-indigo, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (III), aus II in Aceton mit 10%ig. NaOH, dunkelgrüne Nadeln aus Eisessig mit 1 Mol CH<sub>3</sub>COOH, das bei 110° im Vakuum abgegeben wird. — 5.6.5'.6'-Tetra-cy-indigo, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (IV), aus vorigem in sd. Eisessig durch Zugeben von W. u. konz. HCl, das erhaltene schwarze Prod. wurde nach Umfällen aus 1%ig. NaOH-Lsg. mit verd. Essigsäure mit W., A. u. Ac. gewaschen. — 5.6.5'.6'-Tetraacetoxyindigo, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem in Pyridin mit Acetanhydrid (0,5 Stdn. bei 100°), dunkelblaue Prismen mit intensivem Kupferglanz aus Nitrobenzol, die sich ohne zu schm. zersetzen. — 5.6.5'.6'-Tetra-methoxyindigo, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, 1. aus 6-Nitroveratrumaldehyd in Aceton (+10%ig. NaOH), der dunkelgrüne Nd. wurde mit A. extrahiert u. aus Nitrobenzol umkrystallisiert; aus der alkohol. Lsg. 2-Nitro-4.5-dimethoxybenzylidenacetone, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N, gelbe Platten aus A., F. 172°. 2. Aus IV mit alkal. Dimethylsulfat (1 Stde. bei 80°), Reinigung wie oben. Beide Prodd. lieferten bei Oxydation mit HNO<sub>3</sub> 5.6-Dimethoxyisatin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Prismen aus Essigester, F. 250—253°, wodurch ihre Identität bewiesen wird. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1244—47. August. Cambridge, Univ.) 152.3900

John A. Hogg, *Synthetische Sterine*. I. Mitt. *Modellversuche unter Verwendung von Hagemanns Ester*. VI. benutzt als Ausgangsmaterial für eine neue u. allg. Synth. des Hydrophenanthrenteiles des Östrons (I) den von HAGEMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 26. [1893.] 876) zuerst dargestellten Δ<sup>2</sup>-3-Methylcyclohexen-1-on-4-carbonsäureäthylester (II), der aus Acetessigester u. Formaldehyd dargestellt werden kann (vgl. BERGMANN u. WEIZMANN, C. 1939. II. 2776; SMITH u. ROUAULT, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 631). II wird mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> in die Na-Verb. verwandelt u. diese mit m-Methoxyphenyläthylbromid zum Δ<sup>2</sup>-3-Methyl-2-(m-methoxyphenyläthyl)-cyclohexen-1-on-4-carbonsäureäthylester (III); dieser wird katalyt. hydriert, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cyclisiert u. verseift zur 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure (IV), deren Konst. durch Se-Dehydrierung zum 1-Methyl-7-methoxyphenanthren (V) bewiesen wurde. IV liefert mit sd. 48%ig. HBr ein Öl, vermutlich die 1-Methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure (IVa). — Aus dem Methyl ester von IV entstehen bei E.u.w. von Triphenylmethylatrium u. CH<sub>3</sub>J u. anschließender Verseifung 2 stereoisomere 1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuren (VIa u. VIb), deren K-Salze in W. verschied. leicht lösl. sind u. dadurch getrennt werden. VIa, vermutlich die α- bzw. trans-Form, entsteht in 80%ig. Ausbeute, VIb in 2%ig. Ausbeute. VIa liefert bei der Se-Dehydrierung 1.2-Dimethyl-7-methoxyphenanthren (VII), das zum Vgl. auch aus 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (vgl. BACHMANN, KUSHNER u. STEVENSON, C. 1943. I. 1060) durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>MgJ u. Se-Dehydrierung bereitet wurde. — Die Cyclisierung von III mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt (nach anschließender Verseifung) zur 1-Methyl-7-methoxy-3.4.9.10-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (VIII), die nach Reinigung über den Methyl ester mit Se zu V dehydriert wird. — Die Möglichkeit der Gewinnung opt.-akt. Verb. u. der Synth. von I auf analogem Wege wird diskutiert. Die biolog. Auswertung im KAHNT-DOISY-Test ergab folgende Grenzdosen für 1 Ratteneinheit: IV 22,5 γ, VIa 0,24 γ, VIb 5,1 γ, VIII 56 γ, IVa 20 γ, I 1,0 γ.



Versuche: 1 Mol Δ<sup>2</sup>-3-Methylcyclohexen-1-on-4-carbonsäureäthylester (II) wird in eine Lsg. von 1 Mol Na in fl. NH<sub>3</sub> + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eingetragen, nach 20 Min. Rühren werden Toluol u. Ac. zugesetzt u. 2 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt, dann zum Sieden erhitzt, 1 Mol m-Methoxyphenyläthylbromid zugesetzt u. 14 Stdn. unter Rückfluß in N<sub>2</sub>-Atmosphäre gekocht; nach Waschen mit verd. HCl u. W. u. Verdampfen des Lösungsm. hinterbleibt Δ<sup>2</sup>-3-Methyl-2-(m-methoxyphenyläthyl)-cyclohexen-1-on-4-carbonsäureäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (III), Kp.<sub>0</sub> 180—184°. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (IV); III in Ggw. von Pd-Norit-Kataly-

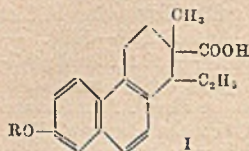
sator in A. hydriert, Reaktionsprod. bei  $-20^{\circ}$  mit konz.  $H_2SO_4$  versetzt, die Temp. unter Rühren in 30 Min. auf  $+20^{\circ}$  gesteigert, Gemisch auf Eis gegossen, mit Ac. extrahiert, Ac. verdampft u. Rückstand mit alkohol. KOH versetzt, aus A. F. 192—193<sup>o</sup>, Ausbeute 50%; *Methylester*,  $C_{18}H_{22}O_3$ , mit Diazomethan in Ac., aus A. F. 107—108<sup>o</sup>. — *1-Methyl-7-methoxyphenanthren*,  $C_{16}H_{14}O$  (V), aus IV durch 3std. Erhitzen mit Se auf  $350^{\circ}$ , aus A. F. 132—133<sup>o</sup>; *Pikrat*,  $C_{22}H_{17}O_8N_3$ , aus A. orange Nadeln, F. 138—139<sup>o</sup>. — *1-Methyl-7-methoxy-3.4.9.10-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (VIII), aus III durch Cyclisieren u. Verseifung wie bei IV beschrieben, aus Eisessig gelbe Krystalle, F. 192 bis 195<sup>o</sup>, schwer lösl. in A.; *Methylester*, mit Diazomethan in Ac., F. 112—113<sup>o</sup>. — VIII liefert mit Se bei  $300^{\circ}$  V (Pikrat: F. u. Misch-F. 138—139<sup>o</sup>). — *1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure*,  $C_{18}H_{22}O_3$  (VI), aus dem Methylester von IV durch lstd. Einw. von Triphenylmethyl-Na in absol. Ac., Zusatz von  $CH_3J$  u. Stehenlassen über Nacht, Verdampfen des Ac. u. 8std. Kochen mit 5%ig. alkohol. KOH; A. wird verdampft, Rückstand mit kaltem W. versetzt u. filtriert (Filtrat A), Nd. mit Ac. gewaschen, in heißem verd. A. gelöst u. mit HCl angesäuert: *VIa* aus A. Nadeln, F. 206—207<sup>o</sup>. — Filtrat A mit HCl angesäuert u. Nd. aus A. umkryst.: *VIb*, Prismen, F. 172—173<sup>o</sup>. — *1.2-Dimethyl-7-methoxyphenanthren*,  $C_{17}H_{16}O$  (VII), aus 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren mit  $CH_3MgJ$  u. 4std. Erhitzen des Reaktionsprod. mit Se auf  $350^{\circ}$ , oder aus *VIa* mit Se wie bei V beschrieben, aus Methanol Prismen, F. u. Misch-F. 154—165<sup>o</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 70. 161—64. Jan. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.) 356.3950

R. M. Dodson und Byron Riegel, *Die Stereochemie der Isosteroide und ihrer Umwandlungsprodukte*. Bei der Behandlung des sogenannten „ $\alpha^{\prime}$ “-Chlorcholestan-6-on mit alkohol. KOH entsteht das gleiche *Isocholesten-6-on*, das durch Verseifung von 3-( $\beta$ )-p-Toluolsulfonylcholestan-6-on erhalten wird. Daraus ergibt sich, daß die „ $\alpha^{\prime}$ “-Verb. als 3-( $\beta$ )-Chlorcholestan-6-on bezeichnet werden muß. Andererseits liefert „ $\beta^{\prime}$ “-Chlorcholestan-6-on mit alkohol. KOH das gleiche 2-Cholesten-6-on, das aus 3-( $\alpha$ )-p-Toluolsulfonylcholestan-6-on erhältlich ist. Die „ $\beta^{\prime}$ “-Verb. muß also die Bezeichnung 3( $\alpha$ )-Chlorcholestan-6-on erhalten. Danach kommt dem *Cholesterylchlorid* die Konst. eines 3-( $\beta$ )-Cholesterylchlorids zu, was auch aus seiner Entstehung aus Cholesterin mittels  $PCl_5$  bzw. aus Isocholesterylmethyläther mittels HCl sowie aus der Röntgenstrahlenanalyse von Cholesteryljodid hervorgeht. — Während beim 2-Cholesten-6-on sich zwischen  $C_2$  u.  $C_3$  eine Doppelbindung befindet, weist nach Ansicht der Vff. das epimere Isocholesten-6-on eine Bindung zwischen  $C_3$  u.  $C_5$  auf. Es wird eine Erklärung für den Mechanismus der stereospezif. Rk. bei der Bldg. u. Umlagerung der Isosteroide gegeben.

Versuche (Die Werte für  $[\alpha]$  wurden in Chlf. gemessen.): 6-Nitrocholesterylacetal, durch Nitrieren von Cholesterylacetat, Ausbeute 70—78%. — 3-( $\beta$ )-Oxycholestan-6-on (I), durch Red. des vorigen mit Zn-Staub u. Essigsäure u. Verseifung des Acetats mit alkohol. HCl, Krystalle aus Methanol, F. 142—143<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = -5,1^{\circ}$ , Ausbeute 91% (Acetylverb., F. 127—128<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = -15,5^{\circ}$ ; 3,5-Dinitrobenzoat,  $C_{24}H_{48}O_4N_2$ , F. 234—235<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = +1,7^{\circ}$ ). — 3-( $\beta$ )-p-Toluolsulfonylcholestan-6-on,  $C_{24}H_{52}O_4S$  (II), aus I u. p-Toluolsulfonylchlorid in Ggw. von Pyridin, Krystalle aus Aceton, F. 169—179<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{21} = -5,5^{\circ}$ , Ausbeute 90%. — 3-( $\beta$ )-Chlorcholestan-6-on, durch Red. von 6-Nitrocholesterylchlorid mit Zn-Staub u. Essigsäure, F. 129,5—130,5<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = -0,6^{\circ}$ . — *Isocholesten-6-on*, aus dem vorigen oder aus II durch Erhitzen mit alkohol. KOH, Krystalle aus A., F. 97—98<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{22} = +44,6-45,6^{\circ}$ , Ausbeute 79—93% bzw. 92%. — 3-( $\alpha$ )-Oxycholestan-6-on,  $C_{27}H_{46}O_2$ , durch Umlagerung von II beim Kochen mit Na-Acetat u. Eisessig u. Verseifen mit alkohol. KOH, F. 159—160,5<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = +2,6^{\circ}$ , Ausbeute 10,4% (Acetylverb.,  $C_{29}H_{48}O_3$ , F. 107—108<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = -3,7^{\circ}$ ; 3,5-Dinitrobenzoat,  $C_{24}H_{48}O_4N_2$ , F. 175,5—176,5<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = -11,8^{\circ}$ ). (Wird mit  $CrO_3$  zu *Cholestan-3.6-dion*, F. 169,5—170,5<sup>o</sup>, oxydiert.) — 3-( $\alpha$ )-p-Toluolsulfonylcholestan-6-on,  $C_{34}H_{52}O_4S$  (III), aus dem vorigen u. p-Toluolsulfonylchlorid in Ggw. von Pyridin, Krystalle aus Methanol, F. 147—148<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24,5} = +1,1^{\circ}$ , Ausbeute 68%. — 3-( $\alpha$ )-Chlorcholestan-6-on, durch Behandlung von I mit  $PCl_5$ , F. 181,5—182,5<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{24} = +7,7^{\circ}$ . — 2-Cholesten-6-on, aus dem vorigen oder aus III durch Erhitzen mit alkohol. KOH, F. 104,5—105,5<sup>o</sup>, Ausbeute 49% bzw. 23% (Oxim, F. 187,5—190<sup>o</sup>). (J. org. Chemistry 13. 424—37. Mai 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 132.3950

William S. Johnson und Robert P. Graber, *Bisdehydrodoisynolsäure*. Bisdehydrodoisynolsäure (I, R = H), die eines der wirksamsten bekannten Östrogene darstellt, war durch Abbau aus natürl. Equilin u. Totalsynth. (vgl. MIESCHER, Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1727; HEER, BILLETTER u. MIESCHER, ib. 28. [1945.] 991. 1342; ANNER u. MIESCHER, ib. 29. [1946.] 586) zugänglich. Vff. beschreiben eine Totalsynth. des I-Methyläthers (R =  $CH_3$ ) unter Benutzung der STROBE-Kondensation

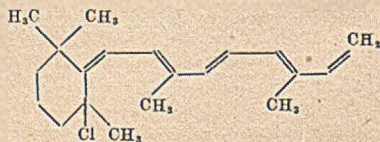
von Bernsteinsäurediäthylester mit 2-Propionyl-6-methoxynaphthalin (erhältlich durch Acylierung von  $\beta$ -Naphthylmethylether, vgl. HAWORTH u. SHELDON, J. chem. Soc. [London] 1934. 864). Katalyt. Hydrierung des Kondensationsprod. in Ggw. von Pt.-Oxyd ergab  $\beta$ -Carboxy- $\gamma$ -[6-methoxy-2-naphthyl]-capronsäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, F. 157—158° Zers., die bei Cyclisierung über das Anhydrid mit AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol 1-Äthyl-4-keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 215,5—216,5°, lieferte. Aus dieser durch Hydrierung über Pd-Kohle (+ Spur HClO<sub>4</sub>) 1-Äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 203,5—206°, aus der in Ae. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, dann Triphenylmethyl-Na u. CH<sub>3</sub>J u. Hydrolyse Bisdehydrodoisynolsäuremethylether (I, R = CH<sub>3</sub>), F. 230—231°, entstand; Methylester, F. 74,5—76,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2612—13. Juli 1948. Madison, Wis., Univ.) 152.4000



A. L. Wilds und Clifford H. Shunk, Die Darstellung von Desoxycorticosteronacetat aus 3-Keto- $\Delta^4$ -ätiocolensäure. 3-Keto- $\Delta^4$ -ätiocolensäure (I, R = OH) wurde durch Umsetzung des Na-Salzes mit Oxalylechlorid bei Temp. unterhalb 15° in das Säurechlorid (I, R = Cl) übergeführt, dieses mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zum Diazoketon (I, R = CHN<sub>2</sub>) umgesetzt (Ausbeute aus I, R = OH 81%) u. durch Eintragen des letzteren in sd. Essigsäure Desoxycorticosteronacetat (I, R = CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>) in 73%ig. Ausbeute erhalten. Das Verf. dürfte auch für 11-Oxyderivv. der 3-Keto-4-ätiocolensäure von Wert sein.

Versuche: 21-Diazoprogesteron (I, R = CHN<sub>2</sub>), Na-Salz der I (R = OH) in Bzl. (+ etwas Pyridin) in Kältemischung mit Oxalylechlorid versetzt u. erhaltenes Säurechlorid zu einer auf -15° abgekühlten CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. in Ae. gegeben; nach je 1/2std. Stehen bei -15°, dann 0° wurde im Vakuum eingengt u. das verbleibende Öl mit Aceton behandelt. Zersetzungspunkt 177—178°. — Desoxycorticosteronacetat (I, R = CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>), durch langsames Eintragen des vorigen in sd. gereinigte Essigsäure, aus Aceton F. 158—159°; lieferte bei der Hydrolyse Desoxycorticosteron, aus Aceton-Ae. F. 140—142°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2427—28. Juli 1948. Madison, Wis., Univ.) 152.4000

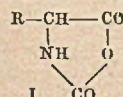
André Guérillot-Vinet, Paul Meunier, Jacques Jouanneteau und Michel Gourevitch, Reaktionsprodukte der verlängerten Einwirkung von HCl auf Vitamin A und ihre biologische Aktivität. Verlängerte Einw. von verd. alkohol. HCl auf Vitamin A führt über das bereits beschriebene Anhydrovitamin A (I) oder Azerophten, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub> (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 216. [1943.] 907) u. das Anhydroisovitamin A (II) (vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 901) zu einer neuen Verb. X (III), deren Entstehung durch Verschwinden der Absorptionsbanden von II u. Auftreten einer neuen Bande bei 325 m $\mu$  erkannt wurde. III bildet sich bei verschied. Temp. u. in verschied. Lösungsmitteln, z. B. in n/5 alkohol. HCl bei 50° nach 55 Min., in n/2 Chlf.-HCl in 7—8 Min.; noch längere Einw. von HCl zerstört III wieder. Nach Auswaschen von HCl kann man III durch Mol.-Dest. im App. von RAOUL u. MEUNIER isolieren, es geht bei 165° über, was einem Mol.-Gew. von 300 entspricht. Das Destillat enthält Cl, jedoch weniger, als 1 Mol. HCl entspricht, da beim Auswaschen starke Hydrolyse eintritt. In der ungewaschenen Verb. lassen sich dagegen mit verd. NaOH etwa 10% Cl nachweisen. Verss. an Ratten ergaben, daß III keinerlei Vitaminwrkg. mehr zeigt. Hieraus, ferner aus dem Spektr. u. der Rk. mit SbCl<sub>5</sub>, wird geschlossen, daß III nicht mehr die  $\beta$ -Jononstruktur besitzt, sondern obenstehende Formel. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 128—30. 5/1. 1948.) 121.4000



R. M. Slobodin, Ascorbinsäure, ihre Gewinnung und ihre Eigenschaften. III. Mitt. Über die Acetonisierung der Sorbose. Bei Acetonisierung von Zuckern stellt sich ein Gleichgewicht der gebildeten Mono- u. Diacetonderivv. ein. Diese Verhältnisse werden vom Vf. für den Fall der Acetonisierung von Sorbose: Monoaceton-sorbose  $\rightleftharpoons$  Diaceton-sorbose (I) näher untersucht, wo die Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Temp. äußerst schnell erfolgt. Bei 20° liegen gleiche Mengen der Mono- u. Di-Verb. vor, bei -8° bildet sich fast reine Diaceton-sorbose, während sie bei Temp. über +40° nicht beständig ist. Analog verhält sich auch Fructose. Gleiche Mengen von Mono- u. Diacetonfructose liegen bei 40—45° vor, bei Zimmertemp. erhöht sich die Ausbeute

an der Di-Verb. bis 69%, während unter 0° bis 90° der Theorie erhaltbar sind. Bemerkenswert ist der Einfl., den verschied. Metalle auf die Ausbeute an I auszuüben vermögen. Ggw. von granuliertem Zn erhöht die Ausbeute auf 66—72% bei 2std. Rk. (16—20°) u. bis 80,6% bei 14 Stunden. Al-Draht gibt in 2 Stdn. Ausbeuten von 77 bis 83%. Cu u. Fe sind ohne Wirkung. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 485—88. 1947.) 146.4000

W. E. Hanby, S. G. Waley und J. Watson, *Synthetische Polyglutaminsäure*. In Anlehnung an die Verss. von Woodward (C. 1948. II. 83) zur Synth. von Polypeptiden durch Polymerisation von N-Aminocarbonsäureanhydriden der Formel I wandten die Vff. die gleiche Meth. zur Synth. von Polyglutaminsäure an. Das synthetisierte Prod. zeigte ein Mol.-Gew. von ca. 21000, enthielt ungefähr 10  $\gamma$ -Peptidbindungen, u. die  $\alpha$ -Peptidkette hatte ca. 50—100 Reste. Das Anhydrid I, wobei R für  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$  steht, ergab in kaltem Pyridin durch Polymerisation den Methylester der Polyglutaminsäure (II), eine farblose, nur in Pyridin lösl. Substanz. Die Hydrolyse erfolgte durch alkohol. bzw. wss. Alkali. Die K-Salze von II wurden durch Dialyse gereinigt; ihr Mol.-Gew. nach van Slyke bestimmt, ergab ca. 15000. Mit  $\text{AgNO}_3$  erhielt man ein Ag-Salz. Durch Alkali trat Racemisierung ein. (Nature [London] 161. 132. 24/1. 1948. Maidenhead, Coltaulds Ltd.) 160.4010



Hans v. Euler und Andreas Fosø, *Über die Freilegung basenbindender Gruppen bei der Depolymerisation von Thymusnucleinsäure*. Beim Abbau hochpolymerer Desoxyribonucleinsäure mit Alkali zu niedrig polymeren Formen wird unabhängig von der Depolymerisation eine basenbindende Gruppe freigelegt, wie sich aus Viscositätsmessung u. Titration mit der Glaselektrode ergibt. Es wird eine sek. Phosphatgruppe vermutet, die im nativen Polynucleotid wahrscheinlich mit einer Hydroxylgruppe des Guanins oder Thymins verestert ist. (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. A. 25. Nr. 3. 1—13. 1947. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.) 343.4010

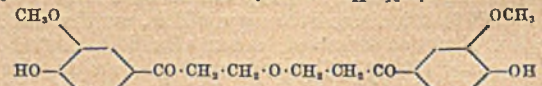
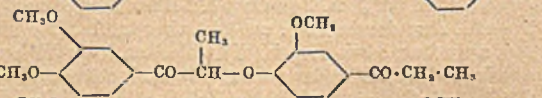
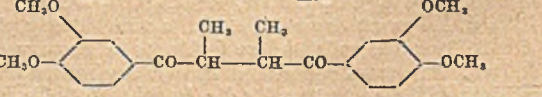
Charles P. Brewer, Lloyd M. Cooke und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 84. Mitt. *Hochdruckhydrierung von Ahornholz; Hydrollignin*. (83. vgl. Fisher, C. 1948. II. 1196.) Durch Hochdruckhydrierung mit RANEY-Ni gelang es Vff., Ahornsägemehl in 50% ig. A. bei 165—170° so weitgehend zu verändern, daß 75—85% seines ursprünglichen Ligningehaltes mit Chlf. extrahiert werden konnten. Dieses neue Ligninprod. wird als „Hydrollignin“ bezeichnet. Es enthält noch phenol. OH- u.  $\text{OCH}_3$ -Gruppen, aber keine CO-Gruppen oder Äthylenbindungen. Durch Äthanolyse wird es nicht weiter abgebaut. Durch weitere Hydrierung des isolierten Hydrollignins bei 205° erreicht man nur sehr unvollständige Sättigung, obgleich die meisten arom. Verb. unter diesen Bedingungen zu hydroaromat. hydriert werden. Hydriert man Hydrollignin in Dioxan mit einem Gemisch an Katalysator aus RANEY-Ni u. Cu-Cr-Oxyd bei 225°, so lassen sich 9,7% des Lignins als 4-Äthylcyclohexanol aus der wasserunlösl. Fraktion isolieren. Es verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Hydrierung des 3-(4-Oxycyclohexyl)-1-propanols, analog der Bldg. von Äthylcyclohexan aus 3-Cyclohexyl-1-propanol. Die Hydrierung bei 250° mit Cu-Cr-Oxyd gab 3,1% 4-n-Propylcyclohexanol (I), 3,4% 3-Cyclohexyl-1-propanol (II) u. 5,5% 3-(4-Oxycyclohexyl)-1-propanol (III), die schon aus andern Ligninen isoliert worden sind. — Durch fraktionierte Fällung mit PAe. wurden aus Hydrollignin 10—15% einer in PAe. lösl. Fraktion erhalten, deren alkalilösl. Anteil in 3-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanol (IV) (1,4% der ursprünglichen Lignins), 3-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol (V) (0,84%) u. 3-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propan (VI) (0,83%) zerlegt werden konnte. Aus der in PAe. unlösl., aber in Ae. lösl. Fraktion wurden noch 7,4% (bezogen auf ursprüngliches Lignin) IV erhalten. — IV wurde aus 4-Oxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd durch Kondensation mit Malonsäure über die Zwischenprodd.  $\text{R-CH=CH-COOH}$ ,  $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ,  $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$  synthetisiert. Die Isolierung von I, II u. III weist darauf hin, daß sie aus Propylphenolderivv. entstanden sind, die in der Seitenkette endständige O-Atome in Form von Äther- oder Acetalbindungen enthalten. In dem Unterschied in den Ausbeuten von Guajacyl- u. Syringylderivv. erblicken Vff. eine Stütze für die Ansicht, daß die Propylphenoleinheiten im Protolignin bei den Guajacylderivv. durch C-C-Bindungen miteinander verknüpft sind, bei den Syringylderivv. durch ätherartige Bindung.

Versuche: Die bei den Hydrierungen angewandten  $\text{H}_2$ -Drucke betragen 3000—3100 lbs./sq. in. (~200 at). I,  $n_D^{25} = 1,4640\text{—}1,4648$ ; Phenylurethan, F. 126 bis 127°. — II,  $n_D^{25} = 1,4650\text{—}1,4679$ ; Phenylurethan, F. 84—85°. — III,  $n_D^{25} = 1,4768\text{—}1,4786$ , identifiziert durch Oxydation zu  $\beta$ -(4-Ketocyclohexyl)-propionsäure u. Isolierung als deren Semicarbazon. — 4-Äthylcyclohexanol,  $n_D^{25} = 1,4600$

bis 1,4615; *Phenylurethan*, F. 113,5—114,5°. — IV, aus Hydrollignin, aus Bzl. Kry-  
stalle, F. 75,5—76,5°. — V, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 170°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5360—1,5380, identifi-  
ziert als p-Nitrobenzoat, F. 119,5—120,5°. — β-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-acryl-  
säure (*Sinapinsäure*), aus Syringaaldehyd u. Malonsäure in Pyridin mit Piperidin als  
Katalysator, 4 Stdn. bei 80—85°; feine hellgelbe Nadeln, F. 178—183°; Ausbeute 60%.  
— β-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propionsäure (*Hydrosinapinsäure*), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus  
vorst. Verb. in verd. A. durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei 110—115°/2200 lbs./  
sq. in. (147 at) (15 Min.) aus W., dann aus Ae. + PAe. Nadeln, F. 102—103°, leicht  
lösl. in A.; Ausbeute 92%; *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>1</sub> 178—179°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5250. —  
IV, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Verb. in absol. A. durch Red. mit Na; aus Ae. + PAe. feine  
Nadeln, F. 75,5—76,5°; Ausbeute 15—20%. V wurde analog aus Vanillin synthetisiert. —  
*Acetylderiv. der 3-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propan*s, aus VI mit Eisessig u. Acetyl-  
chlorid; aus A. F. 87—88°. — 4-*Äthylcyclohexanol*, durch Hydrierung von Aceto-  
vanillon in Dioxan mit Cu-Cr-Oxyd bei 273—278° u. 2930 lbs./sq. in. 1,3 Stdn.,  
Kp.<sub>10</sub> 83—84°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4607, *Phenylurethan*, F. 114—115°. (J. Amer. chem. Soc.  
70. 57—63. Jan. 1948. Montreal, Canada, McGill-Univ.) 167.4050

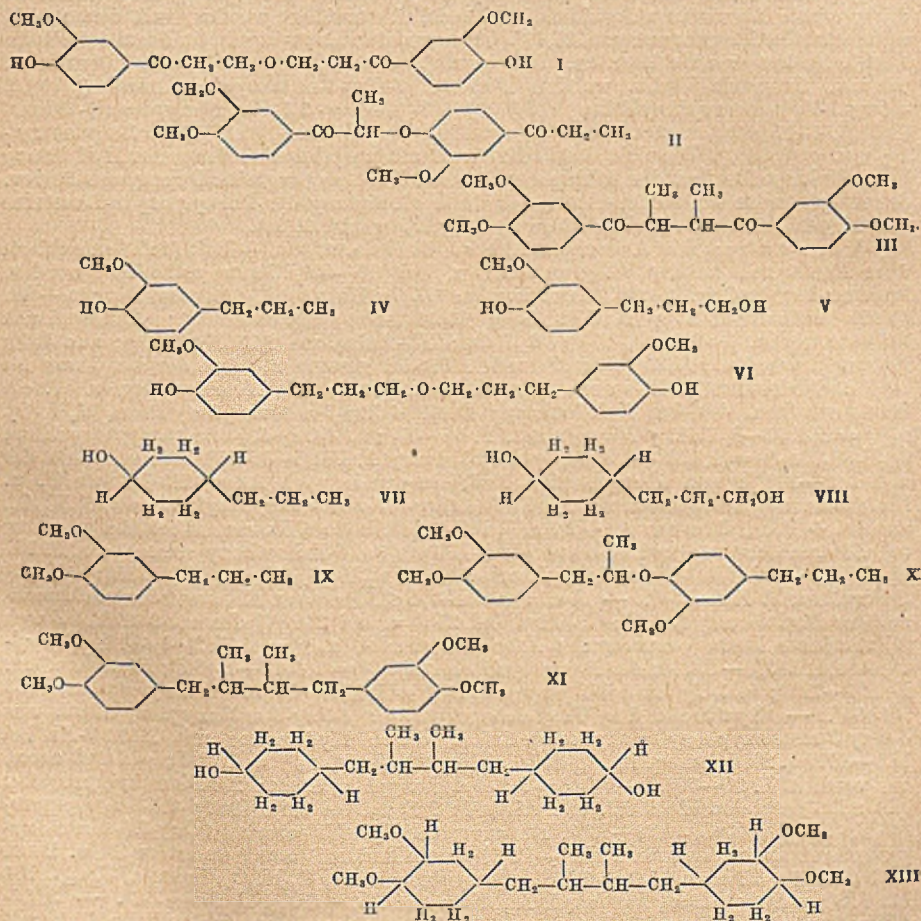
Samuel B. Baker, Taylor H. Evans und Harold Hibbert, *Untersuchungen über  
Lignin und verwandte Verbindungen*. 85. Mitt. *Synthese und Eigenschaften von dimeren  
Derivaten des Propylphenols, die zum Lignin in Beziehung stehen*. (84. vgl. vorst. Ref.)  
Vff. haben die Verb. I—III synthetisiert, die nach der Theorie von HIBBERT als Vor-  
stufen der Lignine in Betracht zu ziehen sind. Der 2,2'-*Divanilloyldiäthyläther* (I) gibt  
bei der Äthanolyse mit 2%ig. äthylalkohol. HCl ca. 15% eines ligninähnlichen Prod.;  
die Hauptmenge bleibt unverändert. 1-*Veratroyl-1-(2-methoxy-4-[propanon-1]-phenoxy)-  
äthan* (II) blieb bei der Äthanolyse unverändert, während 2,3-*Diveratroylbutan* (III)  
etwa 80% eines amorphen, ligninähnlichen Prod. ergab, ohne daß das Auftreten  
monomol. Spaltprodd. beobachtet wurde. Auch bei der Hydrierung von III ent-  
standen keine Spaltprodukte. Die Verharzung von III dürfte daher direkt erfolgen,  
ohne vorausgehende Spaltung des Moleküls.

Versuche: 3-*Brom-1-(4-oxy-3-methoxyphenyl)-1-propanon*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br, aus  
β-Brompropionylechlorid u. Veratrol in CS<sub>2</sub> mit AlCl<sub>3</sub> bei 0°, dann 1 Stde. bei 50°; aus  
Ae. + PAe. F. 103—104°, Ausbeute 60%. — 3-*Oxy-1-(4-oxy-3-methoxyphenyl)-1-  
propanon*, aus vorst. Verb. mit 1%ig. NaOH 4 Stdn. bei 50°; aus Bzl. F. 109—110°,  
Ausbeute 88%. — 2,2'-*Divanilloyldiäthyläther*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, (I), aus vorst. Verb. in Bzl.  
mit Jod als Katalysator (1 Stde. Kochen), aus CH<sub>3</sub>OH F. 153—154°, Ausbeute 36%;  
Bis-2,4-*dinitrophenylhydrazon*, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>N<sub>8</sub>. — 2,2'-*Diveratroyläthyläther*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>, aus  
I in Ae. mit Diazomethan, F. 139—140°. Gab bei der Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg.  
Veratrumsäure, Ausbeute 77%. — 2-*Methoxyphenylpropionat*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Guajacol  
mit Propionylechlorid in Pyridin (1 Stde. bei 100°), Öl, Kp.<sub>20</sub> 140—143°. — 1-(4-Oxy-3-  
methoxyphenyl)-1-propanon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. in Nitrobenzol mit AlCl<sub>3</sub> (1 Stde.  
bei 60°), aus Ae. + PAe. F. 62—63°, Ausbeute 65%. — 1-*Veratroyl-1-[2-methoxy-  
4-(propanon-1)-phenoxy]-äthan*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (II), aus vorst. Verb. nach Überführung in  
ihr Na-Phenolat in absol. A. durch Kondensation mit 2-Brom-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-  
1-propanon (4 Stdn. Kochen), aus Methanol F. 148—149°, Ausbeute 78%; Bis-2,4-  
dinitrophenylhydrazon, C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>N<sub>8</sub>. — *Veratrumsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Vera-  
trumsäure mit absol. A. u.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 Stdn. Kochen), aus  
Ae. + PAe. F. 43,5—44,5°. —  
I  

  
 II  

  
 III  

  
 Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 155—167°. — Bis-(methylveratroylessigester), C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>, aus dem Na-Salz der  
vorst. Verb. mit Jod in Bzl., Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 210—216°. — 2,3-*Diveratroylbutan*,  
C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (III), aus vorst. Verb. durch Verseifung mit alkohol. NaOH bei 20° u. Zers.  
des Na-Salzes mit HCl, aus Methanol F. 189—190°. Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon,  
C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>N<sub>8</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 70. 60—63. Jan. 1948.) 167.4050

Samuel B. Baker und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte  
Verbindungen*. 86. Mitt. *Hydrierung von zum Lignin in Beziehung stehenden dimeren*

Verbindungen. (85. vgl. vorst. Ref.) Die Verb. I, II u. III (vgl. vorst. Ref.) wurden unter verschied. Bedingungen hydriert. I lieferte bei der Hydrierung mit RANEY-Ni in 50%ig. A., mit 3% Alkali in 4 Stdn. bei 165° u. 3020 lbs./sq. in. H<sub>2</sub>-Druck 30% 4-Oxy-3-methoxyphenylpropan (IV), 30% 3-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol (V) u. 33% 2,2'-Divanillyldiäthyläther (VI). Bei 185° in 18 Stdn. wurden 46% 4-n-Propylcyclohexanol (VII) u. 50% 3-(4-Oxycyclohexyl)-1-propanol (VIII) erhalten. Bei der Hydrierung mit Cu-Cr-Oxyd als Katalysator in 50%ig. A. ohne Alkali bei 150 bis 160° u. 2980 lbs./sq. in. (~200 at) entstand in 95%ig. Ausbeute VI. — II gab mit RANEY-Ni in 50%ig. A. in Ggw. von 3% Alkali oder ohne Alkalizusatz bei 165° u. 3030 lbs./sq. in. (~200 at) je 30% IV, 3,4-Dimethoxyphenylpropan (IX) u. X. Die Hydrierung mit



Cu-Cr-Oxyd-Katalysator in A. bei 150–160° führte in 1 Stde. zu den gleichen Prodd., nämlich 40% IV, 40% IX u. 15% X. X wurde unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen, dagegen in Ggw. von Alkali zu 15% aufgespalten. Bei Anwendung von RANEY-Ni wird X bei 160–165° in 4 Stdn. zu 50% zu IX u. IV aufgesprengt. Wurde die Hydrierung von II mit RANEY-Ni bei 185° 18 Stdn. ausgeführt, so entstand in 85%ig. Ausbeute nur VII. Bei Anwendung von Cu-Cr-Oxyd tritt also die Molekülsplattung nur bei der Carbonylverb. (II) auf, nicht aber, wenn die CO-Gruppen bereits red. sind. — VII wird bei der Druckhydrierung überhaupt nicht gespalten, sondern nur unter Erhaltung der Molekülgröße reduziert. Mit RANEY-Ni in 50%ig. A. mit 3% Alkali bei 165° u. 2950 lbs./sq. in. (~200 at) in 4 Stdn. oder mit Cu-Cr-Oxyd bei 150–160° in 1 Stde. entstand nur 2,3-Diveratrylbutan (XI), das bei 185–190° von RANEY-Ni zu 1,4-Bis-(4-oxycyclohexyl)-2,3-dimethylbutan (XII), von Cu-Cr-Oxyd zu 2,3-Bis-(hexahydroveratryl)-butan (XIII) weiter red. wird. Bei 225–230° über RANEY-Ni oder bei 260° u. 280° über Cu-Cr-Oxyd findet nur langsame völlige Vergasung statt. —

Diese Beobachtungen stützen also die Theorie von HIBBERT, daß die Propylphenol-einheiten der nativen Lignins durch Ätherbindungen miteinander verknüpft sind. (J. Amer. chem. Soc. 70. 63—67. Jan. 1948.) 167.4050

**James M. Pepper und Harold Hibbert, Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen.** 87. Mitt. *Hochdruckhydrierung von Ahornholz.* (86. vgl. vorst. Ref.) Nachdem Vorvers. gezeigt hatten, daß die Hydrierung von Ahornholzmehl in 50%ig. A. mit RANEY-Ni bei 165—170° u. 3000 lbs./sq. in. zu einer sauren Aufschlußfl. (pH 5,5) führte u. das Reaktionsprod. einen beträchtlichen Geh. von Äthoxylgruppen aufwies, wurde ein neues Verf. entwickelt, bei dem die Hydrierung in 50%ig. Dioxan u. in Ggw. von 3% NaOH ausgeführt wurde. So konnte in Ansätzen von 500 g Ahornholzmehl das gesamte Lignin in chloroforml. Prodd. übergeführt werden, von denen 66% unzersetzt destillierbar waren u. 27,4% (bezogen auf KLASON-Lignin) in Form definierter Verb. isoliert werden konnten. Insgesamt konnten 42,7% des Lignins identifiziert werden. Folgende Verb. wurden isoliert: 4-Oxy-3-methoxyphenyläthan (2,16%), 4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyläthan (15,38%), 2-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-äthanol (6,2%), 4-Äthylcyclohexanol (1,87%), 4-n-Propylcyclohexanol (0,86%) u. 3-Cyclohexyl-1-propanol (0,82%). Die nicht destillierbare Harzfraktion gab auch bei erneuter Hydrierung bei 280° keine Derivv. der Alkylphenole mehr. Die bevorzugte Isolierung von Derivv. des Äthylbenzols weist darauf hin, daß die Verknüpfung der Phenylpropan-Bausteine des Lignins durch  $\beta$ -ständige Ätherbindungen hergestellt ist.

**Versuche:** Das Ahornholzmehl war 48 Stdn. mit A. + Bzl. (4:1) extrahiert, über Nacht mit heißem W. gewaschen u. bei 50—55°/15 mm getrocknet worden. KLASON-Lignin-Geh. 20,6%, Hydrierung: 75,5 g Holzmehl, 900 cem Dioxan + W. (1:1), enthaltend 27 g NaOH, 55 g RANEY-Ni (alkoholfeucht); Anfangsdruck 3000 lbs./sq. in. (~200 at), 173°; 6 Stdn.; H<sub>2</sub>-Aufnahme 0,38 Mol/100 g; aus 500 g Holzmehl wurden 107,3 g chloroforml. Prodd. gewonnen. Aus der bei 1 mm bis 150° übergehenden Fraktion wurde nach Ausschütteln mit Bicarbonatlg. u. W. ein Prod. erhalten, das bei fraktionierter Dest. 4-Oxy-3-methoxyphenyläthan, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5230—1,5251, p-Nitrobenzoat, F. 93—99°; u. 4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyläthan, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5323—1,5344, p-Nitrobenzoat, F. 153,5—154,5°, lieferte. Aus der von 180—280°/1 mm übergehenden Fraktion wurde nach Ausschütteln mit W. u. Fraktionierung des wasserunl. Teils 2-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-äthanol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Ae. + PAe., dann aus A. + PAe. F. 116—117°, isoliert. Daraus durch Methylierung mit Diazomethan u. Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub> 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure, F. 167 bis 168°. — 2-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthanol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>15</sub> 0,220—235°;  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 132—133°. — Aus dem nicht destillierbaren Harz wurden nach nochmaliger Hydrierung mit Cu-Cr-Oxyd bei 255° u. bei 280° (jedesmal 6 Stdn.) durch fraktionierte Dest. gewonnen: 4-Äthylcyclohexanol, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4582—1,4611; Phenylurethan, F. 113,5—114,5°; 4-n-Propylcyclohexanol, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4616—1,4629; Phenylurethan, F. 124—125°; u. 3-Cyclohexyl-1-propanol, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4650—1,4664; Phenylurethan, F. 83 bis 84°. — Synthesen der Vergleichspräparate: 4-Oxy-3-methoxyphenyläthan, aus 4-Oxy-3-methoxyphenylmethylketon in A. durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei 180—190° u. 2950 lbs./sq. in., <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn., Kp.<sub>15</sub> 90—100°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5281; p-Nitrobenzol, aus verd. A. F. 98—99°. — 4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyläthan; 2,6-Dimethylpyrogallol gab mit Acetylchlorid in Bzl. u. Pyridin in 2 Stdn. bei 60° 1-Acetyl-2,6-dimethylpyrogallol, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,01</sub> 120—130°. Daraus mit AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol 4-Oxy-3,5-dimethoxyphenylmethylketon, aus Ae. F. 121—122°, dessen Red. mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl (6 Stdn. Kochen) 4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyläthan, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, lieferte, Kp.<sub>0,02</sub> 160 bis 170°; p-Nitrobenzol, aus verd. A., dann aus Ae. + PAe. F. 151—152°. — 3,4,5-Trimethoxyphenyldiazomethylketon, aus 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid im Bzl. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — 3,4,5-Trimethoxyphenylmethylketon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Verb. mit 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70° (3 Stdn.); aus Ae. F. 77—78°. — Daraus durch Hydrierung mit Cu-Cr-Oxyd in A. bei 150—160° (1 Stde.) 2-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthanol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,02</sub> 220—240°;  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 131—133°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 67—71. Jan. 1948.) 167.4050

**D. M. Ritter, D. E. Pennington, E. D. Olleman, K. A. Wright und T. F. Evans, Die Konstitution des Lignins von Gymnospermen.** Als spezif. Grundform im Aufbau des Lignins der Gymnospermen sehen FREUDENBERG u. Mitarbeiter (C. 1940. I. 2793) den Benzopyranring an. In Erweiterung dieser Theorie nimmt RUSSEL (Science [New York] 106. [1947.] 372) eine Struktur des Lignins vom Polyflavontypus an. Die zum Beweis dieser Annahme durchgeführte Synth. halten Vff. jedoch für ungeeignet, da hierbei die FRIESSCHE Verschiebung mit AlCl<sub>3</sub>-Katalysator angewendet wird. Vff. bestimmen mit Hilfe von Perjodsäure die Bindungsart des Sauerstoffs im nicht arom. Teil des Lignins. (Science [New York] 107. 20—22. 2/1. 1943. Seattle, Univ. of Washington.) 243.4050



A. Bailey, *Hochsiedende Hydrolysenprodukte von Lignin*. Die Hydrolyse von Butanol-Tannolignin mit 0,25nHCl in 50%ig. wss. Butanol gibt ein Gemisch von 11 identifizierbaren Verb. in einer Gesamtausbeute von 43,0%. Darst. u. Aufarbeitung des Lignins vgl. BAILEY (C. 1943. I. 1475). An höher als Butanol sd. Verb. werden bestimmt: *Resorcinmonomethyläther* (7,3%), *m-Kresol* (6,7%), *n-Buttersäure* (1,0%), *Guajacol* (0,3%), *Vanillin* (0,2%). Aus den gefundenen Verb. werden keine Rückschlüsse auf die Konst. des Lignins gezogen, da über den Verbleib von 60% keine Aussage gemacht werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 69. 575—76. März 1947. Seattle, Univ. of Washington.) 243.4050

Karl-Erich Kilng, *Über  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxy- und Halogenalkyl-Schwefelverbindungen*. (68 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. vom 25/11. 1945.

Siegfried Munkelt, *Silze und Komplexverbindungen der Nitritotriessigsäure und der Äthylendiamintetraessigsäure*. Versuche zur Verwertung von Benzolöl (132 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. vom 12/6. 1945.

Hermann Staudinger, *Makromolekulare Chemie und Biologie*. Basel: Wepf & Co. (160 S.) str. 18.—

Paul Karrer, *Lehrbuch der organischen Chemie*. 10. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 1948. 1020 Seiten, 69 Abbildungen. DM 45,—. — Das seit 1928 international bestens bekannte Lehrbuch ist von dem jetzt 60jährigen Autor hinsichtlich der Literatur auf den neuesten Stand bis Ende 1945 gebracht worden und Januar 1948 in 10. Auflage erschienen. Wünschenswert wäre in diesem Lehrbuch die Einführung der deutschen üblichen wissenschaftlichen Schreibweise der Namen organischer Verbindungen. Das Lehrbuch wird den Studierenden und den Hochschullehrern gute Dienste leisten. 1.400

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

R. I. Belkin, *Drei große Jahrzehnte*. Gesamtübersicht über die Rolle der Wissenschaft im allg. u. der Biologie u. Medizin im besonderen in der UdSSR seit der Oktoberrevolution 1917. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 167—84. Sept./Okt. 1947.) 183.4100

Boris Rybak, *Die Rektifikation der Befruchtung und der Mitose*. Vorr. des Vf. über Parthenogenese bei *Paracentrotus lividus* bestätigen die Theorie der Befruchtung in zwei Phasen von LOEB. — Das Meerwasser übt auf die Spermakerne eine akt. Wrkg. aus, wodurch deren bas. Protamine bzw. Histone gemäß einem Dissoziationsmechanismus in dieses diffundieren. Es erhält so seinerseits einen Einfl. auf die Eizellen, dessen tiefere physiol. Bedeutung in einer lokalen Ausfällung des Cytoplasmas zu suchen ist. Diese reversible Fällung wird durch Erhöhung der Permeabilität nach Eindringen des Spermas begünstigt u. äußert sich durch Kontraktion der Eizelle sowie durch Änderung der Viscosität des Cytoplasmas. Sie kann als Komplexbildg. zwischen den bas. Proteinen u. Cephalinen aufgefaßt werden, was auch die Ursache der Veränderung der *Cortex* zu sein scheint. Ebenso wird die Blockierung der Mitose durch Alkaloide u. die Rektifikation der Parthenogenese mit Hilfe kernsubstanzreicher Zellen auf den gleichen Mechanismus zurückgeführt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1145—46. 5/4. 1948.) 392.4101

Jole Scurti, *Cytologische und mikrochemische Charakteristik von gefrorenem Spargel*. Die Unterss. ergaben folgendes: A. *Frische Spargel*. a) *Knospe*: Bei pH 4,4 sind Cytoplasma u. Kern rot, bei pH 4,6 zeigen sich einige grüne Kerne, Cytoplasma rotviolett; bei pH 5,6 sind die Kerne der Marksicht farblos bis schwarzviolett, das Cytoplasma fast farblos, während die Kerne der Spitzenschicht u. der Außenschicht dunkelgrün, das Gesamtcytoplasma dunkelviolett, die Spiralzellen der verholzten Teile grün sind; bei pH 6,6 sind alle Kerne grün, das Cytoplasma teils grün teils farblos. b) *Schaft*: Bei pH 4,2 sind Kerne u. Cytoplasma rot, bei pH 4,6 Kerne rot, Cytoplasma farblos, bei pH 5,6 Kerne meist grün, Cytoplasma rotviolett, bei pH 6,6 Kerne u. Cytoplasma grün. — B. *Gefrorene Spargel*. a) *Knospe*: Bei pH 4,2 sind Kerne u. Cytoplasma rot, bei pH 4,4 Kerne, bes. der tieferen Teile, grünlich violett, Cytoplasma rot; bei pH 5,6 Kerne grün, in der Spitzenschicht gelb, Cytoplasma rotviolett; bei pH 6,6 Kerne alle grün, Cytoplasma farblos, in der Peripherie der Gefäßbänder grün. — b) *Schaft*: Bei pH 4,2 sind Kerne u. Cytoplasma rot, bei pH 4,6 Kerne rot, Cytoplasma rotviolett, bei pH 5,6 Kerne rot, Cytoplasma farblos, bei pH 6,6 Kerne u. Cytoplasma grün. — Geruch u. Geschmack, sowie das Verhältnis Protein/Nucleinsäure des Kernes bleiben unverändert. (Ann. Speriment. agrar. [N.S.] 2. 55—61. 1948. Turin, Labor. sper. do Fitopatol.) 182.4150

Albert F. Blakeslee und Sophie Satina, *Tumorbildung in der Eianlage von hybriden Embryonen von *Datura**. Bei Kreuzung von *Datura stramonium* u. D. METEL starben

die Embryonen nach dem 8. Entwicklungstag ab, während Zellen, die unmittelbar den Embryosack umgeben, in diesen einwandern können u. dort Tumorgewebe oder sog. Pseudoembryonen bilden. Ein ähnliches Ergebnis erzielten VAN OVERBECK u. CONKLIN auch bei reinen Linien von *Datura* durch Injektion von *Auxin*, was gewisse Anhaltspunkte für den Grund der Tumorbldg. ergeben könnte. (Science [New York] 105, 633. 20/6. 1947. Northampton, Smith Coll., Genetics Exp. Station.) 203.4160

F. Mischeel und H. Emde, *Antigene und Krebs*. VIII. Mitt. (VII. vgl. C. 1945. II. 1346.) Die Ergebnisse der Unters. der VI. Mitt. (vgl. C. 1944. II. 1070), daß entfernt vom Benzpyrenedepot vorgenommene Verätzung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Auftreten von Benzpyrentumoren in weitgehendem Maße zu verhindern vermag, wurden an Mäusen des dilutebrown Stammes bestätigt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282, 118—20. Juli 1947. Münster, Westf., Univ., Organ.-chem. Labor.) 380.4160

H. Weil-Malherbe und R. Schade, *Studien über die Leberkatalase von normalen und von krebsbefallenen Ratten*. Nach GREENSTEIN (J. nat. Cancer Inst. 4, [1943.] 283 u. frühere Arbeiten) findet man bei Tieren mit rasch wachsenden Tumoren eine Verringerung der Konz. der Katalase der Leber. Der Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Zur Unters. wurde der Einfl. verschied. Mengen von Protein in der Nahrung studiert. Bei hohem Proteingeh. (45% Casein) beobachtet man rascheres Wachsen des Tumors, aber geringeren Gewichtsverlust des Tieres als bei nur 8% Casein. Der Abfall der Konz. der Katalase, der im Extremfalle 5% erreichte, ergibt zu dem Verhältnis Körpergewicht/Tumorgewicht aufgetragen eine Exponentialkurve; auf deren Verlauf hat die Höhe der Proteingabe, auch in den Anfangsstadien keinen Einfluß. (Biochemic. J. 42, Proc. XXXIX. 1948. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) 256.4160

Rudolf Geißendörfer, *Östrogene und das Prostatacarcinom*. (Vgl. C. 1948. I. 825.) Umfangreiche krit. Besprechung der einschlägigen Literatur. Danach ist die Wirk. der natürlichen u. der synthet. Östrogene beim Prostatacarcinom als erwiesen zu betrachten, wenn auch über endgültige Dauerheilungen noch kein Urteil abgegeben werden kann. Die Behandlung darf wegen der Gefahr des Resistenzwerdens des Tumors nicht unterbrochen werden. Die Dosierung richtet sich nach dem verwendeten Östrogen. Der Erfolg der Behandlung ist durch Phosphatasebestimmungen zu kontrollieren. Diskussion des Wirkungsmechanismus u. der sich aus den Behandlungsergebnissen für die Tumorentstehung ergebenden Schlußfolgerungen. (Med. Mschr. 1, 514—24. Dez. 1947. Frankfurt a. M., Univ., Chirurg. Klinik.) 120.4160

Frey-Wyssling, *Protoplasm.* London: Cleaver-Hume Press. 32 s. 6 d.

Richard Kuhn, *Biochemie*, Teil I. Bd. 39 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“. Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung. 1948. (210 S.) DM 10.—

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

B. S. Lulla, *Einfluß von Extrakten von gekeimten indischen Hülsenfrüchten auf die Amylasebildung durch Bacillus subtilis*. Das teure Asparagin kann als ideale N-Quelle für Mikroorganismen durch wss. Extrakte etiolierter Sämlinge bestimmter ind. Hülsenfrüchte ersetzt werden. Hier wird der Einfl. solcher Extrakte auf die Amylasebdg. durch *Bact. subtilis* geprüft (vgl. RAGHAVENDRA u. SREENIVASAYA, Current Sci. 15, [1946.] 25). Die Extrakte wurden zu verschied. Perioden der Keimung (4., 6. u. 8. Tag) hergestellt u. in Konz. von 0,5 mg u. 1 mg N/10 ccm verwendet. In beiden Fällen stieg regelmäßig die Enzyymbldg. während der Keimung. (Current Sci. 17, 23. Jan. 1948. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) 130.4210

R. A. Peters und R. W. Wakelin, *Die Wirkung einiger Thiolverbindungen auf Trypsin, Chymotrypsin und Chymotrypsinogen*. Im Anschluß an GROB (J. gen. Physiol. 29, [1946.] 219) ergibt sich folgender Einfl. von Thiolverb. auf die genannten Enzyme: vollständige Hemmung durch *Monothioäthylenglykol* (I), *Cystein*, *Glutathion*, *Natriumsulfid* u. *p-Thiosalicylsäure*; keine Hemmung durch oxydiertes I, durch Cystin oder Pyrophosphat. Die Wrgk. ist im alkal. Gebiet rascher; sie ist reversibel. (Biochemic. J. 42, Proc. XVI—XVII. 1948. Oxford, Univ.) 256.4210

J. A. V. Butler, E. C. Dodds, D. M. P. Phillips und J. M. L. Stephen, *Die Wirkung von Chymotrypsin und Trypsin auf Insulin*. VII. meinen, daß statt der früher zur Hydrolyse von Proteinen verwendeten Methoden (GORDON u. Mitarbeiter, C. 1943. II. 1879) enzymchem. Methoden vorzuziehen seien. Sie studieren die Einw. von kryst. *Trypsin* (I) u. *Chymotrypsin* (II) (hergestellt nach NORTROP) auf kryst. *Insulin* (III) (BOOTS PURE DRUG CO., LTD.), welches aus Zn-Acetat enthaltendem W. (pH 5,9) umkrystallisiert wurde. I hat keine erkennbare Einw. auf III. Es vermag aber die nach

Einw. von II entstandenen Prodd. weiter zu verdauen. — II wirkt in zwei Stufen. Zunächst erfolgt rasche Freisetzung von etwa 50% Nichtprotein-N, der durch Fällen mit 0,25n Trichloressigsäure bestimmt wird. In der zweiten Stufe erreicht die Menge des Nichtprotein-N allmählich 100%. Die biolog. Wrkg. des III verschwindet am Ende der ersten Stufe. Das in diesem Punkt vorhandene Protein hat Mol.-Gew. = ca. 4000; der I. Anteil hat Mol.-Gew. = ca. 800. Überraschend ist die Beobachtung, daß mit Trichloressigsäure so niedrigmol. Prodd. gefällt worden. Das muß zur Revision mancher früheren Befunde führen. — Bei der anfänglichen Wrkg. von II bleibt anscheinend ein „Kern“ mit 10—12 Aminosäureresten zurück. In diesem finden sich 75—80% des Cystins. (Biochemic. J. 42. 116—22. 1948. London W. 1, Middlesex Hosp.) 256.4210

J. A. V. Butler, E. C. Dodds, D. M. P. Phillips und J. M. L. Stephen, *Die Wirkung von Pepsin auf Insulin und die Plasteinfrage*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von Pepsin (kryst., von PARKE, DAVIS & Co.) auf Insulin entstehen Prodd., welche anfänglich nicht von Trichloressigsäure gefällt werden, aber beim Stehenlassen bei verschied. pH solche Änderungen erfahren, daß ein Material entsteht, das in Ggw. von Trichloressigsäure u. dem gewählten Puffer unlöslich ist. Dieses ist dem „Plastein“ von WASTENEYS u. BORSOOK (J. biol. Chemistry 62, [1924.] 15. 633; 63. [1925.] 563. 575) ähnlich, welches ebenfalls in Pepsinhydrolysaten gefunden wurde. Es ist aber kein Anhalt dafür vorhanden, daß dieses Material zu seiner Bldg. Pepsin benötigt oder daß eine Verknüpfung von Peptidbindungen erfolgt. Es scheint, daß die bei Einw. von Pepsin gebildeten größeren Bruchstücke viel von der ursprünglichen Anordnung des Proteins behalten u. daß sie Änderungen erfahren können, die denen der Denaturierung ähnlich sind. — Das ausgefällte Material hat Mol.-Gew. = ca. 12000 (Ketten mit 10—12 Resten), das I. Material hat Mol.-Gew. = ca. 2000 (Kettenlänge ca. 5 Reste). (Biochemic. J. 42. 122—27. 1948.) 256.4210

B. Minz und C. Plotka, *Über die funktionellen Beziehungen zwischen der Cocarboxylase und dem Cholin*. Untersuchungen am isolierten Kaninchendarm. Läßt man Cholinchlorid gleichzeitig mit Cocarboxylase auf einen isolierten Kaninchendarm einwirken, so ist regelmäßig eine Verstärkung des Cholineffektes zu beobachten. Weitere Verss. sprechen für die enzymat. Bldg. eines besonders stark wirkenden Cholinesters im Kaninchendarm. Die Synth. wird begünstigt durch die Anwesenheit von Cocarboxylase u. Adenosintriphosphat oder durch die allg. Anwesenheit von Acetylradikalen im Substrat. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 106—07. Febr. 1947. Serv. scientifiques Roussel.) 276.4210

Je. Ju. Tschenykajewa, *Der Einfluß eines niedrigen Barometerdruckes auf die Kohlenensäureanhydrase des Blutes*. Mäßige Anoxämie, die einer Exposition von 1,5—3 Stdn. in Höhen von 4000—5000 m entspricht u. von keiner deutlichen Hyperventilation oder ausgesprochenen Akapnie begleitet ist, erzeugt eine Erhöhung der Kohlenensäureanhydrase (I) von Mensch u. Hund. Weiter fortgeschrittene Anoxämie (8000—9000 m) mit deutlicher Hyperventilation bewirkte zuerst einen beträchtlichen Abfall der I. Im Fall schwerer Anoxämie während einer längeren Zeitdauer folgte dem anfänglichen Abfall der I in einigen Fällen ein nachheriger Anstieg. Diese Änderung dürfte auf verschied. Phasen in der Rk. des Organismus beruhen. Die beobachteten Veränderungen der I sollten Änderungen in der Aktivität des Enzyms u. nicht Änderungen in seiner Menge zugeschrieben werden. Es wird angenommen, daß die beobachteten Änderungen der I adaptor. Natur sind. Die Rk. des tier. Organismus kann ihrer Natur nach variieren je nach dem Zustand (Anoxämie oder Akapnie), welcher in einem gegebenen Augenblick vorherrscht. (Известия Академии Наук СССР. Серия Биологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. biol.] 1947. 237—44. Pawlow-Inst. für Physiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 253.4210

I. F. Sseitz, *Die Reduktion von Methämoglobin im Fermentsystem der Lactodehydrogenase*. Im Stroma von Taubenerythrocyten findet bei Anwesenheit von Lactat u. Cozymase eine energ. Red. von Methämoglobin (I) zu Hämoglobin statt, was auf die Ggw. einer akt. Lactodehydrogenase zurückzuführen ist. Dieses Ferment fehlt im fl. Anteil des Hämolyzats, weshalb dort keine I-Red. stattfindet. Dagegen erfolgt in letzterem Material Red. des I in Ggw. von Hexosemonophosphat (statt des Lactats), die ihrerseits wieder in den Stromata fehlt. Bei Zusatz von Glucose wird weder in den Stromata noch im fl. Anteil der Hämolyzate I reduziert. Beide Zellanteile für sich enthalten also nicht den vollständigen Fermentkomplex, der für die prim. Glykolyse erforderlich ist. Cyanid (0,2 mol.) hemmt die I-Red. durch Lactat um ca. 2/3 (durch Cyanmethämoglobin-

Bldg.), Malonat (0,05 mol.) hingegen prakt. nicht. (ВЮХИМИЯ [Biochimia] 12. 123—34. 1947. Leningrad, Staatsuniv.) 183.4210

Jørgensen, Micro-organisms and fermentation. Bearb. von Albert Hansen. London: Charles Griffin & Co. (550 S.) 60 s.

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

A. Andrejew und J. P. Sisley, *Die Wirkung der aktiven Anionen einiger Verbindungen auf das Wachstum des Kochschen Bacillus im submersen Milieu.* (Vgl. C. 1948. II. 977.) Im Rahmen der Unters. der baktericiden Wrkg. von Fettverb. auf menschliche Tb-Bacillen wird hier über Fettverb. mit akt. Anionen berichtet. Zur Unters. gelangten: *Amitez T B* (Na-Salz des Schwefelsäureesters des Cocosnufettsäureoxyäthylamids), *Artic synthez M* (Na-Salz des sulfonierten Cocosnufettsäuremonoglycerids), *Igepal N A* (Na-Salz des Dodecylbenzotriumsulfonats), *Ultraxon K* (Heptadecylbenzimidazolnatriumdisulfonat), *Valeron O C* (Na-Salz des sulfonierten Oleocetylalkohols), *Valeron L R* (Na-Salz des sulfonierten Laurylalkohols). Die Prüfung erfolgte submers im BESREDKA-u. LONG-Medium. Im Gegensatz zu Fettverb. mit akt. Kationen, die leicht eine störende Fällung von Albuminverb. im BESREDKA-Nährmedium bewirkten, lösten sich diese ohne Trübung u. zeigten eine starke baktericide Wirkung. Auf auf LÖWENSTEIN-Medium übergeimpfte TB.-Kulturen wirken Fettverb. mit akt. Anionen wie die mit akt. Kationen stark baktericid. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1098—99. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur.) 203.4310

C. I. Shen, *Die Gegenwart einer antibakteriellen Substanz in Allium odorum L.* Im Saft von Allium odorum L., der in China weit verbreitet ist, wurde eine stark wirksame antibakterielle Substanz nachgewiesen, für die der Name *Odorin* (I) vorgeschlagen wird. Der aus dem Pflanzenmaterial ausgepreßte rohe Saft wurde zur Koagulierung der Proteine 5 Min. auf 60° erwärmt, die Proteine wurden abfiltriert u. die antibakterielle Wirksamkeit an *Staphylococcus aureus* ausgetestet. Im ausgepreßten Saft ist I gegen Erhitzen stabil, so wird es beim Erwärmen auf 100° (30 Min.) nicht verändert; wird jedoch das Pflanzenmaterial kurz auf 80° erwärmt u. dann der Saft ausgepreßt, so ist das wirksame Prinzip völlig zerstört. Innerhalb eines pH-Bereiches von 2,0—9,2 ist I beständig u. ebensowenig wird es durch  $KMnO_4$  u.  $NaNO_2$  angegriffen. Der unverd. Saft enthält etwa 4—5 Einheiten (O.E. für Penicillin) des wirksamen Prinzips im ml. Zur Reinigung wurde der Saft zuerst im Vakuum bei 50° auf  $\frac{1}{20}$  seines Vol. eingedampft u. dann wiederholt mit Ae. extrahiert. Nach Abdest. des Ae. verblieb eine gelbliche Fl. von starkem Geruch; 1 ml dieser Fl. enthält ca. 400 Einheiten der wirksamen Verbindung. Die Toxizität der antibakteriellen Substanz bei höheren Tieren scheint nicht groß zu sein. (Sci. Technol. China 1. 10—11. Febr. 1948. Nanking, Univ.) 152.4320

Eberhard Rehm, „*Insekticin*“, ein antibiotisch-baktericid wirkender Stoff aus Insekten. Fütterung von Bombyxraupen von der 3. Häutung ab mit Laub, das mit Reinkulturaufschwemmungen hochvirulenter Typhusbakterien getränkt war, ergab bis zum 21. Tag keinen positiven WIDAL. Es lassen sich also serolog. keine spezif. Antigene nachweisen. Nach mehreren (bis zu 14) Tagen Fütterung konnten weder im Herzschlauchblut noch im Mittel-u. Enddarminhalt noch in den Kotballen kulturell Typhusbakterien nachgewiesen werden. Es werden also Typhusbakterien durch enterale Raupenpassage restlos abgetötet, dasselbe gilt für *Bact. coli*, *Paratyphus-B*, *SHIGA*-u. *FLEXNER*-Ruhr-, *Enteritis-GÄRTNER*-, *Enteritis-Breslau*-, *Abortus BANG*-Bacillen, *Gonokokken* u. *Meningokokken*. In Tuberkulosefütterungsverss. wurden in den Kotballen nach Ablauf der Passagezeit massenhaft abgetötete Tuberkelbacillen nachgewiesen. Die bakterientötende Wrkg. wird mit dem Vorhandensein eines Antibiotiums, dem der Name *Insekticin* gegeben wurde, erklärt. — Prüfung der Blutfl. von Bombyx mori auf das Wachstum pathogener Keime nach 14tägiger Fütterung mit Typhusbacillen ergab Hemmung des Wachstums von Typhuskeimen. Dasselbe Ergebnis zeigten Raupen, die nicht mit Typhuskeimen gefüttert waren. Positiv fielen Hemmungsverss. an Kulturen von hämolysierenden Staphylokokken, Streptokokken, Pneumokokken, Gonokokken, Meningokokken, Paratyphus-, Ruhr-, Diphtheriebacillen, *Enteritis-GÄRTNER*-, *Enteritis-Breslau*-, *Abortus BANG*-Bacillen aus, so daß das wirksame Agens nicht spezif. gegen Typhus gerichtet ist. Der wirksame Bestandteil ist an Eiweißkörper gebunden oder stellt selbst einen dar. Auch das Blut anderer Lepidopteren erwies sich als hemmend. (Klin. Wschr. 26. 120—21. 15/2. 1948. Ilertissen, Firma Mack.) 130.4320

D. A. Hall, *Die Biosynthese eines Faktors der Folinsäuregruppe.* (Vgl. Biochemic. J. 41. [1947.] 299.) In Erweiterung der früheren Verss. stellte Vf. fest, daß wss. Extrakte von Mäusehaut bei pH 6,74 u. 37° das Wachstum von *S. Lactis R.* in Ggw. von *Histidin*

bei geringeren Konz. fördern als ohne *Histidin*. Ähnliche Resultate gaben Leberextrakte von Mäusen oder Katzen. Da die Wrkg. durch Kochen verschwindet, handelt es sich wirklich um eine Enzymrk. u. nicht um das Freiwerden gebundener Aktivität. Auch *Arginin* dürfte als Substrat für die Bldg. folinsäureartiger Stoffe dienen können, während *Glutaminsäure* nicht verwendbar ist. (Biochemie J. 42. Proc. IX—X. 1948. Leeds, School of Med.) 273.4320

Steven M. Spencer, *Das große Penicillingeheimnis*. Es werden kurz die Gründe erörtert, die zu einer Abnahme der Wirksamkeit des Handelspenicillins gegenüber der Zeit vor 1943 geführt haben. Die Einführung hochproduktiver Penicilliumstämme (*Stamm X-1620*, durch Röntgenstrahleneinw. entstanden, u. daraus durch UV-Strahlung erhalten *Stamm Q-176*) hat zu qualitativ anderer Zus. der gewonnenen Penicilline geführt. Die Unterschiede der Wirksamkeit der Penicilline F, G, K u. X werden besprochen. Auch der weitgehenden Reinigung der Penicillinpräpp. wird ein nachteiliger Einfl. auf die Wirksamkeit zugesprochen. Zunehmende Penicillinresistenz wird durch Auslese unempfindlicher Bakterienstämme erklärt. Zur Vermeidung wird maximale Dosierung empfohlen. (Med. Mschr. 1. 539. Dez. 1947.) 120.4330

S. E. Michael, *Fuscin, ein antibakterielles Pigment aus Oidiodendron fuscum* Robak. Der Schimmelpilz *Oidiodendron fuscum* ROBAK entwickelt auf CZAPEK-DOX-Nährboden eine antibakterielle Substanz, welche in Form von glänzenden orangefarbenen Kristallen (F. 230°) erhalten wurde. Die Ausbeute an dieser *Fuscin*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, genannten Substanz beträgt 0,3 g pro Liter Kulturlüssigkeit. Sie ist opt. inakt., hat chinoiden Charakter u. kann mit Hydrosulfit leicht zu *Dihydrofuscin*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 206°, red. werden. An 18 Stämmen von grampositiven Bakterien hatte *Fuscin* in den Grenzen der Verdünnung von 1:80 000 bis 1:1 280 000 eine stark hemmende Wirkung. Bei gramnegativen Bakterien lagen die Verdünnungen der Hemmung bei 1:5000 bis 1:80 000. Gegen Mycobakterien ist die Wkkg. gering. *Fuscin* reagiert mit Thiolverb. wie Cystein oder Thioglykolsäure. Die Verb. von *Fuscinhydrat* mit 1 Thioglykolsäure ist stabil u. fast ebenso wirksam wie *Fuscin* selbst. Durch SH-Verb. in größeren Mengen wird die Wkkg. etwas verringert, aber selbst bei Überschuß von 17:1 Mol nicht aufgehoben. — Die antibakterielle Wkkg. beruht nicht auf einer Rk. mit SH-Gruppen. (Biochemie. J. 42. Proc. XL—XLI. 1948. London W. C. 1, London School of Hygiene and Tropical Med.) 256.4330

Ss. N. Babadshanow, *Versuch über die aktive Immunisierung gegen Ascaridenlarven mit Gesamtpolysaccharidantigen*. Aus Helminthen kann ein Polysaccharid gewonnen werden, dessen tödliche Dosis bei Mäusen um 75 mg liegt. Die Toxizität betrifft das Blutbild (Anämie, Neutropenie, Lymphocytose, Eosinophilie). Durch die Immunisierung mit dem Antigen wird die Entw. der Ascaridenlarven verhindert. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 34—38. Juli/Aug. 1947. Taschkent, Medizin. Molotow-Inst. u. Usbek. Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) 396.4372

Ss. N. Babadshanow, *Versuch der passiven Immunisierung gegen Ascaridenlarven mit dem Antipolysaccharidserum*. Die passive Immunisierung mit Serum, das gegen das Polysaccharidantigen wirksam ist, bewirkt eine Hemmung der Entw. der Ascaridenlarven. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 38—41. Juli/Aug. 1947. Usbek. Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) 396.4372

K. Ss. Ssuhow, *Über das Substrat, aus dem sich bei der Selbstvermehrung das Tabakmosaikvirus aufbaut*. Auf die Doppelnatur des Virusbaumaterials (Reserveeigweiß [I] u. Nucleinsäuren [II] der Wirtspflanze) wird hingewiesen. Im besonderen werden Argumente dafür beigebracht, daß nur die I u. nicht die konstitutiven Plasmaeigweiß wesentlich für den Aufbau der Proteinkomponente des Virus sind. So ist das Viruswachstum in der Pflanze dort am stärksten, wo die I-Lokalisierung am größten ist; ein durch „Hungern“ der Pflanze verursachter I-Schwund hemmt auch die Virusvermehrung. Allg. wird die letztere durch I-Synth. gefördert, durch I-Hydrolyse abgeschwächt. Die besondere Schädlichkeit des Virus für die Wirtspflanze kann aber aus dieser I-Entziehung allein nicht erklärt werden. Hinzu kommt noch der Verlust von II, die nach БЕЛОСЕРСКИ u. WASHILINA (Биохимия [Biochimia] 9. [1944.] Nr. 2—3), sich mit den Plasmaeigweißen in salzartiger, dissozierbarer Bindung zu Nucleoproteiden vereinigen. Die Virusproteinkomponente stört diese zellwichtigen Plasmagleichgewichte durch Abfangen u. feste Bindung der II ähnlich wie in den Kernnucleoproteiden u. bedingt so schwere patholog. Gewebeveränderungen. (Агробиология [Agrobiologie] 1948. 158—60. Jan./Febr. Inst. für Genetik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 183.4374

E<sub>1</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

A. I. Oparin und N. M. Ssissakjan, *Pflanzenbiochemie der Sowjetunion in den letzten dreißig Jahren*. Übersichtsbericht ohne Literaturangaben. Der Schwerpunkt der biochem. Forschung in der UdSSR. wird nicht im Studium der Stoffe, sondern in dem der Rkk. liegend gesehen; sie ist ihrem Wesen nach dynam., nicht statisch. (Ученых Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 219—28. Sept./Okt. 1947.) 183.4400

Margaret Holden, *Die Ursache der Alkalität in macerierten Blättern*. Vf. fand (Biochemic. J. 39. [1945.] 172), daß nach dem Auspressen zerkleinerter Blätter gewisser Pflanzenarten, deren Blätter stark behaart waren, die Washwässer alkal. wurden ( $p_{\text{H}}$  über 9). Es zeigte sich, daß der hohe Ca- u. P-Geh. der Haare zusammen mit Pektin für diesen Effekt verantwortlich zu machen ist. Abbau von Eiweiß u. Cellulose konnte das Ansteigen des  $p_{\text{H}}$ -Wertes nicht verhindern, Abbau des Pektins dagegen führt zum Ausbleiben dieses Effektes. Der endgültige Beweis wurde dadurch erbracht, daß beim Zusammenbringen von P. ktin,  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. die Washwässer des festen Rückstandes ebenfalls ein Ansteigen des  $p_{\text{H}}$ -Wertes über 9 zeigten. (Biochemic. J. 42. 332—36. 1948. Harpenden, Herts., Rothamsted Exp. Stat.) 366.4410

J. W. H. Lugg und R. A. Weller, *Teilweiser Aminosäuregehalt einiger Proteinpräparate aus Blättern: Arginin-, Histidin- und Lysin*. Proteinpräpp. aus den Blättern von *Phalaris tuberosa* L., *Hordeum murinum* L., *Medicago sativa* L. u. *M. denticulata* Willd. wurden von Vff. früher (Biochemic. J. 38. [1944.] 408) auf ihren Geh. an Tyrosin, Tryptophan, Cystin u. Methionin, u. nunmehr auf Arginin, Histidin u. Lysin untersucht. Die Hydrolyse erfolgte wie bei TRISTRAM (vgl. C. 1939. II. 4262) während 21—22 Stdn. mit 4 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei etwa 110°; die Best. von Arginin (als Monoflavivanat) u. Lysin (als Monopikrat) ebenfalls nach TRISTRAM, während für Histidin die Meth. von VICKERY u. WINTERNITZ (vgl. C. 1945. II. 694) etwas variiert wurde (Fällung als 3,4-Dichlorbenzolsulfonat). Es wurden erhalten; 13,0—14,3% Arginin, (3,6—3,9% Histidin u. 6,3—6,6% Lysin. Fraktionierte Krystallisation u. chromatograph. Unters. der Fraktionen gaben keinen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Oxylysin. (Biochemic. J. 42. 408—12. 1948. Adelaide, Südastralien, Univ., Commonwealth Council for Scientific and Industrial Res., Div. of Biochem. and General Nutrition.) 273.4420

J. W. H. Lugg und R. A. Weller, *Proteine in alten Blättern von Trifolium subterraneum: Teilweise Aminosäurezusammensetzung*. Vff. untersuchten früher (vgl. vorst. Ref. u. C. 1942. II. 792) die Zus. von Proteinen junger Blätter. Das nunmehr benutzte Material wurde in ziemlich vorgerückter Jahreszeit gesammelt, die Blätter begannen schon zu vergilben. Die daraus gewonnenen Proteinpräpp. enthielten 5,72(%) Lysin; 4,26 Histidin; 13,5 Arginin; 1,1 Methionin; 1,4 Cystein-Cystin; 1,8 Tryptophan; 2,85 Tyrosin u. 5,4—5,7 Amid. Ein Vgl. mit der früheren Arbeit zeigte, daß beim Altern eine Zunahme an Cystein-Cystin u. wahrscheinlich auch Tyrosin, dagegen eine Abnahme von Methionin auftrat. (Biochemic. J. 42. 412—14. 1948. Adelaide, Südastralien, Univ., Commonwealth Council for Scientific and Industrial Res., Div. of Biochem. and General Nutrition.) 273.4420

Enrico Romano, *Über das Reduktionsvermögen von Weizenkörnern während ihrer Bildung und Keimung*. Die Best. des Reduktionsvermögens wurde im Auszug mit  $\text{W} + \text{KNO}_3$  mit GRIESSchem Reagens im Panphotometer von HELIGE im Vgl. mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsgg. bestimmt. Es zeigte sich, daß während des Reifungsprozesses keine merkliche Veränderung des Reduktionsvermögens eintritt, bei der Keimung sind die Werte etwa auf das Hundertfache erhöht. (Ann. Sperim. agrar. [N. S.] 2. 63—68. 1948. Rom, Staz. chim.-agrar. sperim.) 182.4455

Chloe Klatzkin, F. W. Norris und F. Wokes, *Nicotinsäure in Getreide*. I. Mitt. *Bedeutung der Keimung*. Gerste, Mais, Reis, Hafer u. Weizen wurden im Labor. unter gleichmäßigen Bedingungen zum Keimen gebracht u. der Nicotinsäure(I)-Geh. zu verschied. Stadien der Keimung bestimmt, einmal nach der Meth. von JAMES, NORRIS u. WOKES (Analyst 72. [1947.] 327), dann auch auf mikrobiolog. Wege mit *Lactobacillus arabinosus* (vgl. BARTON-WRIGHT, C. 1945. II. 1210). Die chem. Meth. gab fast immer gut mit der biolog. übereinstimmende Werte, ausgenommen bei Hafer u. Weizen. Hafer zeigte während der Keimung einen I-Zuwachs von 57—108%, Reis 0—52%, während bei Weizen, Gerste u. Mais keine einwandfreie Zunahme festgestellt wurde. Verschied. Autoren hatten auch bei den drei letzten Sorten Erhöhung des I-Geh. gefunden. Vff. nehmen an, daß diese Unterschiede durch weitergeführte Keimung oder durch Nichtbeachtung der Veränderungen im Trockengewicht während der Keimung

zu erklären sind. (Biochemic. J. 42. 414—20. 1948. Birmingham, Univ., Ovaltine Res. Labor. u. Dep. of Industrial Fermentation.) 273.4455

Chloe Klatzkin, F. W. Norris und F. Wokes, *Änderungen im Nicotinsäuregehalt von Getreide während der Keimung.* (Vgl. vorst. Ref.) (Vgl. JAMES, NORRIS u. WOKES, Analyst 72. [1947.] 327, wo die in dieser Arbeit benutzten Nachw.-Methoden für Nicotinsäure [I] beschrieben wurden.) Während der Keimung von Gerste u. Mais wurde keine Zunahme von I beobachtet; bei Weizen erfolgte geringe, bei Hafer u. Reis stärkere Vermehrung der I, doch konnten die hohen Werte von BURKHOLDER (C. 1944. I. 1192) u. a. nicht erhalten werden. Bei Hafer ergaben sich Abweichungen, je nachdem die biolog. oder die chem. Meth. benutzt wurde. Vff. vermuten in Weizen, Reis u. Hafer eine Vorstufe von I, die sich bei der Keimung umwandelt. (Biochemic. J. 42. Proc. VII. 1948. Birmingham, Univ., Ovaltine Res. Labor. u. Dep. of Industrial Fermentation.) 273.4455

R. Quetel, *Einfluß ununterbrochener Belichtung auf die Stickstoffverteilung einer Blattpflanze.* Es wurden die Veränderungen im Geh. an Protein-N u. lösl. N der Keimblätter u. der ganzen Pflanze von *Vicia Faba var. equina* untersucht, die 15 Tage bei 22° ununterbrochen mit einer 300 W-Lampe belichtet wurden. Zur vergleichsw. Best. wurden 1. Pflanzen herangezogen, die 36 Tage bei 19° im Treibhaus im Tageslicht gezüchtet worden waren, 2. solche, die während 36 Tagen in freier Luft kultiviert worden waren. Die Analysen wurden in 5 verschied. Entwicklungsstadien der Pflanzen entsprechend der Stengelentw. u. Blattentfaltung ausgeführt. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die ununterbrochene Belichtung die Keimung u. Blattentfaltung fast dreifach, sowie in hohem Grade auch die Eiweißldg. beschleunigt. Letztere bleibt aber mengenmäßig hinter der von Pflanzen zurück, die im Freien wie im Gewächshaus gezogen werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 904—09. Okt./Dec. 1947.) 343.4460

Paul Becquerel und Jacqueline Rousseau, *Einfluß einiger Wuchsstoffe auf Keimung und Ertrag von Triticum vulgare.* Die Verss. der Vff., die Keimung u. Samenerzeugung von Erbsen durch Tränkung mit Phenyllessigsäure (I) u. Indolyl- $\beta$ -essigsäure (II) zu beeinflussen (vgl. C. 1947. 882), wurden auf Getreide (Vilmorin-Varietät) ausgedehnt, da die bisher auf diesem Gebiete erhaltenen Ergebnisse von THIMAN, LANE, AMLONG, EATON, HOPKINS, GRACE u. TAMPLEMAN sehr widerspruchsvoll sind. Angewandt wurden I u. II in Konz. von 1:1000, 1:10 000 u. 1:100 000 u. das Gemisch von I + II 1:10 000, die Einweichzeit betrug 24 u. 48 Stunden. Durch die Konz. von 1:1000 (I u. II) wurde die Keimung sehr stark gehemmt, bei Konz. von 1:10 000 u. 1:100 000 ist die hemmende Wrkg. bedeutend schwächer. Durch Mischung von I u. II wird diese Wrkg. nicht verstärkt. — Der Körnerertrag wird durch 24std. Einweichen der Samen in Lsg. von I oder II in der Konz. von 1:10 000 nur um 9,2, bzw. 7,7% vermindert. Durch eine Lsg. von 1:100 000 wird dagegen der Körnerertrag bei I um 16%, bei II um 2% erhöht, im Gemisch von I u. II addieren sich die stimulierenden Wrkgg. jedoch nicht, die Verbesserung der Ertragsfähigkeit beträgt nur 14,7%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 911—13. 17/11. 1947.) 121.4485

Lela V. Barton and William Crocker, *Twenty Years of Seed Research at Boyce Thompson Institute for Plant Research.* London: Faber and Faber. 1948. (148 S. u. 22 Taf.) 21s.

### E<sub>5</sub>. Tierchemie und -physiologie.

I. Ss. Beritow und N. I. Dsidsischwili, *Entwicklung der Physiologie in Sowjetrusien.* Im wesentlichen Übersichtsbericht über die Arbeiten des grusin. Forschers BERITOW (BERITASCHWILI) u. seiner Schüler, die seit 1922 zumeist am Physiol. Labor. der Universität Tiflis ausgeführt worden sind. — Ca. 400 Literaturzitate. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 185—204. Sept./Okt. 1947.) 183.4500

Michel Polonovski und René-Guy Busnel, *Über ein blau fluoreszierendes Pigment aus den Eiern von Bombyx mori.* Vff. haben (Biochimie des Ptérides Exposés annuels de Biochimie médicale, 6<sup>e</sup> édit., 1946) bereits gezeigt, daß Pterine nicht nur frei, sondern in den Melanocyten von Crustaceen auch in Eiweißbindung vorkommen. Jetzt erhielten sie aus den Eiern von Bombyx mori nach Gerinnen in fl. Luft, Trocknen u. Entfernen der Fette, Flavon- u. Alloxazinfarbstoffe durch Aceton bei Extraktion mit 60%ig. Methanol oder NH<sub>3</sub>-Methanol eine stark blau fluoreszierende Lsg. ähnlich der von Fluorescyanin aus Karpfenschuppen (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. [1943.] 163). Das so als Polypeptid anfallende Pigment ist unlösl. in CHCl<sub>3</sub> u. A., lösl. in W. u. schwachen Säuren, leicht lösl. in verd. Alkalien, wird durch KMnO<sub>4</sub> in Essigsäure zerstört, durch Na-Hydrosulfit entfärbt u. durch Luft regeneriert. p<sub>H</sub> 3—11 ist ohne

wesentlichen Einfluß. Aus wss. oder wss.-alkohol. Lsg. ist es leicht adsorbierbar an Frankonit, nicht an CaCO<sub>3</sub>, Talkum oder Al-Oxyd, eluierbar mit NH<sub>3</sub>-Methanol. Das UV-Spektr. zeigt eine breite, uncharakterist. Bando. Bei der Hydrolyse werden wahrscheinlich Glutaminsäure, Serin, Valin, Glykokoll, Leucin u. p-Aminobenzoesäure erhalten, während die Fluorescenz in gelbgrün übergeht. Die Abspaltung der Aminosäuren erfolgt bei 37° in 3 Wochen, bei Zimmertemp. nicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1047—48. 22/3. 1948.) 266.4520

Frank A. Csonka, Charles A. Denton und S. J. Ringel, *Der Methionin- und Cystin-gehalt von Hühneriern*. Der Geh. des Hühneris an *Methionin* (I) u. *Cystin* (II) ist bei gleichbleibender Ernährung gewissen Schwankungen unterworfen. Er steigt jedoch bedeutend an, wenn von eiweißarmer zu eiweißreicher Nahrung übergegangen wird. Gaben von synthet. I beeinflußten den I- u. II-Geh. der Eier nicht; um ihn zu vergrößern, müßte die Aminosäure anscheinend in Form von Peptiden verfüßert werden. (J. biol. Chemistry 169. 259—66. Juli 1947. Washington, U. S. Dep. Agr., Agr. Res. Adm.) 392.4520

E. Klenk, *Über die Verteilung der Neuraminsäure im Gehirn bei der familiären amaurotischen Idiotie und bei der Niemann-Pickschen Krankheit*. (Beiträge zur Chemie der Lipoidosen. VI. Mitt.) (IV. vgl. C. 1943. II. 726.) Unter Mitarbeit von E. Schumann wurden Unterss. über eine Gangliosid- bzw. Neuraminsäureanreicherung im Gehirn bei der infantilen u. der juvenilen amaurot. Idiotie u. der NIEMANN-PICKSchen Krankheit angestellt. Bei der infantilen amaurot. Idiotie wurde die bereits vom Vf. (I. c.) erwähnte starke Anreicherung bestätigt; die beiden anderen Krankheiten bewirkten dagegen keinen wesentlich erhöhten Gangliosidgehalt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 84—88. Juli 1947. Köln, Univ., Physiol.-chem. Inst.) 380.4520

Louis Gallien, *Wirkung einer maskulinisierenden Behandlung mit Hormonen auf den Bidderschen Körper bei Bufo vulgaris*. Während bei *Rana temporaria* u. *Rana esculenta* die Behandlung der Kaulquappen mit *Follikelhormon* (*Ostron*) maskulinisierend wirkt, hatten 3 Injektionen von je 0,1 mg *Testosteronpropionat* bei den Kaulquappen von *Bufo vulgaris* keinerlei Veränderung des BIDDERSCHEN Körpers zur Folge. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von PADOA u. PICCHI (vgl. Monit. Zool. Ital. 55. [1946.] 57) überein, ebenso mit der Theorie von WITSCHI, wonach die sexuelle Differenzierung der Embryonen auf eine Wkng. der aus der embryonalen Gonade stammenden Induktoren zu rückzuführen ist u. die Hormone dabei nur eine sek. Rolle spielen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1240—42. 28/4. 1947.) 121.4559

Charles Thibault und Martial Laplaud, *Experimentelle Steigerung der Fruchtbarkeit von Mutterschafen*. Die Injektion von *gonadotropen Hormonen* verursacht bei Mutterschafen im allg. eine Steigerung der Anzahl der Mehrlingsgeburten, in zahlreichen Fällen aber auch eine Sterilität der Tiere. Es wurde gefunden, daß die Verschiedenheit der Ergebnisse vom Tage der Injektion innerhalb des Ovulationscyclus abhängig ist, u. der günstigste Tag ermittelt, der je nach der Rasse u. den Lebensbedingungen der Herde verschieden ist (Tabelle). In den Fällen, in denen die Injektion zu Dillings- u. Vierlingsgeburten führt, zeigen die Lämmer allerdings eine Mortalität bis zu 50%; bei Bucharaschafen ist dieses zootech. Verf. allerdings trotzdem prakt. anwendbar, da die Felle der totgeborenen Lämmer ebenfalls verwertbar sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1786—88. 23/6. 1947.) 121.4559

Friedrich Hüter, *Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1948. I. 350.) Es wird der Einfl. von *ascorbinsäurem Na* im Umgebungswasser auf die durch *Thyroxin* beeinflusste Entw. von Kaulquappen untersucht. Höhere Ascorbinsäurezusätze verstärken die schädlichen *Thyroxin*wkngg. sowohl in W. als auch in RINGER-Lsg., sie bewirken weiter eine Abschwächung der Pigmentierung. Andererseits ist aber auch eine gewisse dem *Thyroxin* antagonist. Wkng. nachweisbar. (Biochem. Z. 318. 211—19. 1947. Frankfurt a. M., Forsch.-Inst. für Chemotherapie „Georg-Speyer-Haus“.) 120.4562

Eduard Keeser, *Über die Beeinflussung der Wirkung des Thyreoidins*. (Untersuchungen über antithyreoid wirksame Substanzen.) Zur Aufklärung der Frage, auf welchem Wege der Organismus das Schilddrüsenhormon unwirksam macht, gehört, daß im Harn neben *Thyroxin* auch eine antithyreoid wirkende Substanz ausgeschieden wird. Bei der Ermittlung der chem. Struktur konnten Tyrosin u. Tyramin ausgeschaltet werden, auch die Prüfung auf SH-Gruppen fiel negativ aus, hingegen konnte *Benzoessäure* nachgewiesen werden (Bleifällung, Sublimation), von der bekannt ist, daß sie die Gewebsatmung hemmt. Die Prüfung des Einfl. von *Thyreoidin*, *Thyroxin*, *Thyronin*, *Dijodtyrosin*, *Tyrosin*, *Benzoessäure*, *Dioxyaceton*, *Brenztraubensäure*, *Milchsäure* u. *Phenyllessigsäure* auf die Aktivität der Diastase (Meth. von CHROMETZKA u. ERLE-



MANN) sowie auf das glykolyt. Ferment führte zur Vorstellung, daß die Wrkg. der Schilddrüsenstoffe nicht nur unmittelbar erfolgt, sondern zum Teil mittelbar durch die unter ihrem Einfl. entstandenen intermediären Prodd. (z. B. Dioxyceton). Benzoesäure greift in den Stoffwechsel in der Weise ein, daß Bldg. u. Zunahme der Triosen verhindert werden. Die Tierverss. konnten einen Schutz gegenüber der Thyreoidinwrkg. durch Benzoesäure aufzeigen (0,5 g Na-Benzoeat täglich per os verhindern bei Meer-schweinchen den Gewichtssturz nach 2 MSE Thyreoidin). Es entsteht beim Abbau des Thyroxins im Organismus als Stoffwechselprod. Benzoesäure, die die Wrkg. der Schilddrüsenstoffe direkt oder indirekt aufzuheben vermag. (Klin. Wschr. 26, 76—79. 1/2. 1948. Hamburg, Univ., Pharmakol. Inst.) 130.4562

Gerd K. Döring, *Über die Berechtigung der Auffassung des Carnotschen Hämopoi-etins als erythrocytären Abbauproduktes*. Zur Aufklärung der Frage, ob das CARNOTSche Hämopoietin ein erythrocytäres Abbauprod. ist, schien es erforderlich zu überprüfen, ob in einem hämopoiët. wirksamen Blut der Faktor im Serum oder in gewaschenen Erythrocyten nachgewiesen werden kann. An männlichen weißen Ratten wurde jeweils ein etwa gleich großer Prozentsatz Nabelschnurblut von Neugeborenen einmal als Plasma (1,5 cem intraperitoneal) u. das andere Mal in Form von sorgfältig gewaschenen Blutkörperchen eingespritzt. Die Zählung der Erythrocyten u. Reticulocyten erfolgte täglich. Der Anstieg der Erythrocytenzahl im Mittel um 1,1 Million/ccm u. der Reticulocytenzahl auf das Doppelte der Norm nach Injektion von Plasma erweist sich bei statist. Überprüfung sowohl gegenüber den Ausgangswerten als auch gegenüber den Werten der Kontrolltiere am gleichen Versuchstag als gesichert. Bei Verwendung gewaschener Erythrocyten fehlte der Anstieg. Damit ist die Annahme bestätigt, daß das CARNOTSche Hämopoietin nur im Plasma u. nicht in den Erythrocyten vorhanden ist, womit die Vermutung, es handle sich um ein erythrocytäres Abbauprod., an Wahrscheinlichkeit verliert. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 249. 631—36. 1948. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) 130.4573

Yves Raoul und Christiane Marnay, *Wirkung der Indolylessigsäure und der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure auf das Wachstum der Ratte*. Indolylessigsäure (I) wird von KODICEK, CARPENTER u. HARRIS (Lancet 25. [1946.] 491) als wachstumshemmender Faktor u. sogar als pellagraerzeugender Faktor des Mais angesehen. Dagegen zeigen ROSEN u. PERLZWEIG (Arch. Biochemistry 15. [1947.] 111), HENDERSON u. Mitarbeiter (C. 1948. I. 721) sowie RAOUL (Bull. Soc. Chim. biol. 26. [1944.] 487; 29. [1947.] 183), daß I nicht tox. ist u. das Wachstum begünstigt. — Vff. untersuchten jetzt die Wrkg. von I u. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (II) auf das Wachstum junger, 50 g schwerer Ratten. Mit einer Grunddiät von 73 g Rohrzucker, 18 g VitaminB-freiem Casein, hydriertem Öl, 4 g Salzmischung nach Mc. COLLUM, 6000 I. E. Vitamin A u. 10 mg Vitamin E u. Zusatz von 10  $\gamma$  Vitamin B<sub>1</sub>, 30  $\gamma$  B<sub>2</sub>, 50  $\gamma$  Ca-Pantothenat u. 2 mg Cholin wurde in 21 Tagen schwache Gewichtsabnahme, bei weiterer oraler Gabe von 50  $\gamma$  I Gewichtsstillstand u. erst mit 20  $\gamma$  Vitamin B<sub>2</sub> Gewichtszunahme festgestellt. Mit leicht veränderter Grunddiät (10  $\gamma$  B<sub>2</sub> u. 10  $\gamma$  Pantothenat) wurden in 17 Tagen 2 g, mit 150  $\gamma$  I parenteral 4 g, mit 150  $\gamma$  II 4,5 g u. mit 10  $\gamma$  Vitamin B<sub>2</sub> 14,5 g Gewichtszunahme beobachtet. Diese Ergebnisse u. das Aussehen der Ratten bestätigten die günstige Wrkg. von I u. II, von denen jedoch bes. II in größeren Dosen tox. wirken kann. Der Wirkungsmechanismus bleibt ungeklärt; der früher (RAOUL, l. c.) diskutierte Ersatz von Tryptophan durch I im Stoffwechsel scheidet aus, da dieses im Casein zur Verfügung steht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1043—45. 22/3. 1948.) 266.4584

Pierre Gavaudan, Hélène Poussel und Marcel Paul Schutzenberger, *Der physikalisch-chemische Vorgang des Geschmacksreizes und der Begriff des indifferenten Reizes*. An 11 verschied. Zuckern, 6 süßen u. 15 bitteren organ. Veibb. durchgeführte Verss. zeigen bei den fettlös. Stoffen der süßen u. bitteren Serie nahe beieinanderliegende Werte der Wirksamkeit. Gemäß dem Verteilungskoeff. sammeln sich die Stoffe in den Zelllipoiden an u. rufen bei einem krit. Molenbruch Geschmacksreize hervor, die notwendig bei niederen Werten eintreten als die Betäubung. Die Wirksamkeit wird durch den Quotienten der Molenbrüche der Reiz- u. Sättigungskonz. dargestellt. Bei den wasserlös. süßen u. bitteren Stoffen kommen Vff. zu der Anschauung, daß im ersten Stadium des Vorganges nicht Geschmacksatomgruppierungen, sondern VAN DER WAALSsche Kräfte maßgeblich sind. Die Mol.-Struktur wird jedoch verantwortlich gemacht für die Durchdringung der Zellwände u. regelt die Löslichkeit innerhalb der Zelle. Andere, spezif. wirksame Stoffe (z. B. Pikrinsäure) lassen erkennen, daß chem. Rkk., kinet. Betrachtungen, Durchdringungsv ermög von Oberflächenfilmen u. a. Phänomene komplexer Natur vorherrschend sind. Der Begriff der Wirksamkeit läßt also spezif.

u. indifferente Stoffe unterscheiden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 751—52. 1/3. 1948.) 342.4586

**F. Holtz, H. Popper und L. Silbermann, Wirkung der Calciumkonzentration in der Nahrung auf wachsende Ratten.** Verss. an jungen, 45—70 g schweren Ratten, die während 127 Tagen in einzelnen Gruppen bei einer sorgfältig zusammengesetzten Grundkost gehalten wurden. Die Kost wurde in den einzelnen Gruppen durch grob 1:3 abgestufte Ca-Zusätze von 1—515 mg% Ca ergänzt, wobei die acidot. Wrkg. höherer CaCl<sub>2</sub>-Gaben durch entsprechende Alkalizusätze ausgeglichen wurde. Der P-Geh. wurde in allen Diäten konstant bei 155 mg% gehalten. Das beste Wachstum zeigten die Tiere bei einer Diät mit 63 mg% Ca. Die Futterraufnahme variierte in den Versuchsgruppen wenig, auch die ausgeschiedene Kotmenge zeigte keine Unterschiede. Die N-Ausscheidung war konstant u. nur bei 515 mg% Ca erhöht (im Kot). Die Ausnutzung der Nahrung (Verbrauch pro Einheit des Gewichtszuwachses) war ebenfalls bei 63 mg% Ca optimal. Die Ca-Ausscheidung mit dem Kot steigt von der Diät mit 22 mg% Ca rasch u. erreicht den höchsten Wert bei der Diät mit 515 mg% Ca. Auch die Ausscheidung im Harn nimmt mit wachsendem Ca-Geh. der Nahrung zu. Die P-Ausscheidung erfolgt bei niedrigem Nahrungs-Ca vorwiegend im Harn, bei hohem Nahrungs-Ca vorwiegend im Kot. Der Ca-Bestand des Gesamttieres am Versuchsende war optimal bei Diät mit 63 mg% Ca, er sank jedoch bei den Ca-Mangeldiäten nicht unter 400—700 mg% Ca. Auch der P-Geh. sank nicht unter 400—600 mg%. Ca- u. P-Bilanz werden schon von der Diät mit 8 mg% Ca an positiv. Das Optimum beider Bilanzkurven liegt auch bei der Diät mit 63 mg% Ca. (Biochem. Z. 318. 149—63. 1947. Berlin-Frohnau, Labor. Prof. Holtz.) 120.4586

**Heinrich Kraut, Eiweißernährung und Leistungsfähigkeit.** In Verss. mit verschied. Gruppen von Schwerarbeitern wird die Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit vom Eiweißgeh. der Nahrung experimentell geprüft. Die Arbeitsleistung wird an einem bes. konstruierten, automat. steigende Belastung zulassenden Fahrradergometer ausgeführt, u. es werden Blutdruckamplitude, der Puls u. die Zeit bis zum beabsichtigten Amplitudenfrequenzprod. beobachtet. Während bei mäßiger Körperbewegung ein physiol. Eiweißminimum zur Aufrechterhaltung der Leistungsfähigkeit ausreicht, genügt dieses bei körperlicher Schwerarbeit auf die Dauer nicht. Es wird daher zwischen dem physiol. Eiweißminimum u. dem funktionellen Eiweißminimum, das sich nach dem Grad der körperlichen Arbeit richtet, unterschieden. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 85—88. April 1948. Dortmund, KWI für Arbeitsphysiol.) 346.4586

—, *Technik des Tierversuchs und seine Bedeutung für die Bewertung von Milchprodukten.* Einzelheiten über die Einrichtung eines Versuchstierstalles, die verwendeten Kleintiere (Maus, Ratte, Meerschweinchen, Kaninchen) u. deren Organe. Eigene Fütterungsverss. (Diät: Mischung von 24% Trockenmolke, 12% Labcasein, frisch bereitet u. gut ausgewaschen, 14% Butterschmalz u. 50% Kartoffelmehl) ergaben folgendes: Meerschweinchen bedürfen zum Wachstum außerdem noch eines im Saft grüner Gräser vorkommenden „Grassaftfaktors“, dessen chem. Natur noch ungeklärt ist. Ersatz der Teilbestandteile Casein u. Trockenmolke durch Magermilch zeigte Überlegenheit der letzteren. Frische Molke ist besser als Trockenmolke, diese wieder besser als geröstete Molke (1,5 Stdn. bei 200°). Die geringe Wrkg. der Röstmolke beruht nicht auf Zerstörung des wasserlös. Vitamin B-Komplexes, sondern auf Veränderungen des Eiweißes. Verss. mit Molken-Bleicherde-Adsorbaten beweisen, daß Ratten die von Bleicherde adsorbierte Vitamin B-Gruppe ausnutzen können. Vitamin C wurde hingegen von der Bleicherde nicht aufgenommen, wie Fütterungsverss. an Meerschweinchen bewiesen. (Milchwissenschaft 3. 117—25. Mai 1948. Nürnberg, Lactrone-Ges.) 342.4586

**B. Maymone und M. Tiberio, Untersuchungen über die Verdaulichkeit von Tabak-samenextraktionsmehl (Nicotiana Tabacum L.).** Tabak-samenextraktionsmehl enthält 31—37% Rohprotein, 18—27% Rohfaser, 15—28% Kohlenhydrate. Verdaulichkeitsverss. ergaben bei den Kohlenhydraten eine Verdaulichkeit von 40%, bei Rohprotein 67%, bei Reineiweiß 65,9%, Rohfaser 2,0%. Hieraus errechnen sich 28,5 Stärkewerteinheiten bei Jungvieh. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 69—78. 1948. Rom, Ist. sper. zootecn.) 182.4594

**D. Wright Wilson, Die Verwendung von <sup>13</sup>C und <sup>14</sup>C bei medizinischen Untersuchungen.** (Vgl. C. 1948. II. 322.) Zusammenfassender Vortrag über die bisher mit <sup>13</sup>C- u. <sup>14</sup>C-Verbb. erhaltenen Ergebnisse bei Stoffwechselversuchen. — *Octylsäure* mit markiertem C (<sup>13</sup>C) in der Carboxylgruppe wird in der Leber abgebaut nach: CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C\*OOH  $\xrightarrow{\beta\text{-Oxydation}}$  CH<sub>3</sub>·COOH u. CH<sub>3</sub>·C\*OOH  
 Rekondensation  $\xrightarrow{\quad}$  CH<sub>3</sub>·C\*O·CH<sub>2</sub>·C\*OOH (Acetessigsäure). — *Essigsäure* (als Zwischen-

prod. des Fettstoffwechsels) wird durch Meerschweinchenniere in Bernsteinsäure umgewandelt, also in ein Zwischenprod. des Kohlenhydratstoffwechsels. — In phlorrhizierten Ratten wird verfeinertes Lactat zu 70% als Extraglucose ausgeschieden. Mit  $C^*H_3 \cdot CHOH \cdot COOH$  u.  $CH_3 \cdot C^*HOH \cdot COOH$  wurden aber nur 28% des C-Isotops in der Glucose wiedergefunden, in der also weniger als  $\frac{1}{3}$  des Lactat-C erscheint. Beachtliche Mengen des C-Isotops lagen in den Ketonkörpern des Harns vor, deren Konz. am C-Isotop höher war als im Leber- u. Muskelfett. Danach kann die Milchsäure, die bisher allg. als antiketogene Substanz angesehen wurde, C für die Bldg. von Ketonkörpern zur Verfügung stellen; ferner folgt, daß Fette nicht die einzigen Zwischenprod. in der Bldg. von Ketonkörpern sind. — Bei Tauben, die ausschließlich Harnsäure als Endprod. des Eiweißstoffwechsels ausscheiden, ergab die Fütterung mit  $^{14}C$ -Verbb.: aus  $NaHC^*O_3$  wird  $^{14}C$  nur in Stellung 6 der Harnsäure eingebaut; aus  $CH_3 \cdot C^*OONa$  in Stellung 2 u. 8; aus  $C^*H_3 \cdot CHOH \cdot COONa$  u.  $CH_3 \cdot C^*HOH \cdot COONa$  in Stellung 5; aus  $CH_3 \cdot CHOH \cdot C^*OONa$  in Stellung 4; aus  $CH_2 \cdot NH_2 \cdot C^*OOH$  in Stellung 4; aus  $C^*H_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$  anscheinend in Stellung 5. (J. Franklin Inst. 244. 209—19. Sept. 1947. Univ. of Pennsylvania, Med. School.) 390.4596

A. R. P. Walker, F. W. Fox und J. T. Irving, *Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel des Menschen. I. Mitt. Einfluß von Brot, das reich an Phytinsäure-Phosphor ist, auf den Stoffwechsel gewisser Mineralsalze mit besonderer Berücksichtigung des Calciums.* Die Verss. wurden an drei erwachsenen Europäern während 7—19 aufeinander folgender Wochen ausgeführt. Während der Versuchszeit wurde genossen zunächst die n. Kost, danach eine Diät mit Brot aus 95—100%ig. ausgemahlenem Mehl („Braunbrot“) u. schließlich eine Diät mit Brot aus 70%ig. ausgemahlenem Mehl („Weißbrot“). Während der 2. u. 3. Periode wurde die tägliche Ca-Aufnahme auf 10 mg/kg Körpergewicht beschränkt. Bei plötzlichem Übergang von der n. zur 2. Diät [welche mehr Phytinsäure (I) enthält], zeigten die Versuchspersonen sofort Abnahme des Ca-Spiegels. Allmählich erfolgte Gewöhnung u. Wiederherst. des Gleichgewichtes. Die Anpassungszeit war kürzer u. der Ca-Verlust geringer, wenn sich die n. u. die Versuchsdiät in ihrem Ca-Geh. wenig voneinander unterschieden. Je geringer der Ca-Geh. der Diät war, um so größer war die Menge an hydrolysiertes I. Die Hydrolyse der Ca- u. Mg-Phytate dürfte als Anpassung des Körpers an eine verminderte Ca-Aufnahme mit der Nahrung zu erklären sein. In zwei Fällen nahm bei Übergang zur I-reicheren Kost auch der Mg-Spiegel zunächst ab, vielleicht durch Fällung des Mg als Phytat. Allmählich erfolgte auch hierbei wieder ein Ausgleich. Der totale P nahm zunächst ebenfalls in zwei Fällen ab bei Zufuhr von mehr I, stieg dann aber wieder, u. stieg in allen Fällen an nach Senkung des Phytat-P in der Diät. Der Fe-Spiegel war bei allen drei Diäten unverändert. (Biochemic. J. 42. 452—62. 1948. Johannesburg, South African Nat. Nutrition Council, South African Inst. for Med. Res., u. Kapstadt, Univ., Dep. of Physiol.) 273.4596

C. H. Gray und E. F. J. Thorpe, *Das Schicksal von 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol-5-carbonsäure und 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3-carbonsäure im Organismus des Kaninchens.* 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol-5-carbonsäure (I) u. 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3-carbonsäure (II) wurden an erwachsene männliche Kaninchen durch Magensonde verabreicht. Im Harn fanden sich von I 50%, von II 30% als Glucuronid, von II dazu noch 20% unverändert wieder. Der Verbleib des Restes ist unbekannt, wahrscheinlich Abbau im Stoffwechsel. Glucuronid von I, F. 163°; Methyl ester, F. 171°. Glucuronid von II, F. 146°; Methyl ester, F. 184°. (Biochemic. J. 42. Proc. VII—VIII. 1948. London, King's Coll. Hosp.) 329.4596

Herbert C. Tidwell und Helen E. Axelrod, *Blutzucker nach Injektion von Acetessigsäure.* Verss. an Gruppen von 250 g schweren weiblichen Ratten, die bei einer Standarddiät aus 25% Casein u. 15% „Crisco“ (vgl. J. biol. Chemistry 162. [1946.] 155) gehalten wurden. Um den Einfl. verschied. Freßgewohnheiten zu studieren, wurde das Futter während des ganzen Tages oder nur während 7 bzw. 3 Stdn. täglich angeboten. Eine Blutzuckersteigerung in einem nur 3 Tage durchgeführten Verss., bei dem den Tieren nach 18std. Fasten 18 mg Acetessigsäure (I) injiziert wurden, u. bei dem vor u. 1, 2 bzw. 3 Stdn. nach dieser Injektion Blut zur Zuckerbest. entnommen wurde, war nicht auf I, sondern auf die häufigen Blutentnahmen zurückzuführen, da sie sich auch bei nichtinjizierten u. bei mit NaCl-Lsg. gespritzten Kontrolltiergruppen zeigte. In einem 3 Wochen hindurch fortgesetzten Verss., in dem wöchentlich nur einmal Blutproben abgenommen wurden, fehlten dementsprechend auch Blutzuckersteigerungen unter I. Die Blutzuckerwerte nach Glucosebelastung wurden ebenfalls durch gleichzeitige I-Gabe nicht beeinflusst. Tägliche Injektion größerer Gaben I (bis 144 mg je 100g) senkte dagegen den 1 Stde. nach Glucosebelastung bestimmten Blutzucker gegenüber

den Werten bei Kontrolltieren. Bei den höheren Dosen (70—144 mg je 100 g) hatte auch schon einmalige Injektion den gleichen Effekt. Zur Erklärung wird an eine mögliche Stimulierung der Insulinsekretion oder eine zuckereinsparende Wrkg. der Kotonkörper mit verminderter Glykogenolyse gedacht. Andersartige Befunde der Literatur (vgl. Nature [London] 154. [1944.] 487; 157. [1946.] 336) werden diskutiert. (J. biol. Chemistry 172. 179—84. Jan. 1948. Dalas, Southwestern Med. Coll., Dep. of Biochem.) 120.4596

J. G. Villasante und K. Ballowitz, *Beeinflussung der anaeroben Glykolyse durch niedere Kohlenhydratspaltungsprodukte (3-C-Verbindungen)*. Zur Frage, inwieweit eine Abhängigkeit einzelner Stoffwechselvorgänge von Zwischenprodd. physiol. Abbau rkk. besteht, wurden Verss. über die Veränderung der anaeroben Glykolyse der Hexosen bei einzelnen Organen unter Zusatz von Spaltprodd. vorerst von 3-C-Verbb. untersucht. Meth.: Messung der Glykolyse in Kasten Gefäßen mit Gewebsschnitten nach WARBURG in einer N-Atmosphäre mit 5% CO<sub>2</sub>. Die Messung der anaeroben Glykolyse erfolgte mit Glucose (I), Fructose (II) u. Glykogen. Zusatz geringer Mengen von 3-C-Verbb. steigert die anaerobe I- u. II-Spaltung bestimmter Gewebe, während andre Kombinationen ohne Einfl. sind. Bei I wird nur die Glykolyse der Gehirnschnitte, bei II nur die der Leberschnitte durch einzelne Zusätze gesteigert. Am wirksamsten waren *Glycerinsäure*, *Brenztraubensäure* u. *Milchsäure*, der gleiche Grad der Glykolysesteigerung wird durch *Glycerin* u. vor allem *Aceton* erst bei sehr viel größeren Zusätzen erreicht. Bei der II-Glykolyse durch Lebergewebe unterscheidet sich die Milchsäurebdg. ohne Zusatz kaum von derjenigen anderer Gewebe u. steigt bei Zugabe von Milchsäure, *Glycerinaldehyd* u. Aceton bis auf die 5fache Menge. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 61—64. Jan. 1948. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) 130.4596

Peter Blüchmann und Günther Schenz, *Hämochromatose und Eisensstoffwechsel*. Zur Klinik und Pathogenese der Hämochromatose unter besonderer Berücksichtigung des Eisensstoffwechsels. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 1948. (106 S.) 8°. = Beihefte zur „Medizinischen Monatsschrift“. H. 5. DM 5,60.

A. P. Cawadlas, *Clinical Endocrinology and Constitutional Medicine*. London: Frederick Muller. 1947. (XII+368 S. u. 10 Taf.) 42 s.

Victor E. Hall, Jefferson M. Crismon und Arthur C. Giese, *Annual Review of Physiology*. Vol. 10. Stanford, Calif.: Annual Reviews, Inc. 1948. (XI+552 S.) \$ 6,—.

Fritz Roeder, *Zweihundred Big-P im Nervensystem*. Der Phosphataustausch des Nervensystems untersucht mit Hilfe der Isotopenmethode. Göttingen: Muster-Schmidt. 1948. (32 S. m. Fig.) 4°. DM 4,60.

A. Szent-Györgyi, *Nature of Life, a study on muscle*. New York: Academic Press, Inc. (94 S.) \$ 3,—.

## E<sub>6</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

N. M. Plotnikow und L. N. Sskolow, *Zur Frage der pharmakologischen Eigenschaften des Hexachloräthans*. Für Katzen beträgt die tödliche Dosis *Hexachloräthan* (I) 6 g je kg Körpergewicht (perorale verschiedene große Dosen innerhalb von 2 Tagen). Die Beeinflussung des tier. Organismus durch größere Gaben I zeigt sich hauptsächlich in der narkot. Wrkg. auf das Zentralnervensystem. Fettdegeneration der Leber ruft der Stoff nur in sehr hohen Dosierungen (5—6 g je kg Körpergewicht) hervor. Neben der Anwendung bei Fascidose der Haustiere schlagen Vff. die Verwendung von I auch bei der Bekämpfung gewisser parasitärer Krankheiten des Menschen, z. B. der in verschied. Gebieten der UdSSR weit verbreiteten Opisthorchose, vor. (Фармакология и токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 2. 47—51. 1947. Allunions Gorki-Inst., Abtlg. für med. Parasitol. u. Pharmakol.) 336.4608

E. Boyland, *Pharmakologie der Chloräthylamine*. Einfache aliph. Chloräthylamine mit mehr als einer Chloräthylgruppe sind Blasenerzeuger u. rufen ähnliche pharmakol. Effekte hervor wie die Blasenbildner mit S oder As. — Verbb. mit einer Chloräthylgruppe sind weniger tox., haben aber eine verlängerte neurotox. Wrkg., indem sie Zittern u. Inkoordination der Bewegungen bewirken. Mäuse zeigen das Verh. von Tanzmäusen. *Dibenzylchloräthylamin* blockiert u. verkehrt die vasomotor. Rk. auf Adrenalin. — *Bis-(β-chloräthyl)-amine* mit einfachen Alkylgruppen, *Tris-(β-chloräthyl)-diamine* u. einfache *Tetrakis-(β-chloräthyl)-diamine* sind ebenso starke radiomimet. Gifte wie Senfgas. Sie führen zu ähnlichen Effekten, wie sie nach Behandlung mit Röntgenstrahlen oder mit Ra beobachtet werden: Hemmung der Kernteilung u. Zerbrechen der Chromosomen in Pflanzen u. Tieren, Mutationen bei Drosophila, Neurospora u. Escherichia coli, Übelkeit u. Erbrechen, Ergrauen des Haares, Verringerung der Menge der Leukozyten u. Thrombocyten im Blut, Hämokonz. bei Hunden u. Tod von Tieren nach 6—10 Tagen. — *Poly-(β-chloräthyl)-amine* wurden statt Strahlentherapie bei Behandlung von Leukämie verwendet. — Die *Poly-(β-chloräthyl)-amine* reagieren rasch mit W. unter Bldg. von Chloräthyläthyleniminon, welche weiter um-

gewandelt worden in Oxyäthyläthylenimine, hochtox. Substanzen, welche nach subcutaner Injektion bei Tieren rasch den Tod herbeiführen. (Biochemic. J. 42. Proc. XXVII. 1948. London SW 3, Royal Cancer Hosp.) 256.4608

**Hans-Helmut Schneider**, *Über die lokale Beeinflussung der Hautsensibilität durch verschiedene Sympathicomimetica*. Es wird der Einfl. einiger Sympathicomimetica (I) (Adrenalin, Sympatol, Ephedrin u. Veritol) auf die Empfindlichkeit der menschlichen Haut bei Einführung mittels Elektroendosmose untersucht (vgl. FREY u. REIN, Z. Biol. 78. [1922.] 45; 81. [1924.] 141). Als Lokalanästhetica (II) wurden Cocain u. Novocain untersucht, alle Stoffe in A. gelöst, nur Sympatol in wss. Lösung. Folgende Sinnesqualitäten wurden geprüft: Wärmeschmerz, Drucksinn u. oberflächlicher Hautschmerz. Veritol erzeugt im Gegensatz zu den andern I eine deutliche Capillardilatation. Die I haben außer Ephedrin keine u. nur höchst unbedeutende lokalanästhet. Wirkung. Die Beeinflussung einer Lokalanästhesie durch I ist von deren Gefäßwrkg. abhängig. Vasokonstringierende I verlängern, das vasodilatierende Veritol verkürzt die Vertaubungszeit. Die starke Wirksamkeit des Adrenalinzusatzes zu II scheint daher durch seine Vasokonstriktion u. nicht durch seine bloße Eig. als I bedingt zu sein. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 249. 583—92. 1948. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) 130.4608

**René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier und Klaudia Smarzewska**, *Krampfverhütende Wirkung und Molekularstruktur einiger heterocyclischer 5-Ringe*. I. Mitt. *Einfluß der Isosterie im Kern*. Im Anschluß an die Arbeiten von SPIELMAN über die krampfverhütenden Eig. einiger heterocycl. Verb., z. B. des Trimethylloxazolidins (Tridion), untersuchten Vff. im Hinblick auf dessen chem. Skelett (I) die krampfverhütenden Eig. isosterer Heterocyclen, in welchen die Stellungen 2 u. 4 durch CO, CS oder C = NH besetzt sind u. in 1-Stellung O, S oder NH stehen (nahe strukturelle Verwandtschaft, Unterschied lediglich durch Austausch der Gruppen O, S, NH). Es ließen sich Zusammenhänge zwischen chem.-physiol. Eig. u. spezif. Anordnung dieser Gruppen nachweisen. Dabei wurden nur Verb. mit  $R = R_1 = CH_3$  u.  $R_2 = H$  untersucht. — Versuchstiere: Kaninchen. Physiol. Test: Injektion der zu untersuchenden Verb. (50 mg/kg) 15 Min. vor Injektion der krampferzeugenden Verb. Pentetrazol. Die Krampfschutzwrg. (in % der Vers.-Tiere) betrug im einzelnen bei: 5.5-Dimethyl-2.4-dioxoxazolidin, F. 75°, 28; 5.5-Dimethyl-2-thio-4-oxoxazolidin, F. 152°, 80; 5.5-Dimethyl-2.4-dioxothiazolidin, F. 80°, 20; 5.5-Dimethyl-2-thio-4-oxothiazolidin, F. 129°, 60; 5.5-Dimethylpseudothiohydantoin, F. 242°, 0; 5.5-Dimethylhydantoin, F. 175°, 50; 5.5-Dimethyl-2.4-dithiohydantoin, F. 142°, 100; 5.5-Dimethyl-2-thio-4-aminohydantoin, F. 325°, 0; 5.5-Dimethyl-2-thiohydantoin, F. 240°, 44; 5.5-Dimethyl-4-thiohydantoin, F. 174°, 50. Die Verb. unterscheiden sich in den Atomen oder Atomgruppen nur in den 1.2.4-Stellungen von I. Es konnten offensichtliche Beziehungen zwischen Mol.-Struktur (Isosterie) u. physiol. Wrkg. (für die Stellungen 1 u. 2 u. 4 u. 2.4 detaillierte Angaben) aufgezeigt werden. Von den untersuchten Verb. zeigte das Dimethyldithiohydantoin die beste Krampfschutzwirkung. — Auf Grund der

Untersuchungsergebnisse wird eine derjenigen der Dithiohydantoinreihe ähnliche Krampfschutzwrg. in der Reihe der Dithiooxazolidine u. Dithiothiazolidine angenommen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1880—52. 31/5. 1948.) 401.4608

**René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier und Klaudia Smarzewska**, *Krampfverhütende Wirkung und Molekularstruktur einiger heterocyclischer 5-Ringe*. II. Mitt. *Einfluß der Substitution in Stellung 3 und 5 durch die Radikale Methyl oder Äthyl*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die verschied. Modifikationen beziehen sich auf das gleiche chem. Grundskelett (vgl. I im vorst. Ref.) Die Stellungen 1, 2 u. 4 sind wie im vorst. Ref. besetzt. In dieser Mitt. berichtet Vff. über Unterschiede in der krampfverhütenden Wrkg. isosterer Verb., in denen  $R_1 = CH_3$  bzw.  $C_2H_5$  ist, ferner  $R_2 = H$  bzw.  $CH_3$  u.  $R_1 = CH_3$  bzw.  $R_2 = H$  u.  $R_1 = C_2H_5$  bzw.  $R_2 = CH_3$ . Die Krampfwrg. wurde mit 25 mg Pentetrazol/kg Körpergewicht hervorgerufen, die zur Unters. stehende Verb. 15 Min. vorher injiziert. (Versuchstiere: Kaninchen.) Die Krampfschutzwrg. (in % der Versuchstiere) betrug im einzelnen bei: 5.5-Dimethyl-2.4-dioxoxazolidin, F. 75°, 28; 3.5.5-Trimethyl-2.4-dioxoxazolidin (Tridion), F. 46°, 27; 3.5-Methyläthyl-2.4-dioxoxazolidin, F. 31°, 16; 3.5-Dimethyl-5-äthyl-2.4-dioxoxazolidin, F. 75°, 5; 5.5-Dimethyl-2-thio-4-oxoxazolidin, F. 152°, 45; 5.5-Methyläthyl-2-thio-4-oxoxazolidin, F. 106°, 40; 5.5-Dimethyl-2.4-dioxo-1-thiazolidin, F. 80°, 20; 3.5.5-Trimethyl-2.4-dioxo-1-thiazolidin, F. 48°, 0; 5.5-Dimethylhydantoin, F. 175°, 50; 3.5.5-Trimethylhydantoin, F. 147°, 0; 5.5-Dimethyl-2.4-dithiohydantoin, F. 142°, 100; 5.5-Methyläthyl-2.4-dithiohydantoin, F. 147°,

100. Der Einfl. einzelner Modifikationen wird im einzelnen besprochen. Der Vgl. von Dimethylthiohydantoin u. Methyläthylthiohydantoin ergibt: Die beiden Verb. weisen ähnliche krampfverhindernde Eig. auf, jedoch scheint der Übergang zum höheren Homologen eine höhere Giftigkeit mit sich zu bringen sowie außerdem noch eine in der Epilepsiebehandlung sehr unerwünschte hypnot. Wirkung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2018—19. 14/6. 1948.) 401.4608

Louis Lapique und Alexandre-M. Monnier, *Theoretischer Mechanismus des verminderten Muskeltonus unter dem Einfluß beginnender Curarisierung*. Die verminderte Krampfbereitschaft des leicht curarisierten Muskels wird durch das „Alles oder Nichts“-Gesetz erklärt, wenn man annimmt, daß ein zeitabhängiges Phänomen (z. B. Muskelkontraktion u. -entspannung) bei zu schneller Folge der period. Reize auf diese nicht mehr restlos reagieren kann: tritt ein neuer Reiz vor Ablauf der Entspannung ein, so reagiert der Muskel erst wieder auf den nächsten Reiz. Diese z. B. für den Gehörnerven bei hohen Tönen nachgewiesene (STEVENS u. DAVIS, Hearing, New York, 1938) „Demultiplikation“ müßte auch für die einzelnen Fibrillen eines Muskels gelten: während im n. Muskel jede Fibrille dem schnelleren zur Ausbildg. des Tetanus führenden Reizrhythmus folgt, werden im leicht curarisierten Muskel mit verlangsamter Entspannung nicht mehr alle Fibrillen erfaßt, also statist. der Tonus vermindert, im scheinbaren Gegensatz zum „Alles oder Nichts“-Gesetz. Dieser jetzt für die beginnende Curarisierung angenommenen Mechanismus wurde experimentell von STEIMAN (Amer. J. Physiol. 140. [1943.] 274) für den ermüdeten Muskel an der isolierten Fibrille nachgewiesen, die bei zunehmender Ermüdung (= verlangsamter Entspannung) in zunehmendem Maße einzelne Reize auslöst. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 983—85. 22/3. 1948.) 266.4610

G. Domagk, *Die Behandlung bakterieller Infektionen mit Sulfonamiden*. (Vgl. auch C. 1948. I. 362.) Vf. weist auf die Erfolge der Chemotherapie bei sept. Infektionen hin u. auf die Bedeutung, die anaeroben Erregern bei der Sepsis zukommt. Frühzeitige Anwendung der *Sulfonamide* in ausreichender Dosierung sowie prophylakt. Anwendung in gefährdeten geburtshilflichen Fällen kann manches Leben retten. Die Zunahme sulfonamidresistenter Fälle wird ausschließlich auf eine Auslese sulfonamidresistenter Keime u. nicht auf eine durch ungenügende Behandlung erzeugte Chemoresistenz vorher empfindlicher Erreger zurückgeführt. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß gewissen Sulfonamiden (*Eleudron*, *Cibazol*, *Globucid*) eine spezif. gegen den Tuberkelbacillus gerichtete Wrkg. zukommt, die sich in noch stärkerem Maße bei einer Reihe von Thiosemicarbazonen von *Benzaldehyd* (I)-Derivv. vorfind. Die bisher wirksamsten Verb. dieser Klasse waren: *Be 1150 = O 278 = p-(N)-Pyrrol-1-thiosemicarbazon*, *Be 1163 = P 306 = p-Diäthylamino-1-thiosemicarbazon*, *Be 1164 = P 307 = p-Dimethylamino-1-thiosemicarbazon*, *Be 1166 = P 309 = o-Nitro-1-thiosemicarbazon*, *Sdt 1041 = P 698 = p-Acetylamino-1-thiosemicarbazon*, *Sdt 1075 = Q 242 = p-Methoxy-1-thiosemicarbazon*, *Be 1374 = R 874 = p-Äthylsulfon-1-thiosemicarbazon* u. *M 1862 = S 483 = p-Acetylaminobenzylthiosemicarbazid*. Die Wrkg. dieser Stoffe ist in vitro u. auch in vivo bei lokaler, oraler u. parenteraler Anwendung nachweisbar. Sie wird durch *p-Aminobenzoesäure* nicht becinflußt. In Mischung mit *Eleudron* 1 : 1 wird von diesen Stoffen bei vorsichtiger Dosierung (1—2 mal täglich 0,25 g) über lange Zeit ein Einfl. auf tuberkulöse Prozesse auch beim Menschen erwartet. Resistente Tuberkelbacillenstämmen scheinen vorzukommen. (Zbl. Gynäkol. 69. 833—38. 1947. Wuppertal.) 120.4619

N. R. Ssemuschkin, *Prontosil in alkalischer Lösung*. Eine 0,5%ig. Lsg. von chem. reinem NaOH in W. ist ein gutes Lösungsm. für *Prontosil* (I), mit dem sich Lsgg. mit einem Sulfonamidgeh. von 1% u. mehr herstellen lassen. — Intravenöse Injektionen einer Lsg. von 5,0 g I in 500 g 0,5%ig. NaOH werden von kranken Pferden gut vertragen, verursachen keine patholog. Veränderungen des Blutes u. zeigen keine klin. feststellbaren Nebenwrkkg., während die therapeut. Wrkg. bei der Heilung von *katarrhal. Pneumonie*, bes. in den ersten Tagen der Erkrankung, sehr gut ist. Die Körpertemp. der Tiere erniedrigt sich, u. die Krankheit verläuft in einer gutartigen Form, wobei die Dauer sich auf 13—15 Tage verkürzt. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 3. 29—30. März 1948.) 336.4619

G. Gaetgens, *Der bisherige Wert der Sulfonamidtherapie der Puerperalinfection*. Eingehende statist. Durcharbeitung eines großen geburtshilflichen Materials (67 620 Fälle) aus den Jahren 1926—1943 nach einheitlichen Gesichtspunkten. Die Fälle vor Einführung der *Sulfonamid*behandlung (1926—1936) werden den chemotherapeut. angegangenen Fällen gegenübergestellt. Bei den nicht der Chemotherapie unterworfenen Fällen ergaben sich eindeutige jahreszeitliche Schwankungen der Morbidität (Tief in den Sommermonaten) u. Änderungen, die durch äußere Einfl. zu erklären waren.

Chemotherapie in mittlerer Dosierung (4—6 g täglich durch 5—6 Tage) war ebenso wie in hoher Dosierung (8—12 g täglich bis zu Gesamtdosen von 120 g u. mehr) ohne statist. nachweisbaren Einfl. auf Häufigkeit, Verteilung des Schweregrades, Ursachenverteilung u. Mortalität. Auch prophylakt. Behandlung mit mittleren Gaben u. anschließende Intensivbehandlung im Erkrankungsfalle ließen keine Wrkg. erkennen. Vf. betrachtet das negative Ergebnis seiner Verss. nicht als eine Ablehnung der Chemotherapie der Puerperalinfektion überhaupt, sondern als eine Aufforderung zur Suche nach wirksameren u. weniger giftigen geeigneten Verb. u. Behandlungsmethoden. (Zbl. Gynäkol. 69. 838—82. 1947. Leipzig, Univ., Frauenklinik u. Gütersloh, Städt. Krankenhaus.) 120.4619

Hans-Joachim Schwengler, *Ein Beitrag zur Penicillinbehandlung bei Puerperalsepsis*. Kurzer klin. Bericht über einen Fall von Streptokokkensepsis, der durch eine Gesamtdosis von 5,8 Millionen Einheiten Penicillin (3 stündlich 40 000 Einheiten) in Kombination mit *Globucid-Tibatin*-Stoß geheilt wurde. Eine vorangegangene Sulfonamidbehandlung war erfolglos geblieben. Der günstige Ausgang wird auf den Erfolg der Kombination beider Behandlungsmethoden zurückgeführt. (Aerztl. Wschr. 1/2. 1113 bis 1114. 15/12. 1947. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus.) 120.4619

Heinrich Sprung, *Eine neue antibiotische Therapie des Icterus simplex und epidemics, der chronischen Enteritis und Obstipation*. Als *Bacillus herbicus* wird ein Bacillus nachstehender Eigg. vorläufig bezeichnet: Fakultativ anaerobe, bewegliche u. unbewegliche Stäbchen mit Köpfchensporen, häufig auch in Fadenform, auch in Kurz- oder Langschraubenform vorkommend, gramnegativ, gelegentlich gramlabil. Länge 5—8  $\mu$ , Breite 0,8—1  $\mu$ . Auf Agar bei  $p_{\text{H}}$  5,5 erhabene Kolonien von Stecknadelkopf- bis Pfefferkorngröße, glasig, weiß, auf alkal. Medium auch gelblich. Fructose, Maltose u. Dextrose werden vergoren, Lactose, Mannit u. Saccharose werden nicht angegriffen. Sehr hitze-resistent. Rasches Wachstum auf Grasinfus bei  $p_{\text{H}}$  5,5 bis zu 3,6 Millionen Keimen im cmm. Die Bacillensuspension erwies sich am Meerschweinchen bei parenteraler Gabe als apathogen. Sie besitzt antibiot. Eigg. gegenüber *Coli* u. wandelt die als *Paracoli* u. als *Bacterium coli imperfectum* bekannten Fäulniserreger in säurebildende Bacillen vom Typ des *Coli mutabile* um. Die Magensäure zerstört die Bacillen nicht. Die lebende Bacillensuspension wird in Form einer Kurbehandlung („SPRUNG-Therapie“) viermal 250 ccm nach den Mahlzeiten am Tage durch 6 Tage gegeben. Wiederholung nach 10 Tagen. Gute Erfolge bei den genannten Erkrankungen, die sich auch auf Folge- u. Begleitzustände erstreckten. Sie werden in erster Linie auf die angenommene Beseitigung der Infektion der oberen Darmabschnitte u. der Leber u. Pankreasausführungsgänge bezogen. (Med. Mschr. 1. 509—14. Dez. 1947. München-Schwabing, IRO-Hosp. für DP. Patients, Pathol. Inst.) 120.4619

N. N. Plotnikow, *Neue Methoden der Behandlung der Schistosomiasis mit Antimonpräparaten*. Literaturbericht über die Arbeiten amerikan. u. brit. Autoren der letzten Zeit betr. die Behandlung von Wurmerkrankeiten mit Antimonpräparaten. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 41—43. Juli/Aug. 1947. Inst. für Malaria, med. Parasitol. u. Helminthol. der Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) 396.4620

I. N. Doroschko, *Eine neue Methode der Dehelminthisierung von Geflügel mittels Tetrachlorkohlenstoff*. Durch Injektion von  $\text{CCl}_4$  in die Kropfhöhle können Hühner u. Gänse bequem u. ungefährlich dehelminthisiert werden, wobei die Dosen bei ersteren 2—4 ml, bei letzteren 4—6 ml betragen. — Die Dehelminthisierung erfolgt nach der neuen Meth. 6—8 mal schneller als per os u. vermeidet alle durch Eindringen des Präp. in die Atemwege entstehenden Komplikationen. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 4. 27—29. April 1948. Ukrain. Inst. für exp. Tiermed.) 336.4620

P. A. Welitschkin, W. P. Logginow und W. A. Antonow, *Versuch der Anwendung von Phenothiazin bei Strongyloidose und Parascaridose von Pferdeherden*. Gereinigtes Phenothiazin (I) ist ein hochwirksames, wenig tox. Präp. für die Therapie der Pferde-Strongyloidose. Eine zweimalige Dehelminthisation im Abstand von 1—2 Tagen heilte bei erwachsenen Tieren (Dosen von 25—30 g) Delafondiose u. Alfortiose in 100%, Trichonematodose in 40—70%, bei zweijährigen Fohlen (Dosis 20 g) in 90 bzw. 75%, bei einjährigen Fohlen (Dosis 15 g) in 90 bzw. 85% der behandelten Fälle. Bei Parascaridose hat I in größeren Dosen gleichfalls anhelminth. Eigg., jedoch in geringerem Maße. — In therapeut. Dosen angewandt, zeigt I keine schädlichen Nebenwrkkg. u. wird auch von trächtigen Stuten gut vertragen. Gaben von 100 g u. mehr rufen Hämolyse u. Gelbsucht hervor, weswegen unbedingt vermieden werden muß, daß die Tiere zufällig mehr als 1—2 Dosen fressen. Wegen der Unterschiedlichkeit in der Wrkg. verschied. I-Präpp. empfiehlt es sich, vor Behandlung einer ganzen Herde Vorverss. mit

geringwertigen Pferden zu machen. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 4. 5—9. April 1948. Labor. des ZUWKS.) 336.4620

M. D. Klessow und S. G. Popowa, *Phenothiazin — ein neues Anthelminthicum gegen Strongyloidose und Trichonematodose der Pferde*. Bei 487 mit Strongyloidose u. Trichonematodose befallenen Pferden zeigte Phenothiazin (I) eine anthelminth. Wrkg. auf Strongylyden u. Trichonematoden in 95 bzw. 100% der Fälle. Gaben von 0,06 bis 0,1 g I je kg Körpergewicht riefen in kürzester Zeit Erhöhung der Arbeitsfähigkeit, Freßlust u. bessere Futterausnutzung hervor, während eine tox. Wrkg. nicht festgestellt wurde. — Vf. empfehlen wegen der einfachen Darst., bequemen Anwendung u. starken Wirksamkeit des I seine techn. Herstellung. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 4. 9—11. April 1948. Ukrain. Inst. für exp. Tiermed.) 336.4620

N. R. Ssemuschkin, *Carbocholin bei sekretorischen und motorischen Störungen des Magen-Darm-Traktus bei Pferden*. Carbocholin (I) zeigt eine positive Wrkg. bei der Therapie von Darmkoprostase der Pferde. Trotz naher pharmakol. Verwandtschaft zu Pilocarpin, Arccolin u. Eserin unterscheidet sich I von ihnen durch Milde der Wirkung. Die besten Resultate geben subcutane Dosen von zweimal je 2—5 ml einer I-Lsg. 1:2000 im Abstand von 4—5 Stunden. Höhere Dosen u. geringere Verdünnungen rufen leicht starke Unruhe u. störende Nebenwrkkg. bei den behandelten Tieren hervor. — Durch langsame Anregung des parasympath. Nervensyst. u. Verstärkung des Tonus der glatten Darmmuskulatur begünstigt I die Abstoßung angesammelter Fäkalien. Da I Erhöhung der allg. Acidität des Mageninhalts bewirkt, empfiehlt sich seine Anwendung bei subacider Gastritis u. durch Hypoacidität hervorgerufenen sekretor. Störungen. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 2. 33—34. Febr. 1948.)

336.4620

Hans Werner Berendt, *Die Strophanthinbehandlung der Myocarditis diphtherica bei Erwachsenen*. Vf. spricht sich gegen die Anwendung von Digitalis u. für die Bevorzugung von Strophanthin (I) bei der Myocarditis diphtherica aus. Die Gründe dafür werden eingehend besprochen. I ist möglichst frühzeitig bei tox. Diphtherie anzuwenden, um dem Versagen des peripheren Kreislaufs vorzubeugen u. damit dem Auftreten einer Herzmuschädigung entgegenzuwirken. Dosis 1—2 mal täglich 0,25 mg. Die Behandlung wird unterbrochen, wenn der Kreislauf normalisiert ist. Die Indication zur Behandlung der Myocarditis ist gegeben, wenn klin. u. subjektive Erscheinungen mit entsprechenden elektrocardiograph. Veränderungen auftreten, nicht aber, wenn letztere allein vorhanden sind. Fälle, die nur leichte Schäden am Reizbildungs- u. Reizleitungssyst. aufweisen, reagieren bes. gut u. ohne wesentliche Nebenerscheinungen auf I (0,25 mg 1—2 mal täglich). Fälle mit schweren derartigen Störungen liegen prognost. erheblich ungünstiger. Um ungünstige Einw. zu vermeiden, muß hier streng individualisierend behandelt werden. Es sind kleinste Gaben I bei mehrfacher täglicher Wiederholung in Anpassung an das rasch wechselnde Befinden derartiger Kranker am Platze. Große Einzelgaben erklären manchen Mißerfolg in der Literatur. Bei 20 schweren Fällen des Vf. war die Mortalität 40%, während im Schrifttum ein erheblich höherer %-Satz angegeben wird. Rechtzeitige Serumbehandlung bleibt außerdem selbstverständliche Notwendigkeit. (Aerztl. Wschr. 1/2. 972—77. 15/10. 1947. Düsseldorf, Akademie, I. Med. Klinik.)

120.4623

W. K. Parakin, *Versuche der Therapie von Kälber- und Ferkelkrankheiten mit anti-reticulärem cytotoxischem Serum*. Injektionen von antireticulärem cytotox. Serum (I) in stimulierenden Dosen zeigen einen therapeut. Effekt von 89,2% bei Kälberbronchopneumonie, 72,4% bei Kälberparatyphus u. 86,3% bei enzoot. Bronchopneumonie der Ferkel. Die positive Wrkg. von I zeigt sich zwischen dem 1.—6. Krankheitstage als Abschwächung aller patholog. Erscheinungen u. schnelle Rückkehr des Normalzustandes. In vernachlässigten Fällen, bei schweren Zerstörungen wichtiger Organe, sowie in den ersten 10 Lebenstagen des Tieres zeigt I weder therapeut. noch prophylakt. Wirkung. I-Dosen von 0,01—0,07 g je 10 kg Körpergewicht rufen keine Komplikationen u. tox. Nebenerscheinungen hervor. — Vf. schlägt abschließend eine weitgehende Verwendung von I in der tierärztlichen Praxis vor. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 2. 16—19. Febr. 1948. Rostow, Tierärztl. Versuchsstation.) 336.4628

F. Panassenko, *Die Heilung von Endometritis durch Milchsäuremikroben*. Durch die Milchsäurebakterien *Str. lactis* u. *Bac. casei* können schwere chron. Fälle von Endometritis bei Kühen völlig geheilt werden. Die Bakterien werden in Form von saurer Milch in täglichen Dosen bis zu 400 ml in die Gebärmutter eingeführt, wobei Wirksamkeit u. Dauer der Behandlung von Säure u. Aktivität des *Str. lactis* abhängen. Bei reichlichem Ausfluß müssen vor Einführung der sauren Milch Gebärmutterspülungen



mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (1:10 000) vorgenommen werden. (Veterinaria [Tierheilkunde] 25. Nr. 3. 27—29. März 1948. Stawropol, Landwirtschaftl. Inst.) 336.4628

D. Je. Grusakow, *Entrahmte saure Milch bei der Heilung der Rinderendometritis*. Einführung von gesäuorter pasteurisierter entrahmter Milch in die Gebärmutter in Dosen von 1—1,5 Liter zeigt nach vorheriger Scheidenspülung mit 0,1%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. ausgezeichnete therapeut. Erfolge bei Rinderendometritis. (Veterinaria [Tierheilkunde] 25. Nr. 2. 46. Febr. 1948. „Komi“, Aserbeidshaner SSR.) 336.4628

Heinz Walther, *Anregung zur Behandlung der Alopecia areata*. Nach kurzer Besprechung der Klinik dieser Erkrankung u. der Theorien über ihre Genese sowie der bisher angewendeten Therapie (*Chrysarolin, Cignolin, Perubalsam, Chinin, Pilocarpin, Phenol, Formalin*, UV- oder Röntgentherapie) wird über erfolgreiche Vers. der Behandlung mit Bienengiftsalbe (*Forapin*, dreimal täglich eingegeben) in Kombination mit Quarzlampebestrahlungen u. bei Mißerfolg in Kombination mit Hormonpräp. (*Thyreoidca, Thymus, Hypophyse, Keimdrüsen*) berichtet. (Med. Mschr. 1. 532—33. Dez. 1947. Erlangen, Löwenichstr. 28.) 120.4628

R. Semler und H. Hirschmann, *Zwei Vergiftungsfälle von Orthotrikresylphosphat*. Kurzer klin. Bericht über 2 schwere Fälle von o-Trikresylphosphatvergiftung (durch gefundenen „Talg“ u. durch mit „Maschinenöl“ zubereitete Kartoffelpuffer). Trotz energ. Behandlung mit *Belabion, Strychnin*, Massage u. Faradisation war bei dem einen Fall nach 8 Monaten nur leichte Besserung der Beweglichkeit der Hände erreicht, während die vollkommene schlaffe Lähmung der Beine weiterbestand. Bei dem 2. Fall war nach 1½ Monate während der Behandlung noch keine Besserung feststellbar. Zur Verhütung ähnlicher Fälle wird gesetzlicher Vergällungszwang für Trikresylphosphat enthaltende techn. Öle u. Intensivierung der Suche nach ungiftigen Ersatzstoffen gefordert. (Aerztl. Wschr. 1/2. 981—82. 15/10. 1947. Berlin-Charlottenburg, Krankenhaus Westend.) 120.4650

K. Herbert Parnitzke, *Was ist über die Toxizität des „Weichgelits“ zu sagen?* Kurze Übersicht über die Möglichkeiten tox. Schädigung durch Gebrauch oder Mißbrauch von Igelit (*Polyvinylchlorid*), die auf das als Weichmacher zugesetzte o-Trikresylphosphat (I) zurückzuführen sind. Kurze Schilderung der Geschichte der I-Vergiftungen, Beschreibung ihrer Symptomatologie, Hinweis auf die besonderen Gefahrenquellen: I als Putzmittel für Igelitschuhe, Anwendung von Igelitschläuchen, Igelitstopfen oder Igelitfolien bei Verarbeitung von A., beim Verschluß von Trinkbranntweinflaschen oder zum Einhüllen von Lebensmitteln (bes. von Fetten), Gefahr der Resorption durch die Haut beim Tragen von Igelitschuhen, bes. ohne Einlegesohlen u. bei Verletzungen der Füße oder bei starker Schweißsekretion. Die Gefahr beim Arbeiten mit I selbst durch die immerhin mögliche Resorption durch die ungeschützte Haut ist ebenfalls zu beachten, wenn auch einschlägige Schäden noch nicht berichtet sind. Aufklärung u. Deklarationspflicht für I enthaltende Erzeugnisse sollen verhütend wirken. Ersatz durch ungiftige Weichmacher wird von der Industrie angestrebt. (Aerztl. Wschr. 1/2. 1102—06. 15/12. 1947. Halle, Univ., Nervenlinik.) 120.4650

Alexandre Aschkenasy, Guy-Jean Rolland und Claude Polonovski, *Hodenatrophie als Folge chronischer Sulfadiazinvergiftung bei eiweißarmer Diät. Vorbeugende Wirkung des Methionins*. (Vgl. C. 1948, II. 98.) Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über die vorbeugende Wrkg. des *Methionins* (I) bei Visceralschädigungen durch Sulfonamide konnten Vff. starke atroph. Schädigungen durch *Sulfadiazin* (II) an Rattenhoden feststellen, die bei gleichzeitigen I-Gaben u. caseinreicher Diät unterblieben. Frühere Unters. einer schädigenden Wrkg. von Sulfonamiden auf die Spermatogenese (vgl. JAUBERT, VIGONI, LEVADITI u. PALAZZOLLI) hatten sich auf das p-Aminophenylsulfonamid u. das Sulfapyridin beschränkt.

Versuche: 2 Rattengruppen: A) Diät mit 4% Casein + 0,4% II; B) gleiche Diät wie A mit Zusatz von 0,3% I. Dauer des Vers. 102 Tage. Weibliche Tiere o. B., männliche Tiere der Gruppe A Samenkanäle wie auch Hoden stark atrophisch. Histolog. Befund: starke Unterschiede an Hoden der beiden Gruppen: Gruppe A zeigte histolog. stark Schädigungen des Keimepithels der Samenkanäle, Spermatozoen, Spermatozoen u. Spermatozoiden, während Gruppe B lediglich an kleinen Partien der Samenstränge einige celluläre Veränderungen aufwies sowie eine Verminderung der Spermatozoidenzahl: Das relative Hodengewicht ist bei den B-Ratten wesentlich höher als bei den A-Ratten. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 1857—58. 31/5. 1948.) 401.4650

Ss. N. Bojew und A. Ss. Redko, *Die Toxizität des Anabasinulfats für Schafe*. Gaben von 0,06 g *Anabasinulfat* (I) (in 1%ig. wss. Lsg.) je kg Körpergewicht wirken auf Schafe bereits tödlich, bei geschwächten Tieren können schon Gaben von 0,027

bis 0,03 g je kg Körpergewicht schwere Schäden verursachen. — Wegen der hohen Toxizität empfehlen Vff., von der innerlichen Anwendung des I bei Schafen überhaupt abzusehen. (Veterinaria [Tierheilkunde] 25. Nr. 4. 36. April 1948. Tierärztl. Lehr- u. Forschungsinst. der Kasachstan. Filiale des WASHNIL.) 336.4650

Walter Meusel und Gerhard Orzechowski, *Über die Behandlung der Knollenblätter-schwammvergiftung mit Cholin*. Nach kurzer Diskussion der Klinik der Knollenblätter-pilzvergiftung u. einem Vers. der Deutung der Leberzellschädigung durch die Annahme, daß grenzflächenakt. Basen zu einer Umladung der Zellmembranen u. Anhäufung zell-fremder Anionen im Zellinnern führen, wird über gehäuftes Auftreten derartiger Ver-giftungen berichtet. Sie endeten wiederholt tödlich. Bei 2 Fällen wirkte sich die Be-handlung mit intravenösen Dauertropfinfusionen mit 1:1000—1:2000 *Cholin* sehr günstig auf den Verlauf aus. Die Zeichen der Leberschädigung schwanden rasch. (Acztl. Wschr. 1/2. 961—63. 15/10. 1947. Sielbeck, Holstein, Ortslazarett.)

120.4650

André Carraud, *Möglichkeiten und Grenzen der diagnostischen Röntgenuntersuchungen bei Silicose*. Eine Diagnose der *Silicose* bes. in Anfangsstadien ist schwer zu stellen, da im Röntgenbild auch bei guter Ausbildg. der morpholog. Gewebeveränderungen häufig Überschneidungen mit dem Krankheitsbild der Tbc vorliegen. Vf. berichtet über einige für die *Silicose* charakterist. Kriterien. An Hand einer Reihe von Röntgen-aufnahmen silicot. u. tuberkulöser Lungen glaubt Vf. gewisse morpholog. Unterschiede in der Knotenausbildg. u. -form, in der Ausbildg. des fibrösen Gewebes zu erkennen, ohne aber allgemeingültige Richtlinien für eine eindeutige Diagnose geben zu können. (Arch. Maladies profess. Méd. Travail Sécurité soc. 8. 514—26. 1947. P.-de-D., Sanatorium Clementel.)

203.4671

Günther Baerwolf, *Die lokale Sulfonamidtherapie bei Laparotomien in der Gynäkologie*. (54 gez. Bl.) 4<sup>o</sup>. (Maschinschr.) Kiel, Med. F., Diss. vom 27/3. 1947.

Joseph Rupp, *Über die pathologische Anatomie der Rhodanvergiftung und über die Möglichkeit der Entgiftung der Rhodanmedikation durch Rutin*. (40 gez. Bl.) 4<sup>o</sup>. (Maschinschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. vom 15/3. 1947.

Walter H. Seegers and Elwood A. Sharp, *Hemostatic agents: with particular reference to thrombin, fibrinogen and absorbable cellulose*. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. (144 S. m. Abb.) \$ 4,75.

Theodor Wagner-Jauregg, *Allgemeine Grundlagen der Chemotherapie von Infektionskrankheiten*. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; W. Saenger. 1948. (S. 397—460; XVII S.) gr. 8<sup>o</sup>. = Die Pharmazie. Erg.-Bd. 1, Bf. 6. DM 8,60.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

E. F. Heeger, K. H. Bauer und W. Poethke, *Salvia officinalis L., Gebräuchlicher Salbei; Salvia sclarea L., Muskatellersalbei; Botanik, Anbau, Inhaltsstoffe*. Vorabdruck aus dem im Verlag WERNER SAENGER, Berlin SW. 68, erscheinenden Handbuch des Heil-u. Gewürzpflanzenbaus (Pharmakoergasie), das von den 3 Vff. herausgegeben wird. (Pharmazie 2. 274—82. Juni 1947.)

149.4782

Burghard Hesse, *Über Salvia officinalis L.* Vf. kritisiert die verbreitete Anschauung, daß das äther. Salbeilöl der Träger der antihidrot. Wrkg. ist. Nach der Hautpulvermeth. enthält der Preßsaft frischer Salbeipflanzen 0,10% *Gerbstoff*, die Droge dagegen 8,10%. Der Geh. an *Chlorogensäure* betrug nach JURANY (Z. analyt. Chem. 94. [1933.] 225) ca. 1%. Die spezif. Prüfungen am Salbeigerbstoff auf Catechingerbstoffe, Gallussäure u. Ellagsäure waren negativ. Zur Bereitung einer Gerbstoffzubereitung ist die Abkochen dem Aufguß vorzuziehen. — Die Lsg. des Salbei-„Bitterstoffs“ läßt sich auf den Bitterwert 1:5000 anreichern, sie ist linksdrehend, die Rkk. auf Phenole u. Glykoside sind positiv. (Pharmazie 2. 282—83. Juni 1947. Wernigerode, Ysattfabrik.)

149.4782

Ulrich Bogs, *Der Linimentbegriff im Wandel der Deutschen Arzneibücher*. Während im D.A.-B. I u. II der Begriff Liniment nicht definiert wird, verstehen D.A.-B. III u. IV darunter seifen- u. fetthaltige Fl., D.A.-B. VI führt daneben die anders zusammengesetzten Linimentum contra Scabieum u. das dünnfl. Linimentum saponato-ammoniatum. Vf. schlägt eine schärfere Definierung des Begriffes Linimentum vor. (Pharmaz. Ztg. 84. 257—58. 1/6. 1948.)

306.4790

W. Hohlweg und H. Herken, *Über die Wirksamkeit neuer „Hormonpräparate“*. Vff. kritisieren scharf das Erscheinen nicht genügend fundierter Hormonpräparate. Abgesehen von der mangelhaften Deklaration, die bei dem Kundigen schon Verdacht auf mangelhafte Wrkg. weckt, ergab die experimentelle Prüfung einiger derartiger Präpp. deren vollständige Unwirksamkeit. So enthielten „*Bisexon masculin* u. *feminin*“ weder männliches noch weibliches Sexualhormon (Prüfung an kastrierten Mäusen) noch Hypophysenvorderlappenhormon (Prüfung an infantilen Mäusen). Das als Corpus

luteum-Präp. deklarierte Prod. der SÄCHS. SERUMWERKE „P-Hormon“ war nach Verss. an infantilen mit Follikelhormon vorbehandelten Kaninchenweibchen ebenfalls unwirksam. (Acrztl. Wschr. 1/2. 966—69. 15/10. 1947. Berlin, Univ., Charité, Frauenklinik u. Pharmakol. Inst.) 120.4808

W. Sandermann, *Die Sterine und ihre kosmetische und pharmazeutische Verwendung*. Kurze Erörterung von Vork., Bldg. u. Chemie der Sterine u. der von ihnen ableitbaren Wirkstoffe (D-Vitamine u. Hormone). Als sterinhaltiger Rohstoff spielt das Wollfett kosmet. u. pharmazeut. eine große Rolle. Die neuerdings techn. gewonnenen großen Mengen reiner Zoo- u. Phytosterine sind für kosmet. u. pharmazeut. Zwecke verwendbar, z. B. Hauteremes, Salben, Arzneimitteltzubereitungen, Vitamin- u. Hormonsynthesen. (Pharmazie 2. 248—53. Juni 1947. Hamburg-Reinbek, Reichsinst. für Forst- u. Holzwirtschaft, Chem. Abtlg.) 149.4808

A. A. Poljakow, *Neues in der tierärztlichen Desinfektion*. Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der russ. tierärztlichen Desinfektionsforschung seit 1883. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 2. 38—41. Febr. 1948.) 336.4832

Marcel Guillot, *Die Sterilisierung in der pharmazeutischen Industrie*. Allg. Überblick. Es werden besprochen: Grundsätzliches über Sterilisierung mittels chem. (antisept.) sowie physikal. Mittel (bes. Wärme), ferner spezielle Methoden (trockene Wärmesterilisierung, einfaches Kochen, Tyndallisieren, Filtrieren durch Kerzenfilter, UV-Strahlen), die Kontrolle des Sterilisierungserfolges, eine Kritik verschied. Hypothesen über den Mechanismus der Sterilisierung (besonderer Vgl. der Röntgenstrahlen mit der UV-Strahlenwrkg.) u. einige spezielle Probleme (Sterilisierung von asept. Verbänden, von chirurg. Catgut, von menschlichem Serum zu Injektionszwecken u. von apyrogenen Inhalationslsgg.) (Prod. Pharmaz. 3. 55—60. Febr. 113—18. März 1948. Paris, Faculté de Pharmacie.) 401.4836

K. Kuntze, *Nachweis von Methylalkohol, Brennspritus und Triorthokresylphosphat*. Prakt. Anweisungen. (Pharmaz. Ztg. 84. 258—59. 1/6. 1948. Mühlhausen/Thür., Lindenapothke.) 306.4880

C. Risch, *Über die Wertbestimmung der Tinctura Chinae mittelst Diaphanometrie*. Anwendung der C. 1948. II. 634 referierten Meth. auf Tinctura Chinae. (Pharmaz. Ztg. 84. 254—57. 1/6. 1948.) 306.4880

Detroit Rex Products Co., übert. von: Clarence F. Dinley, Detroit, Mich., V. St. A., *Extraktion von zerkleinertem pflanzlichem Gut*. In der eingehend beschriebenen Vorr. (Abb.) wird das Extraktionsgut in horizontalen Röhren einem Lösungsm. entgegengeführt u. in einem Arbeitsgang zu einem Röhrenverdampfer geführt, wo die aufgesaugten Lösungsm.-Reste verdampft werden. Das mit dem zu extrahierenden Stoff beladene Lösungsm. wird nach Entfernen etwaiger fester Bestandteile zu einer Destillationsvorr. geführt, von wo es in reinem Zustand der horizontalen Extraktionsröhre wieder zugeführt wird. (A. P. 2 447 845 vom 24/7. 1943, ausg. 24/8. 1948.) 823.4786

Ward Baking Co., übert. von: Walter R. Russ, Charles Hoffman, Thomas R. Schweitzer und Gaston Dalby, New York N. Y., V. St. A., *Heftpflaster*. Zur Vermeidung von Hautreizungen werden dem Heftpflaster u. anderen Arten von Haftverbänden 0,3—10% einer gesätt., ungesätt. oder halogenierten Fettsäure (oder eines Salzes davon) mit 3—11 C-Atomen zugesetzt. Bes. dazu geeignet sind  $C_8H_6COONa$  u. *Na-Hendecenoat*, weiterhin Pelargon-, Angelica-, Croton-u. Acrylsäure u. ihre Na-Salze. Eine erfindungsgemäße Mischung besteht z. B. aus 34 (Teilen) Kautschuk, 7 Dammarharz, 3,5 Kolophonium, 24,5 Lanolin 30 ZnO, außerdem 0,01—10% *Na-Propional* oder 0,01—5%  $\beta$ -Jodpropionsäure. (A. P. 2 427 022 vom 7/11. 1942, ausg. 9/9. 1947.) 805.4795

I. R. Geigy Akt.-Ges., übert. von: Henry Martin, Karl Gätzi und Alfred Margot, Basel, Schweiz, *Herstellung des Diisobutylcarbinoldiäthylaminoäthyläthers* u. anderer gemäß der Formel:  $Y_1 - CH - O - Z$  konstituierter Äther, worin  $Y_1$  u.  $Y_2$  cyclo-

$\downarrow$   
aliphat. oder aliphat. (auch ungesätt.) Radikale mit 6—13 C-Atomen u. Z ein zweifach substituieretes Aminoalkylradikal darstellen. Diese Körper sind *Antispasmodica* ohne die unerwünschte Nebenwrkg. des Atropins. Ihre Darstellungsweise ist verschieden. Man läßt entweder reaktionsfähige Ester  $\alpha$ -substituierter cycloaliphat. oder aliphat. Alkohole (I) einwirken oder Metallverb. von I, bes. Alkalisalze mit reaktionsfähigen bas. substituierten Alkylestern in Wechselwrkg. treten, oder man läßt  $\alpha$ -substituierte cycloaliphat. oder aliphat. Halogenalkyläther mit sek. oder tert. Aminen reagieren. Man fügt z. B. zu 4 (Teilen), in reinstem Bzl. suspendiertem, gepulvertem Natriumamid

tropfenweise 14,5 Diisobutylcarbinol. Das Ganze rührt man 1 Stde. bei 60°. Nach Zusatz von 13  $\beta$ -Chloräthyl- oder 18  $\beta$ -Bromäthyl-diäthylamin wird unter weiterem Rühren 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird W. zugefügt u. das Gemisch mehrmals mit 10%ig. HCl extrahiert. Die vereinten Extrakte werden mittels Pottasche alkal. gemacht, die dabei sich abscheidende Base mittels Ae. extrahiert, die äther. Lsg. mittels konz. Pottaschelsg. gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet u. vom Äther befreit. Kp.<sub>14</sub> des Rückstandes = 117—125°. In gleicher Weise werden erhalten: *n*-Propylcyclopentyl-, *n*-Propyl-(cyclohexylmethyl)-, Cyclohexyl-(cyclohexylmethyl)-, Cyclopentylcyclohexylcarbinoldiäthylaminoäthyl- u. Butylisobutylcarbinoldiäthylaminopropyläther mit Kpp.: <sup>12</sup>129—137°, <sup>12</sup>165—170°, <sup>11</sup>149—156°, <sup>9</sup>159—163°, <sup>12</sup>172 bis 178° u. <sup>14</sup>131—137°. (A. P. 2 443 796 vom 23/8. 1944, ausg. 22/6. 1948. Schwz. Prior. 11/8. 1943.) 819.4806

\* Merck & Co., Inc., Carbaminsäureester der allg. Zus.  $\text{R}_3\text{NCICH}_2\text{CHR}'\text{O}_2\text{CNR}''_2$ , worin R eine niedrigere Alkylgruppe, R' H oder eine niedrigere Alkylgruppe u. R'' eine Alkylgruppe mit mehr als 3 C-Atomen oder eine Arylgruppe bedeutet, erhält man durch Behandeln eines Chlorearbamats der allg. Zus.  $\text{ClCH}_2\text{CHR}'\text{O}_2\text{CNR}''_2$  mit einem niedrigen aliph. tert. Amin. Die Wkg. der neuen Verb. ähnelt der des Atropins u. Homatropins. (E. P. 596 223, ausg. 31/12. 1947.) 813.4806

\* Aktiebolaget Leo, übert. von: A. Deutsch und Y. Westberg, *p*-Substituierte (Phenylsulfonyl)-guanidine erhält man durch Umsetzen eines Benzolsulfonamids, das in der Sulfonamidgruppe unsubstituiert ist, aber eine *p*-Aminogruppe oder einen in eine solche Gruppe überführbaren Substituenten enthält, mit einer Verb. der Zus.  $\text{NHRC}(\text{:NH})\text{NHR}'$ , worin R u. R' H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, oder mit einem Salz einer solchen Verbindung. Es werden Ausbeuten bis 70% erhalten. So erhält man Sulfanilylguanidin, F. 189—190°, durch 2 Min. langes Erhitzen von Sulfanilamid mit Guanidincarboxylat bei 160°. (Schwed. P. 119 350, ausg. 29/7. 1947.) 813.4806

\* Aktiebolaget Pharmacia, übert. von: E. Åskelöf und E. A. Stenhagen, *Fettlösliche Sulfonamide* erhält man dadurch, daß man in die Amidgruppe einer Verb. der allg. Zus.  $\text{p-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ , worin X eine Aminogruppe oder eine andere leicht in eine Aminogruppe überführbare Gruppe bedeutet, eine Acylgruppe der Zus.  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{R}^1\text{R}^2$  einführt, wobei n 0—16 sein kann, u. R<sup>1</sup> u. R<sup>2</sup> beide Alkylreste oder das eine Alkyl u. das andere Aryl mit je 1—18 C-Atomen bedeuten, während die Gesamtzahl der C-Atome im Fettsäurerest 12—30 beträgt. Geeignete Fettsäurereste sind der Dodecyläthylacetyl-, Diheptylacetyl- u. 15-Methylheptadecanoylsäurerest. Zur Durchführung der Rk. behandelt man das Sulfonamid gegebenenfalls in Ggw. von Alkali mit dem entsprechenden Säurehalogenid oder Ester. — Acetylsulfanilamid kondensiert man in Pyridin bei 100° mit Dodecyläthylacetylchlorid u. hydrolysiert das erhaltene Prod. mit sd. NaOH. Man erhält N<sup>1</sup>-(Dodecyläthylacetyl)-sulfanilamid, Kristalle aus verd. A., F. 110—112°. — N<sup>1</sup>-(Diheptylacetyl)-sulfanilamid, F. 107—108°, wird in ähnlicher Weise erhalten. — Andere für die Rk. geeigneten Lösungsmittel sind Aceton, Bzl. u. Chinolin. (Schwed. P. 118 290, ausg. 11/3. 1947.) 813.4806

\* Herts Pharmaceuticals Ltd., übert. von: Eric Reid, Ivan A. Reynolds und Donald E. Seymour, *Succinimidobenzolsulfonamide*. Behandelt man *p*-Succinimidobenzolsulfonylechlorid (I) mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$  oder einer aminosubstituierten heterocycl. Verb. in Ggw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ , so erhält man *p*-Succinimidobenzolsulfonamide, die leicht zu den therapeut. wertvollen N<sup>4</sup>-( $\beta$ -Carboxypropionyl)-sulfanilamiden hydrolysiert werden können. — 2,75 g I in 30 ccm Aceton, 2 ccm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  u. 1 Mol  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,57 ccm, D. 0,88) schüttelt man 15 Min., filtriert, wäscht mit  $\text{H}_2\text{O}$  u. kryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  um. Man erhält *p*-Succinimidobenzolsulfonamid (II), F. 290—295°. In ähnlicher Weise erhält man: 2-(*p*-Succinimidobenzolsulfonamid)-pyridin, F. 290—292°; u. 2-(*p*-Succinimidobenzolsulfonamid)-thiazol (III), F. 269—270°. — Zur Hydrolyse erhitzt man 0,42 g II 1 Stde. unter Rückfluß mit 3,33 ccm 0,5N KOH. Nach dem Abkühlen u. Neutralisieren mit HCl scheiden sich 0,4 g N<sup>4</sup>-( $\beta$ -Carboxypropionyl)-sulfanilamid, F. 210—211°, ab. In ähnlicher Weise erhält man durch Hydrolysieren von III N<sup>4</sup>-( $\beta$ -Carboxypropionyl)-sulfathiazol, F. 183—185°. (E. P. 595 039, ausg. 25/11. 1947.) 813.4806

Zoltán Földi, Árpád Gerecs, István Demjén und Rezső König, Budapest, Ungarn, *Herstellung von Sulfonamidderivaten mit Antikokkenwirkung*. Bei der Herst. dieser Deriv., bes. von 2-Phenylsulfamido-4-oxythiazolen u. 2-Phenylsulfamido-4-oxothiazolen, in denen die Phenylgruppe in *p*-Stellung eine Amino-, Acylamino-, Alkylamino- oder Nitrogruppe enthält, geht man vom Thioharnstoff aus. Dieser wird mit einer aceton. Chlormethylätherlsg. bei Raumtemp. in Rk. gebracht, wobei das Hydrochlorid des Isothioharnstoffmethoxymethyläthers (I) mit F. 102° gebildet wird. Diese Isothioäther bilden das eigentliche Ausgangsmaterial für die Sulfonamidverbindungen. Man kühlt

zu diesem Zwecke 300 ccm absol. Methylalkohol auf  $-10^{\circ}$  herunter u. fügt 62,4 g I hinzu, unter Rühren löst sich das Hydrochlorid auf, nun gibt man bei  $-10^{\circ}$  eine Natrium-methylatlg. hinzu, die aus 8,5 g Na u. 300 ccm absol. Methylalkohol erhalten wurde. Nach Beendigung des Zusetzens werden 42 g fein gepulvertes *p*-Acetaminobenzolsulfchlorid portionsweise unter Rühren bei  $-10^{\circ}$  eingetragen. Das Rühren wird hierauf bei  $-10^{\circ}$  u. schließlich noch eine Stde. bei  $0^{\circ}$  fortgesetzt. Der *p*-Acetaminobenzolsulfisothiostoffmethoxyethyläther (II) scheidet sich als kristalline M. ab. Diese wird filtriert, zwecks Entfernung des NaCl mit W. gewaschen u. hierauf getrocknet. Man erhält 40 g mit F. ca.  $167^{\circ}$ . 37,6 g fein gepulvertes II werden 1 Min. in 222 ccm 99%ig. Methylalkohol u. 1,1 ccm absol. A., der 33% HCl-Gas enthält, gekocht, wobei II in Lsg. geht. Nach weiteren 2 Min. langem Kochen wird schließlich in Eiswasser abgekühlt. Man erhält 25—28 g *p*-Acetylamino-benzolsulfthioharnstoff (III) mit F.  $200,5^{\circ}$ . Jetzt werden 7,5 g Äthylchloracetat, 16,5 g III u. 18 ccm Pyridin zusammengemischt, wobei die Temp. auf ca.  $40^{\circ}$  heraufgeht. Es tritt Lsg. ein. Nach  $\frac{1}{4}$  std. Erhitzen auf dem Wasserbade wird das Gemisch in 150 ccm W. gelöst, wobei sich das *p*-Acetylamino-benzolsulfo-2-amino-4-oxythiazol als kryst. Pulver abscheidet, Zersetzungspunkt:  $258$  bis  $259^{\circ}$ . Ähnlich die Herst. von: *p*-Aminobenzolsulfo-2-amino-4-oxythiazol mit F.  $235$  bis  $237^{\circ}$ , dem 4-Oxyderiv. des *p*-Acetaminobenzolsulfo-2-amino-5-carbäthoxythiazols. (A. P. 2 444 926 vom 10/4. 1941, ausg. 13/7. 1948. Ung. Prior. 3/10. 1939.) 819.4806

Eli Lilly and Co., übert. von: Otto K. Behrens, Indianapolis, Ind., V. St. A., Kulturmedium für *Penicillium*vermehrung. Außer den üblichen Nährstoffen, wie z. B. Lactose, Dextrose, u. anorgan. Nährsalzen, wie z. B.  $ZnSO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  usw. wird der Gärfl. ein spezielles Stimulans in Form der *N*-Phenylacetyl- $\alpha$ -amino- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylsäure oder deren Alkalisalze oder Alkylester zugesetzt. Die optimale Menge beträgt 0,019%. Der neue Stoff wird aus  $\beta$ -Oxyvalin u. Phenylacetylchlorid in Ggw. von HCl zunächst als *N*-Phenylacetyl- $\beta$ -oxyvalin gewonnen. Diese Zwischenverb. wird dann mit Essigsäureanhydrid behandelt u. das Reaktionsprod. mit W. u. Aceton am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kryst. die neue Verb. aus u. kann aus Chlf. umkryst. werden. F.  $176$ — $177^{\circ}$ . Sie beschleunigt das Pilzwachstum bei submerser Gärführung. (A. P. 2 440 355 vom 24/8. 1945, ausg. 27/4. 1948.) 823.4806

Eli Lilly and Co., übert. von: Otto K. Behrens, Indianapolis, Ind., V. St. A., Wachstumsbeschleuniger für *Penicillium*kulturen. Zu den üblichen Kulturfl. für submerse *Penicillium*züchtung in Mengen von 0,01 bis höchstens 1% folgende Stoffe zugesetzt: *N*-Phenylacetylvalin, *l*-*N*-Phenylacetylvalin, *N*-Phenylacetylisoleucinmethylester, *N*-Phenylacetyl- $\alpha$ -amino-*n*-buttersäure, *N*-Phenylacetyl- $\beta$ - $\beta$ -diäthylalanin, *N*-Phenylacetylornithin oder *N*-Phenylacetylisoleucin. In Einzelbeispielen wird die Herst. dieser Verb. beschrieben. Sie bewirken bes. eine etwa 50%ig. Steigerung des *Penicillin*geh. in den Pilzen. Vgl. vorst. Referat. (A. P. 2 440 356 vom 24/8. 1945, ausg. 27/4. 1948.) 823.4806

Eli Lilly and Co., übert. von: Otto K. Behrens und Quentin F. Soper, Indianapolis, Ind., V. St. A., Steigerung des *Penicillingehaltes* bei *Penicillium*kulturen durch Zusatz folgender Verb. zu den üblichen Kulturfl.: *N*-Äthylphenylacetamid, *N*-Crotylphenylacetamid, *N*-(3,3-Dimethylallyl)-phenylacetamid, *N*-(2-Methylallyl)-phenylacetamid oder *N*-(3-Äthylallyl)-phenylacetamid. Die Herst. dieser Verb. wird beschrieben. Sie werden in Mengen unter 1% zugesetzt. Vgl. vorst. Referate. (A. P. 2 440 357 vom 24/8. 1945, ausg. 27/4. 1948.) 823.4806

Eli Lilly and Co., übert. von: Otto K. Behrens und Reuben G. Jones, Indianapolis, Ind., V. St. A., Steigerung des *Penicillingehaltes* bei *Penicillium*kulturen durch Zusatz folgender Verb. zu den üblichen Kulturfl.: *N*-(2-Aminoäthyl)-phenylacetamid (0,014%), *N*-(2-Oxyäthyl)-phenylacetamid, *N*-(2-Oxybutyl)-phenylacetamid, *N*-(2-Oxypropyl)-phenylacetamid, *N*-(2-Methoxyäthyl)-phenylacetamid oder *N*-(2-Phenylacetoxyläthyl)-phenylacetamid. Vgl. vorst. Referate. (A. P. 2 440 358 u. 2 440 359 vom 24/8. 1945 u. 2 440 360 u. 2 440 361 vom 12/8. 1945, alle ausg. 27/4. 1948.) 823.4806

United States of America, Civilian Production Administration, übert. von: Millslav Demerec, Cold Spring Harbor, N. Y., V. St. A., *Penicillingewinnung*. Eine 7 Tage alte Kultur von *Penicillium chrysogenum* in Kartoffel-Dextrose-Agar-Nährmedium wird mit Röntgenstrahlen von 75 000 R. E. in Mengen von 2—3000 Einheiten je Min. bestrahlt. Hierauf werden die Sporen gesammelt u. neu zum Keimen gebracht. Die Kulturen mit dem höchsten *Penicillingeh.* werden dann zur Züchtung im großen verwendet, die bei Temp. zwischen  $20$  u.  $25^{\circ}$  während 4—12 Tagen unter Rühren u. Belüften durchgeführt wird. Erhöhung der Ausbeute bis zu 370 O. E. gegenüber 100—170 in Vergleichsversuchen. (A. P. 2 445 748 vom 16/9. 1946, ausg. 27/7. 1948.) 823.4806

Winthrop-Stearns Inc., New York, übert. von: Chester J. Cavallito, Rensselaer, und Frederick K. Kirchner, Albany, N. Y., V. St. A., *Verfahren zum Reinigen von Penicillinpräparaten*. Eine wss. Penicillin (I)-Lsg. wird zunächst mit Phosphat auf ein  $p_H$  von 2,5—3,0 eingestellt u. vom Ungelösten abgetrennt. Die Lsg. wird dann nacheinander mit PAe. u. Ae. behandelt u. dadurch von Verunreinigungen befreit. Anschließend wird das I mit Chlf. aufgenommen u. diese Lsg. durch eine mit  $MgNH_4PO_4$  beschickte Kolonne geschickt. Alle färbenden Stoffe bleiben darin zurück, u. das I kann dann in üblicher Weise aus der Chlf.-Lsg. gewonnen werden. (A. P. 2 446 574 vom 15/1. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 823.4806

Wyeth Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: Harvey E. Alburn, West Chester, Pa., Jesse Charney, New York, N. Y., und Finn W. Bernhart, Solon, O., V. St. A., *Penicillinpräparate für perorale Therapie*. Um eine Zers. des peroral verabreichten Penicillins durch die Magen-HCl zu verhindern, werden Pufferstoffe aus einer starken Base u. einer organ. Säure zugesetzt, womit ein  $p_H$ -Wert von 3—7,5 erreicht wird. Als solche Stoffe sind genannt u. a. Tri-Na-Citrat,  $Al(OH)_3$  u. Di-Na-Phosphat in Mengen von 1 g je 1000—25 000 O. E. (A. P. 2 438 106 vom 9/6. 1944, ausg. 23/3. 1948.) 823.4806

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: Robert L. Peck, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Streptomycindoppelsalzen*. Das Hydrochlorid oder Acetat des Streptomycins (I) wird in wss.-alkohol. Lsg. mit  $CaCl_2$  oder  $CaBr_2$  zur Rk. gebracht u. das Lösungsm. verdampft. Einzelbeispiele für I-Hydrochlorid- $-CaCl_2$ , I-Hydrochlorid- $-CaBr_2$  u. I-Acetat- $-CaCl_2$ -Komplexverbindungen. Bei der Kombination des Helianthinsalzes des I muß zunächst das unlösl. Ca-Helianthat abfiltriert u. dann die Konz. vorgenommen werden. Zusatz von HCl erleichtert den Vorgang. (A. P. 2 446 102 vom 24/8. 1945, ausg. 27/7. 1948.) 829.4806

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Heinz L. Fraenkel-Conrat, Harry Hunefeld, James G. Lewis, Keene P. Dimick und Harold S. Olcott, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Gramacidinpräparaten*. Zur Verbesserung der therapeut. Eig. (hohe antibiot., niedrige hämolyt. u. tox. Wrkg.) wird das Gramacidin in A. gelöst, das  $p_H$  der Lsg. mit Alkali auf 6—12 eingestellt u. 40%ig. HCHO zugesetzt. Das Reaktionsprod. wird abgeschleudert, gewaschen u. getrocknet. (A. P. 2 438 209 vom 25/9. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 823.4806

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Monroe E. Wall, Ovcland, und Edward G. Kelley, Whitemarsh, Pa., V. St. A., *Reindarstellung von Carotin*. Das durch die Ausgangsstoffe verunreinigte, hauptsächlich noch Chlorophyll (I) u. Xanthophyll (II) enthaltende Carotin wird zunächst in PAe. gelöst u. diese Lsg. mit Kalkmilch,  $CaCO_3$ , MgO,  $MgCO_3$ , aktivierter Magnesia,  $Al_2O_3$  oder Bauxit behandelt. Auch sek. Ca- oder Mg-Phosphate eignen sich dazu. I u. II werden adsorbiert u. durch Filtration entfernt. (A. P. 2 446 116 vom 8/9. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 823.4809

Ezra Levin, Champaign, Ill., V. St. A., *Vitamineextraktion aus Sonnenblumensamen*. Die zerkleinerten Samen werden zunächst mit einem organ. Lösungsm. (Dichloräthylen) bei 75° entfettet u. dann im Hochvakuum vom Lösungsm. befreit. Darauf werden die entfetteten Samen mit W. unter 75°  $\frac{1}{2}$ —2 Stdn., gegebenenfalls wiederholt, behandelt u. die abzentrifugierte Fl. zur Ausflockung des Eiweißes auf 94° erhitzt. Nach Entfernen des Nd. wird die den Vitamin-B-Komplex enthaltende Fl. verdampft. (A. P. 2 448 185 vom 27/10. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 823.4809

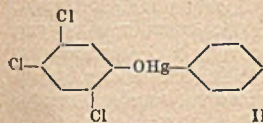
Nopco Chemical Co., Harrison, übert. von: Frank D. Pickel, Newark, und Harry H. Weinstock jr., Belleville, N. J., V. St. A., *Synthese von Pantothenensäure und ihren Salzen*. Man kondensiert ein Salz des  $\beta$ -Alanins mit mehrwertigen Metallen, bes. Ca- $\beta$ -Alaninat, zusammen mit  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethylbutyrolacton in Ggw. eines wasserfreien Alkohols mit 1—3 C-Atomen. Man fügt z. B. zu 29 (Teilen) Na- $\beta$ -Alaninat, die in 134 absol. A. suspendiert sind, 34 d.l- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton u. erhitzt 2 Stdn. am Rückfluß. Nachdem der A. im Vakuum abdest. worden ist, hinterbleibt ein trockenes, bröckeliges Pulver, das im wesentlichen aus Na-Pantothenat besteht. — 976 Ca- $\beta$ -Alaninat suspendiert man in einer Lsg. von 1185 l- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethylbutyrolacton in 4752 absol. Methanol. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt, worauf das Lösungsm. im Vakuum bei 45° abgetrieben wird. Man erhält ein glänzendes, bröckeliges Pulver. (A. P. 2 442 143 vom 6/6. 1941, ausg. 25/5. 1948.) 819.4809

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: Malcolm L. Brown, Clark Township, Union County, N. J., V. St. A., *Reine Darstellung von Vitamin B<sub>2</sub>*. Das in üblicher Weise gewonnene Rohvitamin wird nach Zusatz von  $Na_2CO_3$  in wss. Lsg. vom Nd. getrennt. Zum klaren Filtrat wird Borsäure zugesetzt, worauf sich nach 2 Tagen bei Raumtemp.

der Vitamin-Borat-Komplex abscheidet. Dem gewaschenen u. getrockneten Nd. wird ein Gemisch von Methanol u. alkohol. HCl zugesetzt u. das entstandene Methylborat abdestilliert. Das sich abscheidende Vitamin-B<sub>6</sub>-chlorhydrat wird aus A. durch Krystallisation rein gewonnen. (A. P. 2 442 677 vom 11/2. 1947, ausg. 1/6. 1948.) 823.4809

Joseph B. Niederl, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung nitrierter Östrone*. Nach einem Beispiel wird 1 g Reinöstron in 25 ccm kochendem Eisessig gelöst u. in die heiße Lsg. konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) getropft. Beim Abkühlen scheidet sich das Mononitroöstron (F. 258°) aus u. kann umkryst. werden. Ähnlich werden das Dinitroöstron u. das Mono- u. Dinitroöstradiol erhalten. Auch techn. Östron u. entsprechender Hormonextrakt können in die Nitroverb. übergeführt werden. (A. P. 2 438 819 vom 28/4. 1945, ausg. 30/3. 1948.) 823.4809

Gallowhur Chemical Corp., New York, übert. von: Carl N. Andersen, Pleasantville, N. Y., V. St. A., *Desinfektionsmittel* von geringer Giftigkeit, die trotzdem gegen viele Arten von Mikroorganismen wirksam sind, stellen Verb. von der allg. Formel (RH)<sub>x</sub>R' dar, in der R ein unmittelbar an Hg gebundenes arom. Radikal, R' ein O- u. halogenhaltiges arom. Radikal darstellt, das durch ein O-Atom an RHg gebunden ist, u. x eine kleine ganze Zahl. Sie werden durch Behandlung einer arom. Hg-Verb. mit einer halogenierten Mono- oder Polyphenolverb. hergestellt. Man kocht z. B. 29,4 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgOH (I) in 2 Liter W. so lange, bis eine vollständige Lsg. eingetreten ist, u. filtriert diese Lsg. in eine solche von 21,5 g 2,4,5-Cl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH in 50 ccm A., wobei ein Nd. von 2,4,5-Cl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OHgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II), F. 183° entsteht. Analog werden gewonnen: Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>OHgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 194°, 2,4,5-Br<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OHgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 136°, u. 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>HOH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (III), F. 185—186°. II u. III können auch durch Verwendung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgOOCCH<sub>3</sub> an Stelle von I dargestellt werden. Die Verb. sind zu etwa 5% in Kerosin, Dichlorbenzol, Lein-, Soja-, Türk. Rotöl u. anderen fetten Ölen oder KW-stoffen, auch halogenierten, lösl., zu 10% in Gemischen von 75% Butylacetat + 25% Milchsäure u. zu 15% in Cyclohexanol. Sie werden in Lsgg. 1:10 000 angewandt u. sind bes. wirksam gegen *B. typhosus*, *Staphylococcus aureus* u. *Eberthella typhi*. Infolge ihrer geringen Giftigkeit ist auch innere Anwendung möglich. (A. P. 2 429 086 vom 14/4. 1945, ausg. 14/10. 1947.) 805.4834



innere Anwendung möglich. (A. P. 2 429 086 vom 14/4. 1945, ausg. 14/10. 1947.) 805.4834

Modex Products Co., Inc., Elizabeth, übert. von: Arthur Minich, Westfield, N. J., V. St. A., *Desinfektionsmittel*. Die als Desinfektionsmittel bekannten *Cu-Naphthenseifen* werden dadurch verbessert, daß die Naphthensäure partiell durch andere organ. Säuren ersetzt wird. Dadurch verlieren die Prodd. ihren unangenehmen Geruch fast vollständig, außerdem die Neigung zum Zusammenballen. Es werden z. B. gemischte *Cu-Seifen von Naphthensäure mit Stearin-, Öl-, Cocosfett-, Benzoe-, Phthal-, Kongoharz- u. hydrierten Harzsäuren* hergestellt. Man verrührt z. B. 54 g NaOH, 100 g Naphthensäure mit der SZ. 215 u. 29 g Stearinsäure in 1200 ccm W. zu einer blauen Lsg. u. gibt 190 g kryst. CuSO<sub>4</sub> in 700 ccm W. dazu, worauf sich ein grüner Nd. bildet, der getrocknet u. pulverisiert wird. Das Endprod. enthält 29% Cu. (A. P. 2 432 611 vom 10/11. 1943, ausg. 8/7. 1947.) 805.4834

Burton T. Bush Inc., New York, übert. von: Max Luthy und William S. Gump, Montclair, N. Y., V. St. A., *Desinfektionsmittel*, die zu Seifen u. Zahnpasten zugesetzt werden können, stellen Lsgg. von *Bis-(3,5,6-trichlor-2-oxypheyl)-methan* (I) dar. I wird durch Rkk. zwischen 2,4,5-Trichlorphenol (II) u. formaldehydabspaltenden Stoffen (III) bei erhöhter Temp. in Ggw. geringer Mengen von hochkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oleum gewonnen. Die Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten können in weiten Grenzen variiert werden; fast quantitative Ausbeuten erhält man, wenn die Menge von III (z. B. Paraformaldehyd oder Trioxan) 25% mehr als 2 Mol III auf 1 Mol II beträgt. Wenn man das Gemisch von II + III auf 65° erhitzt, dann die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam zugibt u. die Temp. auf 120—130° erhöht, ist die Rk. in 30 Min. beendet. Man erwärmt z. B. ein Gemisch von 198 g II mit 18,8 g Paraformaldehyd auf 65°, tropft 65 g 20%ig. Oleum zu, läßt die Temp. innerhalb von 10—15 Min. auf 135° steigen u. gießt das Reaktionsgemisch dann in eine Lsg. von 100 g NaOH in 1 Liter Wasser. Dann wird durch Kochen das alkalinlösl. Nebenprod. ausgefällt u. abfiltriert u. schließlich bei n. Temp. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zuerst das Mono-Na-I u. aus dessen Lsg. das freie I ausgefällt, Kp. (aus Toluol) 161—163°. (A. P. 2 435 693 vom 14/6. 1945, ausg. 10/2. 1948.) 805.4834

Heinrich Kruse, Leitfaden für die Ausbildung in der Desinfektion und Schädlingsbekämpfung. 4. Ausg. Göttingen: Muster-Schmidt. 1948. (128 S. m. Fig.) 8°. DM 7,—.

—, Extra Pharmacopœia (Martindale). 22nd ed. Vol. I (1289 S.), Vol. II (1217 S.). London: Pharmaceutical Press. Per Vol. 27 s. 6 d.

## G. Analyse. Laboratorium.

André Chrétiën und Alfred Erb, *Laboratoriumsapparatur*. II. Mitt. *Drehofen*. Es wird ein auf 1100° thermoelektr. beheizbarer Drehofen für Laboratoriumsmarkk. mit festen u./oder gasförmigen Stoffen beschrieben. Der Ofen ruht auf einem Gestell u. wird durch einen im Gestell hängenden steuerbaren Elektromotor um seine Längsachse bewegt. Gleichzeitig ist er um seine Horizontalachse kippbar u. arretierbar (Neigungswinkel zwischen 0 u. 50°). Er kann während des Betriebes bei laufendem Motor beschickt werden. Flüchtige Reaktionsprodd. werden in einer senkrecht stehenden, mit Kühlvorr. ausgestatteten Kammer kondensiert. Gesamtgewicht des Ofens ca. 50 kg. — 3 Abbildungen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 66—68; Jan./Febr. 1948.) 401.5028

N. N. Prochorow, N. W. Schiganow und A. W. Mordwinzowa, *Ein mechanischer Tensometer zur Messung von Deformationen in Körpern bei Temperaturänderungen*. Eingangs wird darauf hingewiesen, daß alle bisherigen Tensometer nur sehr bedingt zu Messungen von Deformationen bei hohen Tempp. verwendet werden können; dann wird die Abb. der neuen Konstruktion eines Tensometers für hohe Tempp. gegeben, der im Schweißlabor. der Techn. BAUMANN-Hochschule unter der Leitung NIKOLAJEWS von Vff. ausgearbeitet u. hergestellt wurde; eine nähere Beschreibung der Arbeitsweise fehlt; alles Notwendige ist aus der Zeichnung zu ersehen. Die Messung bei hoher Temp. erlaubt die Verwendung einer nur geringen Anzahl von Hebeln. Die Prismen sind Hohlkörper, durch welche Leitungswasser zwecks Kühlung hindurchgeleitet wird, Asbestschirme schützen vor Strahlung u. Konvektion, die Prismenenden sind zur Verminderung der Abnutzung aus Sormait hergestellt. Es sind damit Deformationen bei etwa 1200° gemessen worden, die die Deformationen bei der Fließgrenze der Stähle übertreffen, z. B. Schweißen, Härten u. a. mit plast. Deformierung verbundene therm. Operationen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1148—49. Sept. 1947. Moskau, Techn. Baumann-Hochschule.) 261.5052

N. Ss. Scheinker, *Apparat zur beschleunigten Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in gefärbten Lösungen*. Die Idee der bereits früher vom Vf. (C. 1937. I. 3025. II. 3920) beschriebenen App. läuft darauf hinaus, daß Lösungsm. u. Lsg. durch 2 Enden eines U-Rohrs eingefüllt werden, so daß sie zusammenfließen, aber sich nicht vermischen, da beide Fl. an der Berührungsstelle durch eine Seitenöffnung abfließen u. ihre Grenzfläche dadurch scharf sichtbar bleibt. Auf diese Art ist ein scharfes Einstellen der Grenzfläche jederzeit fast ohne Zeitverlust möglich. Das Zusammenfließen der Fl. ohne vorherige Vermischung wird durch besondere Ventile geregelt. Sobald die Grenzfläche genügend scharf ist, was durch ein Schrohr u. einen beleuchteten Schirm leicht festzustellen ist, wird die seitliche Öffnung mittels Ventil geschlossen. Nach 1—3 Stdn. wird ein weiteres Vergleichsrohr mit verd. Lsg. (stärker verd. als die Prüflsg.) gefüllt u. mittels Schrohr die Fortbewegung der Diffusion bis zu der Stelle der größeren Verdünnung (im Vergleichsrohr) colorimet. eingestellt u. in cem gemessen. Die Berechnung des Diffusionskoeff. erfolgt nach der Formel von FÜRTH (Physik. Z.

27. [1925.] 719; Kolloidchem. Beih. 1929)  $D = \frac{x^2}{t} f(V)$  u. der Lösung der Differentialgleichung der Diffusion, welche  $f(V) = 1/y^2$  ergibt. Prüfung des App. mit 0,2%ig. Methylenblauslgg. gab in 2—25 Stdn.  $D \cdot 10^6 = 7,0—7,6$ , bei einer 5%ig.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. sind die Differenzen größer, da der Diffusionskoeff. bei verschied. Verdünnung bestimmt wurde u. bekanntlich vom Verdünnungsgrad abhängt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1145—47. Sept. 1947. Rostow, Pädagog. Inst., Labor. für physikal. Chem.) 261.5052

L. Rutter, *Eine modifizierte Technik der Filtrierpapierchromatographie*. Vf. beschreibt eine vereinfachte Meth. der Filtrierpapierchromatographie, die mit 2% Substanz noch gute Resultate liefert. In ein 11-cm-Rundfilter werden zur Mitte hin 2 parallele Schnitte im Abstand von 2 mm geführt, der entstehende Streifen wird abgebogen, auf 1,5 cm gekürzt u. in die zu untersuchende Lsg. eingehängt. Diese wird rasch aufgesogen u. breitet sich kreisförmig aus. In gleicher Weise wird die Entwicklungslsg. aufgesogen. Farbige Verbb. zeigen scharf getrennte, gefärbte Ringe. Bei farblosen Substanzen wird ein Testsektor herausgeschnitten, u. die Zonen können durch Farbrkk. oder durch vorsichtiges Veraschen sichtbar gemacht werden. Danach



werden die Banden auf dem Filter markiert, herausgeschnitten, u. durch Einhängen der Enden der gekrümmten Streifen in Elutionsfl. wird die Substanz in der Mitte konz. u. kann dort mit Filtrierpapier oder einer Capillarpipette abgezogen werden. (Nature [London] 161, 435—36. 20/3. 1948. London, Techn. Inst. Sir John Cass.) 356.5062

M. L. Weingerow, *Die optisch-akustische Analyse von Gasen und Dämpfen*. 1881 beobachteten BELL, TYNDALL u. RÖNTGEN, daß Gase u. Dämpfe zu Tönen beginnen, wenn man sie einem Strom infraroter Strahlen aussetzt, die mit Tonfrequenz unterbrochen werden. Das Tönen entsteht durch Druckpulsationen des Gases infolge unterbrochener Erwärmung. O, N u. H absorbieren die infraroten Strahlen nicht, können daher nicht auf diese Art beobachtet werden. Einige andere Gase wie Cl, Br zeigen denselben Effekt nur mit sichtbaren Strahlen. Vf. baut für die Gasanalyse einen App. auf, dessen wesentlicher Teil, ein Pt-Band 20·15 mm, 0,05 mm dick, die Ausstrahlung besorgt. Das Band ist von einem Metallgehäuse umgeben; ein Fluoritfenster, für infrarote Strahlen durchsichtig, ermöglicht das Austreten der Strahlen in die Analysenkammer, die vom Prüfgas durchströmt wird. Zur Verstärkung dient ein akust. ansprechendes Reservoir. Die Strahlenquelle wird vom Stadtnetz über einen Ferroresonanzstabilisator gespeist; ein Mikrophon, ein 2-Röhren-Verstärker, Gleichrichter, Zeigergalvanometer zeigen den akust. Strom an, der jedoch bei höherem Gasgeh. dem Gasgeh. (CO<sub>2</sub>) nicht proportional ist, falls nicht ein Sonderfilter vorgeschaltet wird, ein Röhrchen mit Fenstern u. reflektierenden Wänden. Auch bei sehr kurzen Gaskammern (3 mm) wird der akust. Strom bei höherem Gasgeh. dem CO<sub>2</sub>-Geh. proportional. Gasgemische werden durch vorgeschaltete Filter analysiert, die eine bestimmte Wellenlänge absorbieren. Es wird die Strahlung auch durch 2 parallele Röhren hindurchgeschickt, eine von reiner Luft, die andere von Prüfgas durchflossen, u. die Tonstärke beider Röhren wird verglichen oder reguliert; ein Diffusor (innen vergoldetes Rohr) sorgt für gleichstarke Einstrahlung. Der Röhrenverstärker ist nicht gut zu ersetzen, jedenfalls nicht durch einen Transformator, wohl aber ist ein mechan. Gleichrichter als Hauptteil eines opt.-akust. Gasanalysators von derselben Empfindlichkeit. Auch ein „Spektrophon“ mit VOLT-Bogen oder NERNST-Stift als Strahlenquelle, mit Monochromator, Strahlenunterbrecher usw. wurde aufgebaut. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 426—33. April 1947. Staatl. Opt. Inst.) 261.5086

T. A. Sikejew, *Über Handapparate zur Gasanalyse*. Vergleichende Beschreibung der Konstruktion, des Gebrauchs u. der Arbeitsergebnisse der bekannteren ausländ. u. inländ. App. zur Gasanalyse mit Handbedienung. Besprochen werden die Ausführungsformen von Orsat-FISCHER, Orsat-LUNGE, Orsat-GAN u. NORSE sowie die russ. App. von TSCHORNERA, NORSE u. der App. TI. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 122—25. Jan. 1947. Allruss. wärmetechn. Inst.) 240.5086

### a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

N. W. Malachow, *Über die Berechnung der Ergebnisse bei der quantitativen Analyse von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Zur Vermeidung der zeitraubenden Berechnungen bei der jodometr. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Best. empfiehlt Vf. die Verwendung einer 10ml-Bürette, die außer der ml-Skala eine zweite besitzt, die unter Zugrundelegung von 0,1nJ-Lsg. u. 10ml Analysenslg. gestattet, den As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. der Probe direkt abzulesen. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 4. 37. April 1948. Nord-Kaukas, Konserven-Trust.) 336.5147

M. Fedossow, *Mikrobestimmung des Arsens als Arsin*. Wenn die GUTZERTSche Arsenprobe zu quantitativen Zwecken dienen soll, muß dafür gesorgt werden, daß kein Arsin verloren geht. Es wird daher der Reaktionskolben mit einem dicht schließenden Glasaufsatz aus dickem Glase u. einem Glasröhrchen von 6 mm innerem Durchmesser versehen, auf welches 2 Scheibchen Reagenspapier (mit HgBr<sub>2</sub> getränkt) aufgesetzt u. mit einem elast. Hütchen abgedichtet werden. Soll H<sub>2</sub>S zurückgehalten werden, so muß noch ein Stückchen Glasrohr angesetzt werden, so daß die Gase erst durch 2 Plumbitpapiere, dann durch HgBr<sub>2</sub> passieren. Die zweite Scheibe jedes Paares dient zur Kontrolle. Eine Skala von GUTZEIT-Papieren ermöglicht eine quantitative Best. von 0,1—3,0 γ As, einen qualitativen Nachw. bis hinab zu 0,03 γ As. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 1138—39. Sept. 1947.) 261.5147

R. Ss. Axelrod und Ch. A. Radutzkaja, *Ein Schnellverfahren zur Bestimmung einer Aluminium-Mangan-Zink-Legierung*. Zur schnellen Unterscheidung von Al-Mn-Zn-Legierungen von anderen Al-Legierungen wird die Tüpfelrk. von FEIGL verwendet, die auf der Oxydation von Benzidin beruht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 1137. Sept. 1947. Werk für plastische Massen „Tschkalow“.) 310.5278

**Je. I. Woronzow**, *Untersuchung des gegenseitigen Einflusses der Komponenten der Zinnbronzen im Spektrum des kondensierten Funkens*. Es wurden spezielle Vergleichslegierungen in 3 Serien angefertigt, in jeder Serie blieb der Geh. von 2 Bestandteilen konstant, die Konz. des dritten jedoch wechselte; sein Einfl. auf die beiden anderen wurde untersucht. Die Zus. dieser 7 + 11 + 7 Legierungen mit wechselndem Sn-, Zn- oder Pb-Geh. wird mitgeteilt. Die graph. Darst. zeigte, daß Zn-Geh. die relative Intensität der Linien Sn-Cu u. Pb-Cu beeinflusste; Sn beeinflusste nur die Intensität der Linien Zn-Cu, jeno der Linien Pb-Cu kaum; Pb zeigte keinen Einfl. auf die beiden Paare Zn-Cu, Sn-Cu. Wägungen der Meßstäbe ergaben, daß die Stäbe mit wechselnden Sn- u. Zn-Mengen nach dem Vers. verschied. Gewichtsverluste zeigten, die Stäbe mit wechselnden Pb-Mengen jedoch prakt. gleiche absol. Verluste aufwiesen, was wohl so zu erklären ist, daß Pb nicht in die feste Lsg. der Legierung eintritt. — Die Form des Elektrodenendes hatte auch einen Einfl.: beim Abschleifen in Nadelform verminderte sich der Einfl. des „störenden“ Elementes bedeutend; Anschleifen einer Fläche hingegen zeigte starken Einfl., bei steigenden Sn-Mengen allerdings einen negativen auf das Paar Pb-Cu. — Die chem. Zus. der Elektroden zeigte starke Veränderungen in Abhängigkeit von der Schleiffläche. — Auch die absol. Intensität der Linien des Komponentenpaares wurde vom Sn bzw. Zn beeinflusst, desgleichen die Intensität der eigenen Linien (Sn, Zn). Auch die Intensität der Linien legierungsfremder Bestandteile (Al) wurde vom Zn-Geh. beeinflusst. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 438—41. April 1947. Fabrik OGPU.) 261.5281

**N. F. Sacharija** (unter Mitarbeit von T. I. Berlin), *Quantitative Spektralanalyse einiger Nichteisenlegierungen mittels eines Spektrographen mit Glasoptik*. Bei Best. von Al in Zinnbronze bis zu 0,1% waren Stromstärke 8,5 Amp, Vorerhitzung 2 Min., Beobachtung 30 Sekunden. Von den Al-Linien erscheint 3961,5 Å (I) bei Ggw. von ~0,001%, 3944,0 Å (II) oberhalb 0,1%. Bis 0,05% Al wurde I, von 0,05—0,1% Al wurde II mit der Ni-Linie 3973,5 Å verglichen. Die Spektralanalyse ist für Al wesentlich genauer als die chemische. Die Sn-Best. erstreckte sich über Gehh. von 1—6% (Stromstärke 8 Amp. Vorerhitzung 2 Min., Beobachtung 30 Sek.). Vgl. der Sn-Linie 4524,7 Å u. der Ni-Linie 4546,94 Å. Bei der Best. von Mg in Al-Legierungen wurde bei Stromstärke von 4,5 Amp nicht vorerhitzt. Bei 1,0—1,2% Mg wurde die Ni-Linie 4984,1 Å mit der Mg-Linie 5172,7 Å, bei 1% Mg mit der Mg-Linie 5167,3 Å verglichen. Bei der Best. von Mn in Al-Legierungen wurde bei Stromstärke von 6,5 Amp 30 Sek. vorerhitzt. Verglichen wurden die Mn-Linien 4783,43 u. 4823,52 sowie die Ni-Linien 4829,0, 4831,19 u. 4786,8. Angabe der Intensitäten bei den Mn-Gehalten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 226—27. Febr. 1947.) 240.5231

### b) Organische Verbindungen.

**A. D. Kirshenbaum, S. G. Hindin und A. V. Grosse**, *Elementare Isotopenanalyse: Bestimmung von Stickstoff*. GROSSE, HINDIN u. KIRSHENBAUM (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2119) bzw. GROSSE, KIRSHENBAUM u. HINDIN (Science [New York] 105. [1947.] 101) hatten eine Isotopenmeth. zur Best. von Sauerstoff bzw. Kohlenstoff in organ. Verbb. unter Benutzung von  $^{18}\text{O}$  bzw.  $^{13}\text{C}$  in Verb. mit einem Massenspektrographen beschrieben. Nach der gleichen Meth. bestimmten Vf. unter Benutzung von  $^{15}\text{N}$  den Stickstoff in *Pyridin* u. *Nitroäthan*, bei denen eine Best. nach KJELDAHL bekanntlich schwierig ist. Zur Best. wurde eine bekannte Menge a der Substanz gleichzeitig mit einer bekannten Menge b von reinem  $^{15}\text{NH}_3$  in einem Quarzrohr in Ggw. von Kupferoxyd, Kupfer u. Platindraht 45—60 Min. bei 750° verbrannt. Der Prozentgeh. an Stickstoff x wurde nach der Formel  $x = 100 \cdot b \cdot (m - n) / a$  berechnet, worin m u. n den anfänglichen u. am Ende auftretenden überschüssigen Prozentgeh. von  $^{15}\text{N}$  in Ammoniak u. Stickstoff bedeuten. Die mittlere Abweichung von den theoret. N-Werten betrug 0,4%. — Bei der H-Best. mittels  $^2\text{H}$  ergaben sich vorläufig noch Schwierigkeiten. (Nature [London] 160. 187. 9/8. 1947. Linwood, Pa., The Houdry Laborr.) 110.5352

**Martin Schenck**, *Bemerkungen zu der Mitteilung von Herbert E. Carter und S. R. Dickman: Anomale Aminostickstoffwerte*. Vf. bestätigt die von CARTER u. DICKMAN (C. 1944. I. 878) gefundene Tatsache, daß Verbb., die keinen Amino-N besitzen, nach VAN SLYKE solchen vortäuschen können. Die Werte liegen teilweise über dem N-Wert nach KJELDAHL, was bes. an Gallensäurederiv. mit nur einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei genügend langer Einw. der  $\text{HNO}_2$  (3—24 Stdn.) beobachtet wurde. Verbb., die N nur in Ketoximgruppen enthalten, wie *Isobiliansäuredioxim*, täuschen ebenfalls Amino-N vor (103% bei 6std. Versuchsdauer), wobei 80% auf die Ketoximgruppe in Stellung 7 u. 23% auf diejenige in Stellung 12 entfallen. Als Zwischenprodd. sind bei letzterer

Pernitrosoverbb. anzunehmen, während bei Stellung 7 eine Anlagerung der  $\text{HNO}_2$  an die Ketoximgruppe zu einem Nitrosohydroxylaminderiv. wahrscheinlicher ist. Letzteres setzt sich weiter zu einem Diazoniumnitrat um, aus dem  $\text{N}_2$  abgespalten wird. Im Zusatz erwähnt Vf., daß durch die inzwischen veröffentlichte Konstitutionsaufklärung des Penicillins der von CARTER u. DICKMAN gefundene anomale Amino-N-Wert zum Teil auf dem S-Geh. beruhen könnte. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282, 88—91. Juli 1947. Leipzig, Univ., Veterinärphysiol. Inst.) 380.5450

P. Heinrich und W. Schuler, *Stabilisierte Diazoniumsalze als Reagenzien zur Bestimmung von Dioxymethylbenzolderivaten*. II. Mitt. *Über eine colorimetrische Bestimmungsmethode des 1.2-Dioxybenzols, des Methylaminomethyl-(3.4-dioxyphenyl)-carbinols und der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -(3.4-dioxyphenyl)-propionsäure*. (I. vgl. C. 1948, II. 958.) Zur colorimetr. Best. von Adrenalin, Brenzcatechin u. Dioxypyphenylalanin eignet sich am besten  $\alpha$ - (oder  $\beta$ -)naphthalinsulfonsaures 4-Nitro-2-chlor-1-diazobenzol (I), das in W. prakt. farblos lösl. ist. Das genannte Reagens besitzt gegenüber dem FOLINSCHEN Reagens (vgl. J. biol. Chemistry 13. [1912.] 477) u. dem Reagens von WHITEHORN (C. 1935, II. 408) den Vorteil einer größeren Spezifität, wenn auch die Empfindlichkeit des WHITEHORNSCHEN Reagenses nur durch Extraktion des Azofarbstoffs u. Einengen der Farbstofflg. erreicht werden kann. So reagiert z. B. I nicht mit Glutathion, Ascorbinsäure u. Sympatol, auch nicht mit aliphat. u. aromat. Aminosäuren, Aldehyden u. Ketonen, Cystein u. Cystin, Imidazol- u. Indolderiv., wenn sie in Konz. unterhalb 100 mg/% vorliegen. Dagegen müssen Pyridin- u. Chinolinderiv. vor Ausführung der Rk. entfernt werden. Die Farbstoffldg. mit I im Verhältnis 1:100 bei einem  $\text{pH}$  von 2—3 ist bei 35° nach 1 Stde. beendet; die Messung mit Filtern von einem Durchlässigkeitsbereich von 400—430  $\mu$  wird je nach der Konz. zwischen 1 u. 5  $\gamma$ /ccm bei Schichtdicken von 30—10 mm ausgeführt. Für einige Geräte u. Filter hatte innerhalb des genannten Konzentrationsbereichs das BEERSCHE Gesetz Gültigkeit, doch wird von den Vf. die Anwendung von Eichkurven empfohlen. (Helv. chim. Acta 31. 320—30. 15/3. 1948. Fribourg, Univ., Physiol.-chem. Inst.) 179.5480

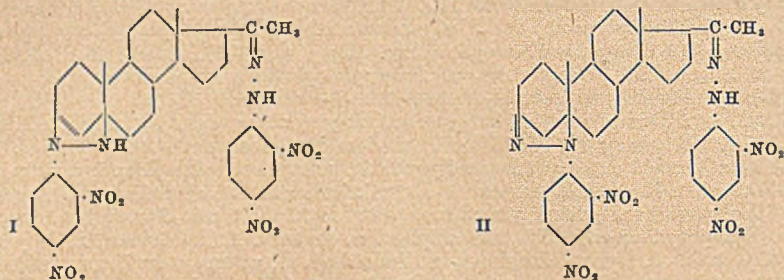
### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Günter Neumeyer, *Hämatoxylin — Ersatz durch Anthracenblau*. Wegen des Mangels an Hämatoxylinfarbstoffen wird für histolog. Kernfärbungen von den künstlichen Beizenfarbstoffen das Anthracenblau WR extra ((BASEF) empfohlen. Eine Mischung von 0,5 Anthracenblau u. 25,0 Al-Sulfat (ad 500,0 aq. dest.) wird 8 Min. gekocht, warm filtriert, mit 10 Tropfen Formalin versetzt. Die Originalmeth. nach BECKER ist nicht anwendbar, da Metachromasie des Plasmas stört u. eine Nachfärbung mit Eosin verhindert. Nach 10—30 Min. Anthracenblaufärbung der Kerne (ohne Vorbeizung) wird 30 Sek. bis 2 Min. in 2%ig. HCl-Alkohol differenziert, 15 Min. fließend gewässert u. 30 Sek. bis 2 Min. mit  $\frac{1}{2}$ %ig. Eosin nachgefärbt. Vorteile u. Nachteile des Verf. werden erörtert. (Zbl. allg. Pathol. anatom. 84. 109—10. 28/5. 1948. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenhaus.) 362.5662

C. Antoniani und L. Federico, *Über die Bestimmung von Vitamin B<sub>1</sub> in pflanzlichen Geweben nach der Thiochrommethode*. 25 g des frischen Pflanzengewebes werden im Mörser zunächst mit genügenden Mengen wasserfreien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zwecks Trocknung, darauf mit 20 g Quarzsand verrieben. Das Gemisch wird im Soxhlet mit Ae. extrahiert. Die äther. Lsg. wird bei gewöhnlicher Temp. verdampft u. der Rückstand mit 50 ccm 1%ig. HCl schnell aufgeköcht, sofort abgekühlt, nach dem Verdünnen mit 50 ccm W. zentrifugiert. 3 ccm Zentrifugat werden mit 2 ccm Methylalkohol, 1 ccm 30%ig. NaOH u. 1 ccm K-Ferricyanid (1%) versetzt (Blindvers. ohne Ferricyanid), 2 Min. lang geschüttelt, nach Zugabe von 18 ccm Butylalkohol abermals kräftig geschüttelt. Nach Trennung der beiden Schichten wird ein Teil der Butylalkoholschichten auf die Fluoreszenzstärke colorimetriert. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 51—54. 1948. Mailand, Staz. sper. del Freddo.) 182.5688

H. Wachsmuth, *Volumetrische Halbmikro- und Mikrobestimmung von Vitamin B<sub>1</sub>*. Vitamin B<sub>1</sub> kann quantitativ mit Hilfe einer alkohol. Ferricyanid (I)-Lsg. bestimmt werden. Der Überschuss des nicht verbrauchten I wird jodometr. oder mit Indigo-carmin titriert. Einen weiteren Weg bietet die Best. des gebildeten Ferrocyanids mit Hilfe von Cerisulfat. Alle 3 Methoden gestatten die Best. von 0,1—1 mg Vitamin B<sub>1</sub> (bei der Mikrobest. von 10—100  $\gamma$ ). Die Meth. beansprucht nur 5 Min., ist exakt u. kann auch bei Ggw. von Aldehyden, reduzierenden Zuckern u. anderen sonst störenden oxydierenden Substanzen ausgeführt werden. (Bull. Soc. chim. belges 56. 261—67. Mai/Aug. 1947.) 329.5688

Daniel Klein, Nathan Weiner und Samuel M. Gordon, *Identifizierung von kristallisiertem Progesteron mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin*. Progesteron bildet mit 2 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin in sd. A. quantitativ ein Isomeres des zu erwartenden Dihydrasons, nämlich eine als 3,5-[3'-(2''-4''-Dinitrophenyl)-pyrazolyl]-pregnen-3-on-20-[2'''-4'''-dinitrophenylhydrazon] (I) oder 3,5-[2'-(1'-2''-4''-Dinitrophenyl)-pyrazolyl]-pregnanon-20-[2'''-4'''-dinitrophenylhydrazon] (II) aufzufassende Verb.  $C_{33}H_{38}O_5N_8$ , orangeroter Nd. bzw. Krystalle aus Toluol + A., F. 282—283°. Sie wird erst bei 66std. Kochen mit 6n alkohol. dCl gespalten zu einer einem Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon entsprechenden Verb.  $C_{27}H_{34}O_5N_4$ , Zersetzungspunkt ca. 150°, die mit 2,4-Dinitro-



phenylhydrazin in A. das Ausgangsprod. zurückbildet. Mittels dieser Rk. läßt sich Progesteron gravimetr. in Ölen wie Sesamöl bestimmen. (Analytic. Chem. 20, 174—76. Febr. 1948. Richmond Hill, N. Y., Endo Products Inc.) 101.5688

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

G. Barac und J. Delvenne, *Neues Verfahren der Blutzuckerbestimmung*. 1 ml But wird mit Na-Wolframat (I) entweißt u. zentrifugiert; 1 ml des Überstehenden wird mit 2 ml einer frisch bereiteten Lsg. von 2,5 g Resorcin in 100 ml  $H_2SO_4$  (83%ig.) u. mit 4 ml W. versetzt. Die auftretende Rotfärbung gestattet, den Zuckergeh. photometr. (Filter S 50) zu bestimmen. Als Vergleichslsg., bzw. zur Anlegung einer Eichkurve dient eine Lsg. von Glucose in einem mit I bereiteten Eiweißfiltrat. Mängel des Verf.: die für Glucose unspezif. Rk., die geringe Haltbarkeit des Reagens u. die unvollständige Entweißung durch I, Vorteile: geringer Zeit- u. Materialaufwand. In 20—25 Min. läßt sich so eine Zuckerbest. mit einer für die ärztliche Praxis ausreichenden Genauigkeit, bes. für Werte oberhalb  $1,50/_{00}$  durchführen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29, 1094—97. Okt./Dez. 1947. Liège, Univ., Inst. de Chimique.) 343.5727

J. N. Hunt, *Methode zur Bestimmung der peptischen Verdauungskraft in Mageninhalt*. Gegenüber den neueren Methoden, welche das schwer greifbare Kohlenoxydhämoglobin als Substrat benutzen, verwendet Vf. menschliches Trockenplasma oder -serum, 5,6 g davon werden in 100 ml verd. HCl ( $pH$  2,1, ermittelt mit Glaselektrode bei 18—22°) gelöst, umgerührt u. dann durch Agar-Filtrierpapier oder Watte filtriert. Ferner werden benötigt: 0,350n Trichloressigsäure (ca. 6 g/100 ml); 0,250n NaOH; HCl-Lsg. ( $pH$  2,1), Phenolreagens nach FOLIN u. CIICALTEU u. Phenollsg. (5,0 mg/100 ml). Die zu untersuchende Magensaftprobe wird mit der gleichen Menge von verd. HCl von  $pH$  2,1 gemischt. Mehrere Teströhrchenpaare, von denen jeweils eines 5,0 ml Substrat u. das andere 10,0 ml Trichloressigsäure enthält, werden in ein Wasserbad von 35° gestellt. Nach 20 Min. wird 1,0 ml vorgewärmte Magensaftmischung den Substratröhrchen u. den Trichloressigsäureröhrchen zugesetzt. Das Vermischen wird durch Bewegen der Röhrchen außerhalb des Wasserbades bewirkt. So erfolgt die pept. Verdauung in den Substratröhrchen, während die Trichloressigsäureröhrchen zu Kontrollen dienen. Genau 15 Min. nach Zugabe des Magensaftes zu jedem Röhrchenpaar wird ihr Inhalt durch Hin- u. Hergießen gemischt. Nach dem Mischen verbleiben die Röhrchen für etwa 4 Min. im Wasserbad. Die Mischung wird durch 15 cm-Filter filtriert. 15—30 Min. nach Beginn des Filtrierens werden 2,0 ml des Filtrates in eine 50 ml-Flasche, welche 20 ml 0,25nNaOH enthält, übergeführt. Sogleich wird 1,0 ml Phenolreagens nach FOLIN u. CIICALTEU zugesetzt u. durch sofortiges Drehen gemischt. Die sich allmählich entwickelnde blaue Farbe wird nach 15—40 Min. in einem photoelektr. Colorimeter mit passendem Filter bestimmt. Der Farbunterschied zwischen Test- u. Kontrollröhrchen dient zur Ermittlung des Pepsingeh. mit Hilfe von Standardkurven oder einer Tabelle (vgl. Original). Zur Messung wird eine neue Pepsineinheit vorgeschlagen. Bei der Meth. muß beachtet werden, daß

Wechsel der Konz. u. des  $p_{H_2}$  des Substrates zu abweichenden Ergebnissen führt. Andere mögliche Einfl. u. Fehlerquellen werden diskutiert. Die Meth. gestattet auch die Verwendung von Citratplasma aus Rinderblut oder geschlagenem Rinderblut. Genauigkeit u. Reproduzierbarkeit sind sehr gut, der Vgl. mit einem Standardpepsin ist überflüssig. (Biochemic. J. 42, 104—09. 1948. London, Guy's Hosp., Med. School.)

329,5746

Heinz Griessmann und Werner Falck, *Über den Gehalt und die Bestimmung der Gallensäuren in Gallenflüssigkeiten des Menschen*. Die wechselnde Emulgierbarkeit operativ gewonnener Gallenfl. veranlaßte die Ausarbeitung zweier Verf. zur Best. von Gallensäuren. Die chromatograph. Adsorptionsanalyse in der Aluminiumsäule (mit 10% Isovaleriansäure in Methanol imprägniert) ergab völlige Adsorption der Gallensäuren in der Säule unter der Zone der Gallenfarbstoffe. Durch Eluieren mit 0,1nSoda gelang weitere Differenzierung des Chromatogramms, u. bei Verwendung entsprechend behandelter Standardrsgg. bekannten Geh. läßt sich ein grobes Maß für den Geh. an Gallensäuren finden. — In Anlehnung an die Meth. von GREGORY u. PASCOE wurde eine spektrometr. Best. mit dem Stufenphotometer nach PULFRICH (Filter S 61 u. S 59) entsprechend den Maxima der Gallensäuren bei 6000 Å ausgebildet. 1ccm Nativgalle in der entsprechenden Verdünnung wird mit 1 ccm 0,3%ig. trichdest. Furfurol u. 6 ccm 45%ig.  $H_2SO_4$  versetzt, durch 30 Min. im Wasserbad bei 65° gehalten (Blindvers. unter Weglassung des Furfurols) u. auf Grund einer Eichkurve der Wert ermittelt. Es wird an klin. Fällen dargelegt, daß eine Übereinstimmung zwischen dem Geh. an Gallensäuren, der Emulgierfähigkeit u. den Leberschäden besteht, u. auf die Bedeutung des Verf. zur Feststellung eines Leberschadens hingewiesen. (Klin. Wschr. 26, 52—55. 15/1. 1948. Kiel, Univ., Chirurg. Klinik u. Inst. für physiol. u. Physikochem.)

130,5750

Edward J. Conway, *Microdiffusion analysis and volumetric error*. London: Crosby Lockwood and Son. 1947. (XIX+357 S.) 21 s.

Solange Duplax, *Détermination microscopique des minéraux des sables*. Paris: Libr. polytechnique Ch. Béranger. 1948.

Gunther Lehmann, *Die Wasserstoffionenmessung*. 3. umgearb. Aufl. Leipzig: J. A. Barth. 1948. (VI+138 S. m. 62 Abb.) 8°. DM 13,50.

G. J. van Nieuwenburg, *Qualitative Chemische Analyse*. 2nd ed. Amsterdam: D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij N. V. 1947.

Axel R. Olson, Edwin F. Orlemann und Charles W. Koch, *Introductory quantitative analysis*. San Francisco: W. H. Freeman and Co. (300 S.) \$ 3,50.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

G. Bocher, *Betrachtungen über die Trocknung*. Die verschied. Verf. werden auf Grund des Trocknungsvermögens  $P/p$  — 1 verglichen, worin  $P$  der Sättigungsdampfdruck des  $W$ . bei der Trocknungstemp. u.  $p$  der tatsächlich vorliegende Wasserdampfdruck in der trocknenden Atmosphäre ist. Unter Berücksichtigung der prakt. Schwierigkeiten ergibt sich als allein brauchbares Verf. die gleichzeitige Erhöhung von  $P$  durch Steigerung auf die für das Trocknet zulässige Temp. u. die Verkleinerung von  $p$  durch Durchleiten der Luft durch geeignete kornbeständige Trockensubstanzen großer Oberflächenentwicklung. (Chim. et Ind. 58, 31—35. Juli 1947.)

129,5870

\* Sol. B. Wiczer, *Entfernung von Flüssigkeiten aus Gelen*. Die Gele werden in ein Gefäß gebracht, das oben durch eine poröse Platte abgeschlossen ist. Dann wird von unten eine Fl. eingepumpt, die eine größere  $D$ . als das Gel hat u. mit der vom Gel absorbierten Fl. nicht mischbar ist. Auf diese Weise wird das Gel gegen die obere poröse Platte gedrückt u. die absorbierte Fl. zum größten Teil ausgepreßt. (A. P. 2 430 796, ausg. 11/11. 1947.)

805,5829

Arthur I. Fausek und Irwing F. Fausek, Clayton, Mo., V. St. A., *Rektifizierkolonne für verflüssigte Gase*, bes. fl. Luft. In die Kolonne ist ein Gehäuse eingebaut, in dem sich das verflüssigte Gas sammelt u. die Fl. je nach Menge steigt oder fällt. Durch Einschalten eines photoelektr. wirkenden Kontrollapp. kann die Arbeit der Kolonne überwacht werden. Die Einzelvorr. sind eingehend beschrieben. — Abbildung. (A. PP. 2 446 534 u. 2 446 535 vom 15/9. 1943, ausg. 10/8. 1948.)

823,5849

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: William F. Barthel, College Park, Md., V. St. A., *Destillationsverfahren*, anwendbar für Lösungsmittel u. beim Eindampfen von Flüssigkeiten. Die zu destillierende Fl. wird am Kopf einer zwei-

teiligen Kolonne eingeführt, wobei sie als Film an die Wandungen des Destillationskörpers gesprüht wird. Die Verdampfung erfolgt augenblicklich, u. der schwerer flüchtige Anteil fließt in den unteren Teil der Kolonne, der von dem oberen durch ein Kugelventil getrennt ist. Etwa noch nicht verdampfte Anteile werden im unteren Teil nochmals erhitzt, u. die Destillationsdämpfe vereinigen sich zu gemeinsamem Destillat bzw. Kondensat. Die erforderliche Vorr. ist näher beschrieben. — Abbildung. (A. P. 2 438 988 vom 12/1. 1945, ausg. 6/4. 1948.) 823.5865

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Mott Souders jr., Piedmont, und Alexander J. Cherniavsky, San Francisco, Calif., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Destillation von Flüssigkeitgemischen*, bes. aus zwei Flüssigkeiten, wobei die eine Komponente durch Verdampfung entfernt wird u. die andere in fl. Form ohne Verdampfung abgetrennt wird. Das Verf. dient bes. zur Aufarbeitung des Umsetzungsgemisches bei der *Isomerisierung von Butan* mit einem geschmolzenen Katalysatorgemisch aus 76—97 (Mol.-%)  $\text{SbCl}_3$  u. 24—3  $\text{AlCl}_3$  bei Temp. bis 200°, bes. bei 60—120°, u. bei einem Druck von 125—500 lbs./sq. in. in Anwesenheit von 0,3—5,0%  $\text{HCl}$ . — Das Reaktionsgemisch besteht aus einem fl. Gemisch von KW-stoffen u. Katalysator. Die KW-stoffe werden in einer Fraktionierkolonne unter Bldg. von zwei fl. Phasen verschied. D. getrennt. Die schwere Bodenschicht wird abgezogen, während die leichteren Anteile in Dampfform im oberen Teil der Fraktionierkolonne entweichen. Die Zuführung der Fl., die Einhaltung einer bestimmten Höhe der Trennschicht beider Fl. u. die Wärmezufuhr zur Verdampfung des leichter sd. Anteils sind bes. geregelt. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 445 043 vom 25/1. 1946, ausg. 13/7. 1948.) 808.5865

Esther R. Elder, Pasadena, Calif., William R. Harriman, Hondo, Esther Anne Harrington, Pasadena, und Mary Ellen Peachmann, San Francisco, Calif., V. St. A., *Trocknungsverfahren*. Material, das schnell u. scharf getrocknet werden soll, u. starke Einw. von Wärme nicht verträgt, wie Nahrungsmittel, Papier, lichtempfindliche Schichten usw., wird mit verflüssigten, prakt. wasserfreien Gasen, z. B.  $\text{CO}_2$  u. Luft, in Berührung gebracht. Die Gase werden dann in der üblichen Weise wieder verdampft, getrocknet u. verflüssigt. Das Verf. wird in einem dazu konstruierten Spezialapp. ausgeführt. (A. P. 2 443 610 vom 20/12. 1944, ausg. 22/6. 1948.) 805.5871

Michael Reese Research Foundation, Corp. of Illinois, übert. von: Sidney O. Levinson und Franz Oppenheimer, Chicago, Ill., V. St. A., *Gefriertrocknung*. Hitzeempfindliches Material, das getrocknet werden soll, wird gefroren u. in einem geschlossenen App. einem Gasstrom ausgesetzt. Dieser wird durch Abkühlung getrocknet u. im Kreislauf wieder über das gefrorene Material geführt. (A. P. 2 435 503 vom 30/9. 1943, ausg. 3/2. 1948.) 805.5871

\* Baker & Co., Inc., *Katalysatoren*. Pt-Metall-Katalysatoren von außergewöhnlicher Wirksamkeit erhält man dadurch, daß man eine Trägersubstanz mit einer Lsg. überzieht, die das Metall in einem organ. Lösungsm. enthält. Das Lösungsm. soll einen n. Kp. von 250° oder mehr besitzen, z. B. Fischöl oder Kienöl. Die überzogene Trägermasse wird dann erhitzt, um das Lösungsm. zu entfernen u. das Metall niederzuschlagen. (E. P. 594 463, ausg. 12/11. 1947.) 813.5895

\* Ernst Bergmann, *Dehydratisieren anorganischer Basen und Salze*. Neutrale Salze oder Basen, die Kristall-W. oder hygroskop. W. enthalten, behandelt man mit Acetalen, Diäthern von Äthylenglykol u. Homologen, die über 100° sd. u. bei 100° fl. sind. Man kann so Alkalisulfate,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$  u.  $\text{CuCl}_2$  behandeln. Man verrührt 100 (Teile) pulverförmiges  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u. 500 Acetaldehyddibutylacetal, Kp. 187°, u. erhitzt zum Sieden. W. u. eine kleine Menge Acetal dest. ab. Das erhaltene Prod. liegt nach dem Filtrieren u. Abtreiben des Acetals mit heißer Luft in sehr feiner Form vor u. ist ein ausgezeichnete *Katalysator*. In ähnlicher Weise können auch mit einer gesätt.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. u. auch mit  $\text{KOH}$  Prodd. in feinst verteilter Form erhalten werden. (E. P. 595 128, ausg. 27/11. 1947.) 813.5895

Bücher-Winkelmann, Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 17. Aufl. Berlin: de Gruyter. 1948. (1038 S.) gr. 8°. DM 45.—

E. Brandenberger, Grundlagen der Werkstoffchemie. Ein Überblick über die Struktur und die Konstitution der Werkstoffe. Zürich: Rascher. 1947. (298 S.) 21 sfr.

Williams Haynes, American Chemical Industry. London: Macmillan & Co. V. II, III, IV.

O. A. Hougen, Drying of Gases. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. \$ 4,25.

W. R. May von Langenau, Taschenwörterbuch. (Technisches Handbuch.) Dtsch.-Engl. Unter besonderer Berücksichtigung der gebräuchlichsten neuzeitlichen Wörter einschl. Technik, Physik u. Chemie. Karlsruhe: Volk und Zeit. 1947. (477 S.) Kl.-8°. DM 8,50.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

A. Bidault, *Eine amerikanische handliche Schutzmaske gegen Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, die auch gegen Staub verwendbar ist*. Vf. schlägt vor, eine

bei der amerikan. Luftfahrt verwendete Gesichtsmaske mit Aktivkohlefilterung zum Schutz des französ. Arbeiters gegen Staubeinw. u. bei Arbeiten mit schädigenden Gasen einzusetzen. (Arch. Maladies profess. Méd. Travail Sécurité soc. 8. 527. 1947.) 203.5910

M. M. Danilow, *Anwendung von ultravioletten Strahlen zur Entkeimung der Luft von Bakterien und Schimmelsporen in Räumen der Nahrungsmittelindustrie*. Verss. zeigten, daß die Sporen von *B. subtilis* u. die Schimmelsporen gegenüber der Wrkg. von UV-Strahlen widerstandsfähiger sind als die vegetativen Formen. Die baktericide Dosis für die Sporen von *B. subtilis* u. *Penicillium*, *Mucor* u. *Aspergillus* schwankt in den Grenzen von 21—27 UV-Einheiten bei 7—9 Min. Bestrahlung, während die vegetativen Formen der Bakterien bei 5—7,5 UV-Einheiten in Dauer von 1—2 Min. getötet werden. Die Darmbakterien werden bei einer Bestahlungsdauer von 1 Min. 40 Sek. bis 2 Min. 20 Sek. bei einer Intensität von 5—7 UV-Einheiten vernichtet. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 9. 39—44. Sept. 1947. Leningrad, Kirow-Inst. des Leningrader Fleischkombinats zur Fortbildung von Tierärzten.) 199.5916

Carl Hellmut Fritzsche, *Kohlenstaubbekämpfung im Abbau*. Besprochen werden in England übliche Verff., bei denen der Kohlenstaub gebunden wird, bevor er Bestandteil der Wetter werden kann. Als Bindemittel dient reines oder mit Benetzungsmitteln versetztes W., z. B. mit 0,5—2% Seife oder 0,5% Öl. Die verbleibende Staubmenge sinkt im allgemeinen auf weniger als 100 mg/qm. Staublungerkrankungen in Form der Pneumoconiosis gingen nach Einführung dieser Verff. stark zurück. (Glückauf 81/84. 443—51. 3/7. 1948. Aachen.) 112.5920

Arnold Marsh, *Smoke: the problem of coal and the atmosphere*. London: Faber and Faber. 1947. (306 S. u. 21 Taf.) 21 s.

### III. Elektrotechnik.

Ampeco Metall, Inc., Milwaukee, übert. von: Francis E. Garriott, West Allis, Wis., V. St. A., *Hüllschicht für Lichtbogen-Schweißelektrode für Fe-, Cu- und Ni-Legierungen*. Als Hüllschicht (von etwa 0,015—0,025 in. Dicke) für Schweißelektroden aus Cu-Legierungen dient eine Zus. von 140—200 (Gew.-Teilen) Flußspat, 90—30 Kryolith, 5—25 Ferrochrom, 10—50 Marmor ( $\text{CaCO}_3$ ), 30—70 Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ), 10—40 Kiesel-erde, 0—5 Bentonit, 0—25 „Alpha Flock“ (Cellulose), 0—30 Na-Silicat (trocken, gepulvert) u. 100—150 Na-Silicat (feucht —42° Bè) u. W. zur Erzielung einer für das Aufbringen auf die Elektrode geeigneten Konsistenz. — Die Bestandteile sind so ausgewählt, daß der F. der Hüllschicht dem des Metallkernes möglichst angepaßt ist u. eine gut fließende Schlacke entsteht. An Stelle von Kryolith kann auch NaF treten. Das als Desoxydationsmittel wirkende Ferrochrom, kann durch andere Eisenlegierungen ersetzt werden wie Ferroniobium, Ferromangan, Ferrotitan, Ferromolybdän, Ferrosilicium, gepulvertes Fe u. dgl., ebenso die kraterbildende Cellulose ganz oder teilweise durch andere organ. oder C-haltige Stoffe, wie Holzmehl, Invertzucker, Dextrin, Kohle oder Petrolkoks. Als Bindemittel ist an Stelle von Na-Silicat auch K-Silicat geeignet. (A. P. 2 440 941 vom 19/8. 1946, ausg. 4/5. 1948.) 806.5969

Milton D. Rubin, Mattapan, Mass., V. St. A., *Photochemische Herstellung von elektrischen Widerständen*. Auf eine elektr. isolierende Unterlage wird eine dünne leitende Schicht u. darauf eine lichtempfindliche Schicht z. B. aus Bichromatgelatine aufgetragen. Auf diese kopiert man die Form, die die nicht leitenden Teile des Gegenstands haben sollen. Dann werden die bei der Belichtung unlös. gebliebenen Schichtteile ausgewaschen u. an diesen Stellen auf die freigelegte leitende Schicht Metall galvan. aufgetragen. Zum Schluß werden die stehengebliebenen Teile der lichtempfindlichen Schicht mitsamt der darunter liegenden leitenden Hilfsschicht weggeätzt, so daß auf der nichtleitenden Unterlage ein Muster beliebiger Art von leitenden Teilen stehen bleibt. Das Verf. eignet sich bes. zur Herst. von Widerständen von sehr komplizierter Form für Fernseh- u. Funkapparate. (A. P. 2 443 119 vom 5/4. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 805.5981

Eitel-McCullough, Inc., San Bruno, übert. von: Paul D. Williams, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Glühkathode für Elektronenröhren*. Zur Steigerung des Emissionsvermögens von Thoriumoxydkathoden bei relativ niedrigen Glühtemp. werden dem Thoriumoxyd ein Reduziermittel, wie fein verteilter reiner C, sowie hochschm. feine Metallpulver, wie W, Ta, Mo, Zr oder Ti beigemischt. Statt dessen kann auch ein hochschm. Metallcarbide, wie das von Ta, Mo, Zr oder Ti, in feiner Verteilung zugesetzt werden.

Das Gemisch wird in dünner Schicht (z. B. 0,003 in. stark) auf einen W-Kerndraht (z. B. 0,013 in. stark) durch Aufsprühen oder Kataphorese aufgebracht u. in O-freier Atmosphäre auf 1800—2800° erhitzt, so daß die Thoriumoxydteilchen zu einem festen Körper zusammenintern, in dem die C- u. Metallteilchen gleichmäßig verteilt sind. Das Reduktionsmittel kann statt dessen auch in dünner Schicht außen auf die Thoriumoxydschicht oder auf den Kerndraht aufgebracht werden. In letzterem Falle bilden sich Carbide des Kerndrahtmaterials, z. B. W-Carbid. Das Verf. eignet sich sowohl für direkt als auch für indirekt geheizte Glühkathoden. — Zeichnungen. (A. P. 2 438 732 vom 15/3. 1947, ausg. 30/3. 1948.) 806.5989

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Johannes Jacobus Asuerus Ploos van Amstel, Eindhoven, Holland, *Selen-Gleichrichter*. Um ein besseres Anhaften der leitenden Gegenelektrode auf der Se-Schichtelektrode zu erreichen, wird diese nach dem üblichen Formieren der kristallinen Se-Schicht auf ihrer Unterlage (z. B. Zn-plattiertes Al mit einer C-Schicht bedeckt) u. dem Bilden einer Sperrschicht darauf (z. B. durch Aufsprühen einer alkal. Fl., wie Chinolin) in einem Vakuum von weniger als 1 mm Hg auf eine Temp. zwischen 120 u. 180° etwa 1 Stde. erhitzt u. erst dann z. B. durch Aufsprühen mit der leitenden Gegenelektrode versehen. Bes. gute Resultate ergeben sich bei einem 1std. Erhitzen auf ~150° in einem Vakuum von weniger als 0,1 mm Hg. (A. P. 2 443 878 vom 21/9. 1945, ausg. 22/6. 1948, N. Prior. 22/2. 1943.) 806.5991

Fansteel Metallurgical Corp., North Chicago, übert. von: George F. Mueller, Highland Park, Ill., V. St. A., *Selen-Gleichrichter*. Eine künstliche Sperrschicht mit verbesserten Gleichrichtereigg. wird durch 5—15—20 Sek. langes Bedampfen der auf der Unterlage in üblicher Weise formierten grauen, kristallinen Se-Schicht mit auf seinen Kp. (~191°) erhitztem *Benzonitril* vor dem Aufsprühen der Gegenelektrode erzielt. Hierdurch kann für eine bestimmte Se-Gleichrichtertypen der Sperrstrom bei 20 V Gleichspannung auf  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ , das Gleichrichteverhältnis (Sperrstrom zu Durchlaßstrom) bei 1 u. 3 V auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  des üblichen herabgesetzt werden. Das Verf. eignet sich auch für die Herst. von Sperrschichtphotozellen. — Statt dessen kann auch eine ebenso lange Bedampfung mit auf seinen Kp. (~306°) erhitztem *Benzophenon* oder mit entsprechend (auf ~180°) erhitztem *Benzaldehyd* vorgenommen werden. (A. PP. 2 446 237, 2 446 238 u. 2 446 239 vom 11/11. 1944, ausg. 3/8. 1948.) 806.5991

Fansteel Metallurgical Corp., übert. von: Stanley S. Fry, North Chicago, Ill., V. St. A., *Selen-Gleichrichter*. Zur Verbesserung der Gleichrichtereigg. wird die auf der Unterlage in üblicher Weise formierte graue, kristalline Se-Schicht vor dem Aufsprühen der Gegenelektrode 5—15 Sek. mit auf seinen F. bzw. seine Zersetzungstemp. (~237°) erhitztem  $\alpha$ -*Benzildioxim* bedampft. Hierdurch kann bei einer bestimmten Gleichrichtertypen der Sperrstrom bei 23 V angelegter Gleichspannung auf  $\frac{1}{5}$  des üblichen herabgedrückt werden. Das Verf. eignet sich auch für Sperrschichtphotozellen. — Statt dessen kann auch eine ebensolange Bedampfung mit bis zur Dampfbdg. (auf ~200°) erhitztem  $\alpha$ -*Nitroso- $\beta$ -naphthol* vorgenommen werden. Das Gleichrichterverhältnis (Sperrstrom zu Durchlaßstrom) bei 1 u. 3 V kann hierdurch auf  $\frac{3}{4}$ — $\frac{1}{2}$  des üblichen herabgesetzt werden. (A. PP. 2 446 465 u. 2 446 466 vom 11/11. 1944, ausg. 3/8. 1948.) 806.5991

Fansteel Metallurgical Corp., übert. von: Stanley S. Fry, North Chicago, Ill., V. St. A., *Selen-Gleichrichter*. Eine erhöhte Sperrspannung (bis zu 30—35 V Wechselspannung) kann erreicht werden, wenn die auf die formierte u. mit einer Sperrschicht versehene graue, kristalline Se-Schicht aufgesprühte Gegenelektrode aus einer unter 180° schm. Legierung, z. B. aus Bi, Sn u. Pb oder Cd, mit Zusatz von 0,25—2(%) Mg hergestellt wird. Eine bes. geeignete Zus. besteht aus etwa 45—55(%) Bi, 20—30 Sn, 20—25 Cd u. bis zu 2 Mg. Zweckmäßig kann auf die Mg-haltige Schicht noch eine Mg-freie Schicht aufgesprüht werden. (A. P. 2 446 468 vom 14/6. 1945, ausg. 3/8. 1948.) 806.5991

Fansteel Metallurgical Corp., übert. von: Stanley S. Fry, North Chicago, Ill., V. St. A., *Selen-Trockengleichrichter*. Um die elektr. Leitfähigkeit der Se-Schicht in der Stromdurchlaßrichtung zu erhöhen u. damit das Gleichrichteverhältnis (Sperrstrom zu Durchlaßstrom) zu senken, werden dem Se in der Schmelze 0,05—0,5 ccm, bes. etwa 0,1 ccm *Methylenjodid* auf 100 g Se zugesetzt. (A. P. 2 446 467 vom 11/11. 1944, ausg. 3/8. 1948.) 806.5991

Sylvania Electric Products Inc., übert. von: Ezio Thomas Casellini, Salem, und Laurence Burns, Swamscott, Mass., V. St. A., *Kupferoxydul-Gleichrichter*. Um bei der Herst. der Cu<sub>2</sub>O-Schicht die störende Bldg. einer äußeren Schicht von CuO zu verhindern, wird der Cu-Rohling in einer Atmosphäre von CO<sub>2</sub> auf eine Temp. zwischen 800 u. 1050° erhitzt u. in der gleichen Atmosphäre langsam oder durch Abschrecken



wieder abgekühlt. Statt dessen kann auch eine  $N_2$ -Atmosphäre gegebenenfalls mit einem geringen  $O_2$ -Geh. (unter 1%), verwendet werden. (A. P. 2 441 119 vom 25/2. 1946, ausg. 4/5. 1948.) 806.5991

Franz Moeller, Abriß der allgemeinen elektrischen Meßtechnik. Wolfenbüttel, Hannover: Wolfenbütteler Verlagsanstalt. 1948. (64 S. m. Fig.) 8°. = Bücher der Technik. DM 4,50.

#### IV. Wasser. Abwasser.

W. N. Kononow, *Hygienische Beurteilung artesischer Bohrungen*. Es wurden die Wässer der artes. Bohrungen im Gebiet von Moskau untersucht. In Fällen, in denen der artes. Horizont vom Grundwasser nicht isoliert ist, ist der Anteil an mineral. Bestandteilen im W. bedeutend höher. Die Werte für Trockenrückstände in mg/Liter betragen 270—460 bzw. 630—850. Der Colititer bleibt im allg. unverändert. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 18—21. Okt. 1947. Moskau, Zentrales sanitär-hyg. Labor. des städt. Gesundheitsamtes.) 199.6012

P. D. Ksenofontowa, *Über den Geruch von Chlorphenol im Wasser der städtischen Wasserleitung von Tomsk und seine Beseitigung*. Der Chlorphenolgeruch des Leitungswassers wird verursacht durch das Einleiten von phenolhaltigen Kokoreciabwässern, die vorher nicht gereinigt worden sind, in den Fluß Tom. Es wird vorgeschlagen, zur Entfernung des Geruches das Leitungswasser einer  $NH_3$ -Behandlung zu unterziehen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 21—23. Okt. 1947. Tomsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Kommunalhyg.) 199.6012

L. B. Miller, *Eisenbakterien in Industriebetrieben*. Bakteriolog. Studie über Eisenbakterien. Es wird auf das verschied. Vork. dieser Bakterienart in Betriebswässern hingewiesen u. eine Definition des Begriffes „Eisenbakterien“ gegeben. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 5. 77—80. Mai 1948.) 104.6013

I. P. Owtschinkin, *Apparat für die Chlorung von Wasser aus Schachtbrunnen*. Es wird eine einfache Vorr. beschrieben, die es ermöglicht, das zum Verbrauch entnommene W. direkt bei der Wassorentnahme aus dem Brunnen zu chlorieren. Das W. wird in einem Behälter mit der zur Chlorung notwendigen Menge von Chlorkalklsg. versetzt. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 9. 45—47. Sept. 1947. Zentrales Labor. für Hyg. u. Epidemiol. der GWSU.) 199.6018

G. K. Ssergejew, *Die Wirksamkeit der Chlorung von Wasser in Brunnen*. Bei Zugaben von 2 mg Cl zu je 1 Liter W. wurde eine wirksame Desinfektion des W. für 2—3 Stdn. erreicht, bei 5 mg Cl/Liter erreichte die Desinfektionsdauer 8 Stdn., während bei 10 mg Cl die Desinfektionsdauer 20—24 Stdn. ausdauerte. Es wird vorgeschlagen, eine zweimalige Chlorung des Brunnens am Tage mit je 5 mg Cl je 1 Liter W. durchzuführen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 1. 48. 1947.) 199.6018

K. K. Bogoljubow, *Erneutes Auftreten von Darmbakterien in gechlortem Wasser*. Auf Grund einer Reihe von Verss. wird zur Vermeidung eines erneuten Auftretens von Darmbakterien eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet. Die Entkeimung von kaltem W. (4—6°) erfolgt durch allg. oder stufenweise Chlorung. Bei der Entkeimung von wärmerem W. ist eine  $NH_3$ -Behandlung erforderlich, wobei die  $NH_3$ -Menge mit steigender W.-Temp. ansteigen muß. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 33—36. Okt. 1947.) 199.6018

P. E. Wenger, D. Monnier und I. Hoffmann, *Halbquantitative Bestimmung des Sulfations ( $SO_4^{''}$ ) in natürlichen Wässern*. Das Auftreten der gelben Farbe von bas. Hg-Sulfat bei der Zugabe von schwach saurer Hg-Nitrat-Lsg. zu sehr verd. wss. Lsgg. von  $SO_4$ -Ionen wird benutzt, um ein halbquantitatives Verf. zur Best. von  $SO_4$  zu entwickeln, das gestattet, in 10 Tropfen einer Lsg. noch etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  g  $SO_4^{''}$  zu bestimmen. Das Verf. wird so durchgeführt, daß von einer Standardlsg. von  $Na_2SO_4$  in  $H_2O$  eine Verdünnungsreihe hergestellt wird. 10 Tropfen jeder Verdünnungsstufe werden mit je einem Tropfen Reagenslsg. auf einer Tüpfelplatte versetzt, u. die auftretende Färbung wird mit der Färbung in dem zu prüfenden W. verglichen. Das Verf. eignet sich bes. zur laufenden Kontrolle von Mineral- u. ähnlichen Wässern. (Helv. chim. Acta 31. 290—92. 2/2. 1948. Genf, Univ., Labor. für analyt. u. Mikrochem.) 296.6060

A. I. Kuper, *Bestimmung von Ferricyaniden im Wasser*. Die Best. von Ferricyaniden in W. bei Konz.  $> 10$  mg/l  $Fe(CN)_6^{'''}$  wird nach der jodometr. Meth. durchgeführt. In einen Kolben gibt man 0,5—1 g KJ (in wenig W. gelöst), 5 cem verd. HCl 1:5, 100 cem des zu untersuchenden W. u. 0,5 g  $ZnSO_4$ . Das ausgeschiedene J wird

nach 5 Min. mit 0,01nNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. in Ggw. von Stärke titriert. 1 ccm 0,01nNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,12 mg Fe(CN)<sub>6</sub>'''. Bei Konz. < 10 mg/l wurde für die Best. eine colorimetr. Meth. ausgearbeitet, die auf der Bldg. von TURNBULL-Blau beruht. Die Empfindlichkeit dieser Meth. beträgt 0,2 mg/l Fe(CN)<sub>6</sub>'''. Zu 100 ccm des zu untersuchenden W. werden 0,5 ccm obige HCl u. 0,5 ccm 10%ig. FeSO<sub>4</sub>-Lsg. zugegeben u. gut durchgeschüttelt. Nach spätestens 30 Min. wird die Farbintensität in einem Colorimeter bestimmt. Bei der Unters. von gefärbtem W. muß eine sogenannte Kompensationsskala verwendet werden. Für die qualitative Best. von Ferricyanid wurde eine Vergleichsskala zusammengestellt, die eine schnelle annähernde Best. von 0,1—40 mg/l Fe(CN)<sub>6</sub>'''' gestattet. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 9. 11—14. Sept. 1947. Zentralsanitäres wissenschaftl. Forschungsinst. Erisman.) 199.6060

Rudolf Kühles, Handbuch der Mineralwasser-Industrie. Hand- und Lehrbuch für die Praxis der gesamten Mineralwasser- und Limonaden-Industrie, Mineralbrunnen-, Mineralwasser- und Limonaden-Herstellungsbetriebe. Lübeck: Antäus-Verlag. (86 Abb. u. 24 Taf.) DM 28,—.

## V. Anorganische Industrie.

Davison Chemical Corp., Baltimore, Md., übert. von: Howard H. Reynolds, Belmont, Mass., V. St. A., *Herstellung von Hydrogelen anorganischer Oxyde*. Hydrogele können aus Gemischen von Hydrosolen mit Fällmitteln, z. B. aus Wasserglaslsg. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kontinuierlich gewonnen werden, wenn die Ausfällung in einem hohen engen zylind. Gefäß mit beweglichem Boden vorgenommen wird. Der letztere wird durch Federzug am Zylinder festgehalten u. die Kraft der Federn ist so bemessen, daß der Boden nach einiger Zeit durch das Gewicht des ausgefüllten Hydrogels etwas abgehoben wird. (2 Abb.) Das austretende Gel wird dann sofort durch eine Vorr. in Würfel geschnitten, die in ein Wasserbad zum Auswaschen fallen. (A. P. 2 436 403 vom 20/6. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 805.6107

\* Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, *Silicifreies Aluminium-Natrium-Doppelfluorid*. Man behandelt Na<sub>2</sub>SIF<sub>6</sub> mit Al(OH)<sub>3</sub> u. trennt das entstandene Gemisch von Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub>·3 NaF u. SiO<sub>2</sub> auf Grund der verschied. DD. der einzelnen Bestandteile. (E. P. 589 944, ausg. 3/7. 1947.) 813.6135

\* British Periclase Co. Ltd., übert. von: Harold B. A. Parr-Burman, Frank Elkington und John R. Havelock, *Ausflocken kolloidaler Magnesiumsuspensionen*. Die Ausflockung wird dadurch bewerkstelligt, daß man die Suspension mit einem Extrakt versetzt, der aus Kakaobohnenschalen erhalten werden kann. (E. P. 587 052, ausg. 11/4. 1947.) 813.6139

National Lead Co., New York, N. Y., übert. von: Walter F. Meister, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Fällen von Vanadiumoxydhydrat*. Die durch Rösten von V enthaltenen Erzen mit Alkalisalzen u. Auslaugen erhaltenen Alkalimetallvanadatlgg. werden in der Weise mit einer Mineralsäure, die eine höhere D. als die Vanadatlg. besitzen soll, versetzt, daß anfänglich keine Vermischung eintritt, sondern sich zwei Schichten bilden, an deren Trennfläche durch gegenseitiges Diffundieren die Ausfällung von Vanadiumoxydhydrat vor sich geht. Man erhitzt dann langsam u. rührt die Lsgg. um die Hydrolyse zu Ende zu führen. Die Säure wird in solcher Menge zugegeben, daß der p<sub>H</sub>-Wert der Lsg. 2,0—3,0 beträgt. — Zu 80 Liter einer 80° warmen Na-Vanadatlg. mit einer D.<sup>80</sup> = 1,20, erhalten durch Auslaugen eines mit Alkali gerösteten V enthaltenden titanhaltigen Magnetits mit einem V-Geh. von 17 g pro Liter u. einem p<sub>H</sub> von 9 in einem mit Rührwerk u. Heizschlangen ausgerüsteten Steingutgefäß, läßt man durch ein an den Wänden des Gefäßes bis auf den Boden führendes Rohr langsam ohne Rühren 62%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit D.<sup>80</sup> = 1,526 unter die Vanadatlg. fließen. Die Gesamtmenge der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die erforderlich ist, um die Vanadatlg. bis zu einem p<sub>H</sub>-Wert von 2,5 zu neutralisieren, wird vorher durch einen Vers. ermittelt. Durch Diffusion tritt an der Berührungsfäche der beiden Fl. sofort eine Ausfällung des Vanadiumoxydhydrats ein. Nach 15 Min. wird dann mit dem Rühren begonnen u. der Ansatz in 2 Stdn. auf 105° erhitzt. In dieser Zeit sind 99% des V in Form lockerer Flocken, die nicht an den Wänden, der Heizschlange u. dem Rührer festkleben, hydrolysiert. Der Nd. läßt sich leicht filtrieren u. waschen u. führt zu einem Prod. von hoher Reinheit. (A. P. 2 442 610 vom 5/3. 1946, ausg. 1/6. 1948.) 813.6141

Electro Metallurgical Co., übert. von: William I. Kroll, Albany, Oreg., und Frederick E. Bacon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Trennung von Niob- und Tantaloxiden*. Durch Behandlung von Materialien, die Niob- u. Tantaloxide enthalten, mit trockenem u. N-freiem Wasserstoff bei Temp. von 600—1200° wird selektiv nur Nioboxyd (I) reduziert. Durch selektive Halogenierung des red. I mit halogenieren-

den Mitteln, vorteilhaft mit gasförmigem Cl bei Temp. von ca. 400—600° erhält man dann ein flüchtiges Niobhalogenid, das abdest. u. kondensiert werden kann. (A. P. 2 443 254 vom 7/12. 1945, ausg. 15/6. 1948.) 813.6141

Karl Hassak und Ernst Beutel, Warenkunde. 7. Aufl. Neubearb. v. A. Kutzelnigg. T. 1. Anorganische Waren sowie Kohle und Erdöl. Berlin: de Gruyter. 1947. (116 S. m. 19 Fig) 8°. = Sammlung Götschen. Bd. 222. DM 1,62.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

J. A. Clarke, *Die Faktoren, die in glasartigen Emails Anlaß zu Blasenbildung geben können.* Zur Vermeidung einer Blasenstruktur sind alle Zusätze zu vermeiden, die sich beim Zustand des Sinterns oder Schmelzens zers. oder Gase abgeben. Gefährlich in diesem Sinne sind organ. Stoffe, ungeglühter Ton, Nitrite u. Borate. Die Art des W., mit dem das Email angerührt war, oder die Art der Vorbehandlung des Grundmetalles sind von geringer Bedeutung für die Blasenbildg., wenn das Email selbst nicht chem. auf das Metall einwirkt. (Sheet Metal Ind. 25, 1609—14. Aug. 1948. Stoccal Enamels Ltd.) 382.6174

W. Wittekindt, *Heutige Zementprobleme.* (Vgl. C. 1948. II. 243.) Verlangen nach einheitlicher Lieferung von Normensand, nach größerer Verwendung von granulierter Hochofenschlacke u. Traßzement. Verwendungsmöglichkeit von Anhydritbinder u. Braunkohlenfilterasche, von Zement u. Betonsorten für Haus- u. Montagebau. Probleme der losen Verladung. (Zement-Kalk-Gips 1. 1—2. Mai 1948. Wiesbaden-Amöneburg.) 193.6230

Karl Börner und Rudolf Kirste, *Betriebserfahrungen über das Zementbrennen auf dem Sinterrost in der Portlandzementfabrik „Stadt Oppeln“ während einer Betriebszeit von 1940—1944.* Vorwärtsbewegung des Rostes unter sehr schneller Sinterung des Gutes von oben nach unten. — 2 schemat. Darstellungen. (Zement-Kalk-Gips 1. 7—12. Mai 1948.) 193.6230

Fritz Keil, *Erhärtungsvorgänge bei Zementen und Hochofenschlacken.* Erläuterung der verschied. Theorien zur Erklärung der hydraul. Erhärtungsvorgänge. Vf. kommt auf Grund der Kolloidtheorie von MICHAELIS u. KÜHL zu dem Ergebnis, daß nur Silicatgitter mit kalkhaltigen Einlagerungen zur Bldg. von wasserhaltigen Ca-Silicaten u. -Aluminaten führen, die wie starre Gele durch Austrocknen erhärten u. durch W. weder aufgeweicht noch zerstört werden. Aufslg. des Gefüges nur durch stoffliche Umsetzung, z. B. Herauslg. von Kalk, Ersatz von Kalk durch Magnesia oder Bldg. von größeren Mengen Calciumaluminatsulfaten. — Tabellen u. Abb. (Zement-Kalk-Gips 1. 2—6. Mai 1948. Düsseldorf.) 193.6230

Bernhard Krieger, *Kalk für Kalksandsteine.* Es sind nur solche Kalke zu verwenden, die sich völlig ablöschten lassen u. kein Nachlöschchen in Härtekesseln unter Zerstörung der Kalksandsteinformlinge hervorrufen. Hinweis auf hierfür geeignete Kalksorten, wobei das Silo- u. das Trommellöschverf. eingehende Berücksichtigung finden. (Zement-Kalk-Gips 1. 16—17. Mai 1948.) 193.6236

Brandt, *Torf als Baustoff.* Hinweise zur techn. Torfveredelung unter Zusatz von natürlichen u. künstlichen Bindemitteln mit u. ohne Verformung unter Druck u. Hitze. Vielfältige Möglichkeiten zur Herst. von Torfplatten ohne mineral. Bindemittel mit jedem gewünschten Raumgewicht bis herauf zu 1—1,2 kg/cdm (= Ebenholz, Teakholz). (Neue Bauwelt 3. 403—04. 28/6. 1948. Hamburg.) 193.6236

Eagle-Picher Co., Cincinnati, O., übert. von: Forrest L. Turbett und Harry B. Stephenson jr., Joplin, Mo., V. St. A., *Rohmaterial für keramische strohfarbige Glasuren bis zum lichten Gelb* aus etwa 61,35—65,01 (Gew.-%) PbO, 26,41 bis 34,89 SiO<sub>2</sub> u. 0,10—12,24 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 17,4 (Gew.-%) Georgia-Kaolin (< 300 Maschen-Sieb), 59,80 Bleiglätte (Durchmesser 2,0 μ) u. 22,80 gemahlener Glassand (< 300 Maschen-Sieb) werden in einem Drehmischer 3 Stdn. gemischt u. dann bei 750° im Flammofen bei oxydierender Flamme 4 Stdn. erhitzt. Das heiße Material wird dann aus dem Ofen auf einen Stahlkarren befördert, auf dem die Luft freien Zutritt hat. Nach dem Abkühlen wird die M. in einem Brecher gebrochen u. weiter noch mit Walzen zerkleinert, so daß Korngrößen < 10 Maschen-Sieb vorliegen. Dieses Prod. weist eine Löslichkeit von nicht mehr als 3% in 4%ig. Essigsäure nach Kochen von 30 Min. auf. Es ist eine kryst. homogene Substanz, die zur Verwendung für gelbe Glasuren äußerst brauchbar ist. (A. P. 2 438 524 vom 16/5. 1944, ausg. 30/3. 1948.) 800.6175

Vitro Mfg. Co., übert. von: John Alfred Earl, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von keramischen Glasurfarben von elfenbeinfarbener bis zu gelber Schattierung aus*

Zirkoniumoxyd u. Vanadiumoxyd. 80—99 (Gewichtsteile) Zirkoniumoxyd u. 1 bis 20 Ammoniummetavanadat werden bei 2550° F (1399° C) gebrannt. Die Vanadiumverb. verbindet sich völlig u. innig mit dem Zirkoniumoxyd. Nach dem Abkühlen wird die entstandene Glasurfarbe fein vermahlen u. ausgelaugt, um die lösl. Salze zu entfernen. Nach dem Trocknen ist die M. als Glasurfarbe verwendbar. (A. P. 2 438 335 vom 23/8. 1944, ausg. 23/3. 1948.) 800.6175

Kerr Manufacturing Co., übert. von: Oswald T. Zimmermann, Durham, N. H., V. St. A., *Hydraulischer Zement*. Oxyde des Al, Ca u. Sr werden in solchen Verhältnissen gemischt, daß sich beim Brennen des Gemenges im wesentlichen CaO · SrO · 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet. Diese Verb. hat hydraul. Eigg. u. liefert einen Zement, der sich durch hohe Festigkeit, geringe Löslichkeit u. hohe Widerstandsfähigkeit gegen sulfathaltiges W. auszeichnet. (A. P. 2 445 052 vom 1/2. 1943, ausg. 13/7. 1948.) 834.6231

Monolith Portland Midwest Co., übert. von: Frank J. Anderson und Duncan R. Williams, Laramie, Wy., V. St. A., *Herstellung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Portlandzement aus Kaolin, Mergel und ähnlichen Produkten*. Kaolin mit etwa 45,8 (Teilen) SiO<sub>2</sub> u. 39,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Mergel mit etwa 12,5 SiO<sub>2</sub> u. 45 CaO werden für die Herst. einer Schlämme zerkleinert. Unter Zugabe einer Lsg. aus etwa 8,3 Na<sub>2</sub>O, 0,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 91 W. wird die M. in einer Schlammmühle zermahlen. Als Katalysator werden 1/2—3% Calciumfluorid dazugegeben. Die vermahlene Schlämme kommt zunächst in einen Trockendrehofen, wie er für die Zementherst. gebräuchlich ist, wo das W. weitestgehend verdampft wird. In verhältnismäßig trockenem Zustand wird die M. dann in einen Sinterdrehofen gebracht. Das so entstandene Sinterprod. ist überwiegend unlösl. Calciumsilicat u. lösl. Natriumaluminat mit einem mol. Verhältnis von CaO : SiO<sub>2</sub> zwischen 1,9 u. 2,0 u. einem solchen von Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 1,0 u. 1,3. Es wird genügend Natriumcarbonat hinzugefügt, damit ein mol. Verhältnis von Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 1,5 u. 1,9 erreicht wird. Die M. wird naß vermahlen u. darauf in Ggw. von 0,2—2 (Gew.-%) lösl. Zucker ausgelaugt, um eine Natriumaluminatlg. zu erhalten. Die Natriumaluminatlg. wird von dem unlösl. Restrückstand abgetrennt u. zwecks Ausfällung weiterer Silicate mit Kalk u. Ton behandelt. Die so gereinigte Natriumaluminatlg. wird zur Fällung von Aluminiumhydroxyd mit CO<sub>2</sub> behandelt. Die ausgelaugten u. ausgefällten Calciumsilicatrückstände sind zur Herst. von Zementen geeignet u. werden entsprechend weiter behandelt. Aus dem Aluminiumhydroxyd wird Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnen. (A. P. 2 438 488 vom 22/6. 1943, ausg. 30/3. 1948.) 800.6231

Truseon Laboratories, Inc., übert. von: Ralph E. Madison, Detroit, Mich., V. St. A., *Flüssige Harzverbindungen für die Behandlung von Betonmörtel zum Zurückhalten des Wassers im Mörtel* für die langsame u. verbesserte Abbindefähigkeit frisch verlegter Betonflächen. Beim Bau weiter Flächen von Betonstraßen in den heißen Sommermonaten wird durch Behandeln der Fläche mit einer Lsg. aus polymeren Kunstharzen in geeigneten KW-stoffen das schnelle Verdunsten des Anmachewassers vermieden. Die wichtigsten Gruppen in der Lsg. sind die Gruppe der Cumaronindenharze (F. 100 bis 120°), die Gruppe der Terpenharze (F. 100—120°) u. die Gruppe der methylierten indemethylierten Styrolharze (F. 100—120°). Diese Harze werden durch Aufspalten u. Repolymerisation auserlesener Petroleumdestillate hergestellt. Von diesen Harzen werden 28—46 (Teile) zusammen mit 7—11 Baumharz, Calcium- oder Zinkverb. desselben in 43—64 flüchtigem KW-stoff gelöst. Als geeignete KW-stoffe finden Petroleum, Steinkohlenteerdrivv. u. Toluol Verwendung. Die Calciumverb. des Baumharzes wird hergestellt durch Zugabe von etwa 5% Kalk zum Baumharz in geschmolzenem Zustande bei etwa 500° F (260° C). Man erhält ein Prod. mit einer SZ. 96. Die Zinkverb. wird erhalten durch Behandlung einer Lsg. von Baumharz in Ggw. von Zinkoxyd am Rückflußkühler, bis die Mischung in Rk. getreten ist. Die M. weist eine SZ. 15 auf. Frisch verlegte Betonflächen werden mit einem Überzug aus einer solchen KW-stoff-Lsg. versehen. Nach dem Verdunsten des Lösungsm. verhindert die gebildete Filmhaut auf dem Beton eine frühzeitige Verdunstung des zur Abbindung erforderlichen Anmachewassers. (A. P. 2 441 826 vom 8/11. 1946, ausg. 18/5. 1948.) 800.6233

Haveg Corp., übert. von: William H. Adams jr. und Hans H. Lebach, Newark, Del., V. St. A., *Verfahren zur Formung plastischer Silicatmasscn.* In 240 g einer Lsg. aus Natriumsilicat u. W. (18,0% Na<sub>2</sub>O, 36,0% SiO<sub>2</sub> u. 46,0% W.) werden 160 g feingemahlene Natriumsilicofluorid eingebracht u. die M. wird gut durchgemischt. Die Mörtelmasse bleibt für mehrere Tage bei gewöhnlichen Temp. weich u. formbar. Nach der Formung wird die Form mit dem Formling in einem Autoklaven bei einem Druck von etwa 100 lbs./sq.in. u. einer Temp. von 290° F (143° C) während einer Zeit von 12 Stdn. gehärtet. Es wird ein harter, mechan. fester Körper erhalten, auf den W., Säuren oder andere gewöhnliche Lösungsm. keine die Festigkeit vermindernde Wrkg.

ausüben. Zur Mischung von Alkalisilicat u. Alkalisilicofluorid können Füllstoffe zu gegeben werden. So sind außer Asbestfasern oder anderem ehem. widerstandsfähigen Fasermaterial Holzmehl, gemahlener Quarz, Schiefermehl, Diatomeenerde geeignete Füllstoffe. Diese Stoffe werden in solcher Mengo zugemischt, daß die Plastizität der Mischung zur Formung erhalten bleibt (25—75% der Gesamtmenge). Z. B. werden zu 135 lbs. einer Natriumsilicatlg. 40,5 lbs. feingepulvertes Natriumsilicofluorid u. 130 lbs. Asbestfasern zugegeben u. die M. in einem Teigmischer durch u. durch gemischt. Diese plast. Silicatmasse ist für Rohre u. Behälter geeignet u. kann bei gewöhnlicher Raumtemp. durch Walzen oder Stampfen in die entsprechenden Formen gebracht werden. Durch Zugabe solcher Füllstoffe werden die Elastizität u. der Stoßwiderstand der fertigen Körper vergrößert. Durch Erhöhung der Temp. von 150 auf 400° F (66 auf 204° C) u. durch Variieren des Druckes zwischen 0 u. 20 at bei der Härtung der Körper sind ebenfalls gute prakt. Erfolge gezeitigt worden. Will man die Körper vor Benutzung einer Imprägnierung unterziehen, so nimmt man eine Erhöhung der Porosität durch Auslaugen des Körpers mit W. vor, wodurch im Körper befindliche lösl. Salze herausgelöst werden. Die Poren füllt man dann mit Kunstharz-, Kolophoniumschmelzen oder -lsgg., Teeren, Asphalt, CaCl<sub>2</sub>, synthet. oder natürlichen Gummistoffen. (A. P. 2 447 725 vom 13/4. 1943, ausg. 24/8. 1948.) 800.6237

\* Stanley D. Libbey, übert. von: Hugh M. Spencer, *Aufgeblähte Baustoffmasse*. 170 (Gewichtsteile) einer Na-Silicat-Lsg. mit  $D_{20} = 1,45$  u. einem Verhältnis SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O von 3 : 2 werden mit 300 n. gemahlenem Kalkstein u. 5 gepulvertem NaCl während 5 Min. innig vermischt. Das Material wird in eine Füllform zwischen zwei heiße Platten gebracht u. dort der Erhitzung ausgesetzt, um eine Erhöhung der Viscosität der M. u. ein Aufblähen zu erreichen. Bes. Verwendung der M. für Wandplatten. (A. P. 2 430 483, ausg. 11/11. 1947.) 800.6237

United States Gypsum Co., übert. von: Kenneth S. Ruthmann und Joseph R. Parsons, Chicago, Ill., V. St. A., *Poröse Leichtkörper* aus 1. Gips u. einem Methylcellulose-schaumgel, oder 2. Cellulosefasern u. Schaumgel, oder 3. aus Gips, Fasern u. Schaumgel. Z. B. 1. werden 100 (Teile) einer 1%ig. Lsg. von Methylcellulose in W. mit 1 einer Farblsg. aus 0,1% Fluorescein u. 100 gebranntem Hemihydratgips innig vermischt u. die Schaummasse in entsprechende Formen gebracht. Nach dem Abbinden des Gipses wird bei 140° F (60° C) getrocknet. Die Farbe ist gleichmäßig durch den entstandenen porösen Körper verteilt. 2. 1000 (Teile) einer 0,75%ig. Lsg. von Methylcellulose in W. werden mit 30 Seifenrinde, 200 Cellulosefasern (trockenem gemahlenem Papier) u. 30 Borsäure zu einer Schaummischung vereinigt. Zunächst werden die Methylcellulose, Seifenrinde u. Borsäure in einem geeigneten Mischer zu Schaum verarbeitet. Die trockenen Fasern werden unter Weitervermischung im Schaum verteilt. Es wird ein Kunststeinkörper gebildet, der noch in feuchtem Zustande zu einer gewünschten Dichte komprimiert wird. Bei 250° F (121° C) wird der Körper dann getrocknet. 3. In ähnlicher Weise wird aus einer wenigstens 0,5%ig. Lsg. von Methylcellulose in W. u. einem Schaummittel ein Schaum gebildet, der bei etwa 136° F (58° C) Wärme zur Gelbidg. schreitet. In diesen Schaum werden entsprechende Mengen Fasermaterial u. Gips verteilt. Die schaumige M. wird geformt u. der Formling bei etwa 136° F getrocknet u. gehärtet. Jedoch muß bei der Auswahl der Trockentemp. darauf Rücksicht genommen werden, daß die Temp. nicht so hoch ist, daß dadurch das Abbinden des Gipses verhindert wird. (A. P. 2 432 971 vom 31/3. 1945, ausg. 16/12. 1947.) 800.6237

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingbekämpfung.

K. I. Sagwodkin und N. A. Barilko, *Untersuchung der Bedingungen zur Darstellung geschmolzener Phosphate*. Durch Erhitzen von Fluorapatit mit ca. 40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf 1800° mit anschließender Körnung wird prakt. keine Erhöhung des Geh. an citratlösl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erreicht. Wird zuvor CaO in doppeltem Überschuß der stöchiometr. Norm für 4CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugesetzt, dann ergibt sich sogar eine Verminderung des Geh. an citratlösl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Mit 25% SiO<sub>2</sub> auf 1800° erhitzter Apatit enthält nach 15 Min. ca. 32,8% des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in citratlösl. Form. Prakt. 100%ig. Übergang des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in citratlösl. Form wird erreicht, wenn Apatit mit 25% CaO u. 25% SiO<sub>2</sub> auf 1800° erhitzt u. gekörnt wird; dabei werden ca. 10% des F-Geh. abgetrieben. Analog verhalten sich Apatit mit 26,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Phosphorite. Für die Darst. von geschmolzenen Phosphaten mit Zusatz bas. Hochofenschlacken u. Kalk liegt die optimale Temp. bei 1550—1560°; der maximale Geh. an citratlösl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beträgt dann um 15%. Schmelzen von Phosphorit mit Zusatz von Serpentin u. MgO u. Körnung führt zu einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. von 19,7% (davon 97,2% citratlösl.); das Prod. ist (bis auf den F-Geh.) gleichwertig mit Thomasschlacke. Günstige Ergebnisse werden auch beim Schmelzen von Phosphorit mit Dolomit u. SiO<sub>2</sub> (oder Hochofen-

schlacke) bei ca. 1550° erzielt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 502—14. Juni 1947.) 185.6282

—, *Was leistet der Stickstoff im Gerstenbau?* Von 1921—41 wurden in 8 Anbauzonen des „Altreichs“ auf leichten Böden (7%), sandigen milden Lehmen (53%) u. schweren Lehmen (40%) Feldverss. mit steigenden N-Gaben (20, 30, 40, 50 u. 60 kg N/ha) zu Sommergerste (I) durchgeführt. Grunddüngung: durchschnittlich 42,5 kg  $P_2O_5$  u. 71 kg  $K_2O$ /ha. Die Vorfrucht bestand meistens aus Hackfrüchten. — 20—50 kg N/ha ergaben Mehrerträge. Die durchschnittliche Leistung je kg Rein-N war bei 20 kg N = 20,5 kg Körner, bei 60 kg N = 13 kg. Das Korn/Stroh-Verhältnis von 1 : 1,4 wurde auch bei verschied. N-Gaben nicht wesentlich verändert. 50 kg N/ha werden als wirtschaftlich angegeben. Böden mit neutraler bis alkal. Rk. liefern höhere Erträge. Die N-Leistung dagegen ist bei schwach saurer Rk. größer. Vorfrüchte u. Stallmist üben auf I keinen besonderen Einfl. aus. — Verss. mit Wintergerste (II) zeigen bei denselben gestaffelten N-Mengen ebenfalls Ertragszunahmen. Die Höchstleistung je kg Rein-N liegt im Gegensatz zu I nicht bei 20 kg N = 20,5 kg Körner, sondern bei 40 kg N u. fällt dann merklich ab. Die Wirtschaftsgrenze ist hier 60 kg N/ha. Neutrale bis alkal. Bodenrk. zeigt die beste N-Ausnutzung. Gut verrotteter u. kurzstrohiger Stallmist wirkt günstig auf den Ertrag. Mit Entfernung von der Stallmistdüngung erfolgt Ertragsverlust, der durch N-Düngung ausgeglichen werden kann. Von den Vorfrüchten zu II haben sich die Leguminosen am besten bewährt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 39. (84.) 227—45. 30/12. 1947. Ludwigshafen a. Rh., Landw. Abtlg. der Bad. Anilin- u. Sodafabrik [BASF].) 280.6298

S. Gericke, *Ertragsleistung von Wiesen und Weiden in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Wachstumsfaktoren*. II. Mitt. *Die Weiden*. (I. vgl. C. 1948. II. 887.) Bodenart, Höhenlage u. Alter der Weide sind bedeutende Faktoren, die die Ertragsfähigkeit der Weiden merklich beeinflussen. Bei den Gebirgsweiden über 500 m ist die Leistung um 7% geringer. Höhere mittlere Jahrestemp. bedingen längere Wachstumszeit u. damit höhere Weideerträge. Die mineral. Düngemittel führten zu guten Erfolgen. Der mittlere Leistungswert von 1 kg  $P_2O_5$  bzw. 1 kg  $K_2O$  beträgt 8,6 kg bzw. 8,0 kg Stärkewert. Im Gegensatz zu den Wiesen (vgl. I. Mitt., I. c.) ist der N-Bedarf bei den Weiden durch die jungen nachwachsenden Pflanzen bes. groß. 1 kg N ergibt einen Leistungswert von 15,0 kg Stärkewert, wobei entsprechend hohe  $P_2O_5$ - u.  $K_2O$ -Gaben Voraussetzung sind. Weidetechn. ist zu beachten, daß eine Unterteilung in Koppeln mit regelmäßigem Umtrieb u. angemessener Besatzstärke (Lebendgewicht der Tiere) weitere Maßnahmen sind, die die Ertragsleistungen der Weiden erhöhen. (Dtsh. Landwirtsch. 2. 19—21. Febr. 1948. Berlin-Dahlem.) 280.6300

Hellmuth Gäbler, *Fortschritte in der chemischen Schädlingsbekämpfung und Problemstellung für die Zukunft*. Übersichtsbericht. (Forsch. u. Fortschr. 24. 67—69. März 1948. Tharandt.) 246.6312

Randolph Riemschneider, *Über phosphorhaltige Insekticide*. Aus dem allg. als Hexaäthyltetraphosphat (I) bezeichneten Schädlingsbekämpfungsmittel *Bladan* konnten nach einer Vorbehandlung mit W. bzw. 1%ig. Bicarbonatlg. bis zu 30% *Tetraäthylpyrophosphat* (II) herausdest. werden (bei 0,3—0,8 mm). Im Vorlauf wurde *Triäthylphosphat* (III) nachgewiesen, das ebenso wie II nach P-Geh., Kp. u. auf Grund eines Vgl. der biolog. Wirksamkeit mit auf anderem Wege synthetisierten II u. III identifiziert wurde. II erwies sich gegen *Drosophila melanogaster* L. im Petrischalenfilmtest als mehr als fünfmal wirksamer als I, dessen Existenz bisher noch nicht sicher bewiesen ist. Tetrapropylpyrophosphat ist fast so wirksam wie II, während III eine geringere Wirksamkeit besitzt. Im Bladanherstellungsprozeß entsteht wahrscheinlich ein Estergemisch der ungefähren Summenformel  $(C_2H_5O)_6P_4O_7$ , in welchem I nur zum Teil, wenn überhaupt, vorhanden ist. Mit der Anwesenheit von Estern anderer höherer Phosphorsäuren u. Estern höherer Metaphosphorsäuren ist zu rechnen. Da II sehr wirksam ist, dürfte es zweckmäßig sein, nicht auf ein Prod. der Formel  $(C_2H_5O)_6P_4O_7$ , sondern auf  $(C_2H_5O)_4P_2O_5$  hinzuarbeiten. Wie die Unters. mehrerer Bladanpräpp. ergab, scheint eine Beziehung zwischen herausdest. II u. Wirksamkeit der Bladanpräpp. zu bestehen. Zum Vgl. werden die wirksamen Grenzkonz. (Petrischalenfilmtest) des *E 605*-Wirkstoffes (*p*-Nitrophenyl-diäthylmonothiophosphat) (IV) u. einiger bisher an *Drosophila melanogaster* noch nicht getesteter Halogen-KW-stoffe bekanntgegeben ( $\gamma$ -HCH-, IV > p.p'-DFDT-, M 410, M 414- > p.p'-DDT-, p.p'-DDD-Wirkstoff u. I). (Pharmazie 3. 511—15. Nov. 1948. Berlin, Univ., Physiol.-chem. Inst.) 246.6312

Walther Trappmann, *Arsenmittel im Pflanzenschutz — Rückblick und Ausblick*. Übersichtsbericht. — 70 Literaturstellen. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 35—53. 1948. Braunschweig, Biolog. Zentralamt.) 246.6312

—, DDT. Es wird ein Überblick über Entw. u. Anwendungsweise verschied. DDT-Präpp. gegeben u. der physiol. Wirkungsmechanismus der Kontaktgifte erläutert. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 3. 40—41. März 1948.) 336.6312

M. Sy, Über die Eignung von DDT-Präparaten zur Kornkäferbekämpfung. Von den 6 DDT-Präpp. Stäube-Gesarol, Spritz-Gesarol, Gesapon, Duolit 90, DDT-Ölemulsion u. Geigy 33, die in Labor- u. prakt. Verss. geprüft wurden, zeigte Geigy 33 die beste Wirkung. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [N. F.] 2. 5—10. Jan./Febr. 1948. Bonn, Pflanzenschutzamt.) 246.6312

W. P. Arkadaski, Untersuchung der therapeutischen Wirkung des DDT bei der Bekämpfung der Schweineverlausung. DDT u. sein Analogon Detoyl halten Schweine nicht, wie vielfach angegeben, 1 Jahr, sondern höchstens 1 Monat läusefrei, auch wird die Entw. der Eier nicht völlig unterbunden, doch gehen die Läuse gleich nach dem Auskriechen ein. Nach 20—25 Tagen ist eine zweite Behandlung erforderlich. — 10%ig. DDT-Staub u. 2%ig. Detoylemulsion zeigen keine sichtbare tox. Wrkg. auf erwachsene Schweine u. vermindern ihren Appetit nicht. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 3. 38—39. März 1948.) 336.6312

I. A. Jegorow und F. M. Leontjew, Die acariciden Eigenschaften von DDT, Hexachloran und „K“-Seife bezüglich der Pferdehämosporidiose übertragenden Zecken. Auf mit 10%ig. amerikan. DDT-Staub vorbehandelten Pferden wurden Zecken der Art *Dermacentor silvarum* abgesetzt, von denen nach 24 Stdn. nur 20% abgetötet waren, während 80% lebten u. sich zu 20% festgesogen hatten. Beim gleichen Vers. mit sowjet. „Hexachloran“ (Hexachlorocyclohexan) (I) waren nach 24 Stdn. sämtliche Zecken tot. Auf Pferden, die prophylakt. mit 5%ig. DDT-Staub u. 5%ig. Emulsion des „Präparats K“ eingerieben worden waren, wurden schon nach 24 std. Aufenthalt an zeckenverseuchten Stellen festgesogene Zecken beobachtet, während auf unter gleichen Bedingungen mit 5%ig. I-Staub behandelten Tieren keine Schmarotzer festgestellt wurden. — Aus diesen Verss. geht hervor, daß 5—10%ig. DDT-Staub u. 5%ig. „K“-Emulsion bzgl. der prophylakt. Wrkg. von 5%ig. I-Staub stark unterlegen sind. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25, Nr. 3. 35—37. März 1948. Kasachstan, Lehr- u. Forschungsinst. für exp. Tiermed.) 336.6312

Dame, Zum Auftreten und zur Bekämpfung des Moosknopfkäfers, *Atomaria linearis* Steph., an Sämlingen von Runkel- und Zuckerrüben. Die Bekämpfung des Moosknopfkäfers kann mit einer 2%ig. Spritzlsg. von Gesarol erfolgreich durchgeführt werden. Mittels eines Kohlfliegeniegeßätes wurde die Lsg. auf die Aussaatreihen gebracht, damit nicht nur die an den Herzblättern, sondern auch die am Wurzelhals schädigenden Käfer erfaßt wurden. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [N. F.] 2. 16. Jan./Febr. 1948. Enger, Westfalen.) 246.6312

—, Lebensweise und Bekämpfung des Speisebohnenkäfers. Wärmebedürfnis u. Entwicklungsgeschwindigkeit des Speisebohnenkäfers werden besprochen. Seine Bekämpfung kann durch Wärme u. mit chem. Mitteln (Stäube-Gesarol) erfolgen. (Nachrichtenbl. dt.ch. Pflanzenschutzdienst [N. F.] 2. 16—17. Jan./Febr. 1948. Berlin-Dahlem, Biolog. Zentralanst. für Land- u. Forstwirtschaft.) 246.6312

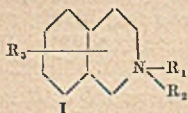
Allied Chemical & Dye Corp., New York, N. Y., übert. von: James F. Adams, Wilmington, Del., V. St. A., Schädlingsbekämpfungsmittel, bes. für Obstbaumschädlinge, bestehend aus einer wss. Dispersion, welche in 100 gal. etwa 0,5—2 lbs. Xanthon u. 0,25 bis 1 lb. 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan (DDT-Mittel) enthält. Die Wrkg. des Gemisches ist größer als die jeder einzelnen Komponente, bes. gegen Schädlingslarven. (A. P. 2 448 405 vom 23/6. 1945, ausg. 31/8. 1948.) 808.6313

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, übert. von: John Stock Flanders und Elwyn Jones, West Kilbride, Schottland, Vergasungsmittel zur Schädlingsbekämpfung. Ein flüchtiges Schädlingsbekämpfungsmittel, z. B. DDT, Pentachlorphenol oder  $\gamma$ -Benzohexachlorid, wird einer Mischung von 90 (Teilen) Ammonnitrat u. 10 eines Chromats zugesetzt, das nach Berührung mit einer Flamme von selbst weiterbrennt. Das Gemisch wird beim Gebrauch angezündet, wobei es langsam weiterbrennt u. das Schädlingsbekämpfungsmittel zur Verdampfung bringt. (A. P. 2 440 082 vom 1/4. 1946, ausg. 20/4. 1948. E. Prior. 4/6. 1945.) 805.6313

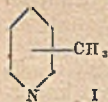
American Chemical Paint Co., Ambler, übert. von: Franklin D. Jones, Upper Darby, Pa., V. St. A., Tetracyl-derivate, die als Pflanzenhormone, Schädlingsbekämpfungsmittel u. Desinfektionsmittel wirksam sind, werden aus Tetracyl-6-methylchlorid gewonnen, indem man dieses z. B. mit einer äquimol. Menge KCNS 1 Stde. im 3—4fachen Vol. A. am Rückflußkühler kocht u. dann in die 4fache Menge kaltes W. gießt. Hierbei

fällt *Tetralyl-6-methylthiocyanat* aus, das bei der Dest. in das *Isothiocyanat*, Kp.<sub>2</sub> 168 bis 174°, übergeht. Auf ähnliche Weise werden gewonnen: *Tetralyl-6-methylacetonitril* (1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin-6-acetonitril), Kp.<sub>2</sub> 150—155°; *Tetralyl-6-essigsäure* (I), F. 109—114°, I-Amid, F. 147°, I-Methylester, Kp.<sub>2</sub> 135—140°, I-Äthylester, Kp.<sub>2</sub> 140 bis 145° u. wasserlös. Alkalisalze von I. (A. P. 2 438 751 vom 13/5. 1941, ausg. 30/3. 1948.) 805.6313

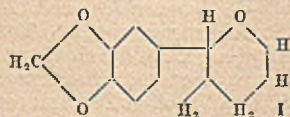
**Onyx Oil & Chemical Co.**, übert. von: **Hugh H. Mosher**, Teaneck, N. J., und **Frank L. Howard**, Kingston, R. I., V. St. A., *Pflanzenschutzmittel* stellen Verb. von der allg. Formel I dar. Hierin bedeutet R<sub>1</sub> eine Alkylgruppe mit 8—18 C-Atomen, R<sub>2</sub> ein Säureradikal u. R<sub>3</sub> eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1—4 C-Atomen oder OH-Gruppen an beliebigen Stellen des Ringsystems. Die Verb. werden durch Rkk. von R<sub>3</sub>-substituierten Chinolinen oder Isochinolinen mit Alkylhaliden, z. B. Laurylchlorid oder Cetylbromid, unter Ausschluß von W. bei Temp. über 100° hergestellt. Die Verb. sind in Ae. u. KW-stoffen unlöslich, in W. u. vielen organ. Lösungsmitteln jedoch gut löslich. Sie werden als Pflanzenschutzsprühmittel in Konz. unter 1:2000 gegen Bakterien u. Mycophyta angewandt. (A. P. 2 435 458 vom 9/12. 1943, ausg. 3/2. 1948.) 805.6313



**General Chemical Co.**, übert. von: **Leon J. Heuser** und **Wm. A. Knapp**, New York, N. Y., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel* stellen Verb. mit der allg. Formel CH:CHR dar, in der R ein an einen Pyridinkern in 2- oder 4-Stellung gebundenes Radikal mit 6—9 C-Atomen darstellt. Sie sind bes. wirksam gegen Blattläuse auf Kohl u. gegen die roten Spinnen. Beispiele dafür sind: *2-Heptylidenchinaldin*, *2-Furfurylidenchinaldin*, *2-Butylidenchinaldin*, *2-Furfuryliden-2-picolin*, *2-Geranyliden-2-picolin*, *2-Cinnamyliden-2-picolin*, *2-Benzyliden-2-picolin*, *α-n-Butylidenchinaldin*, *α-Heptylidenchinaldin*, *α-Benzylidenchinaldin* u. *α-Cinnamylidenchinaldin*. Ihre Herst. erfolgt durch Kondensation eines Aldehyds mit Verb. vom Typus I, in denen sich die CH<sub>3</sub>-Gruppe in α<sub>2</sub> oder γ-Stellung zum N-Atom befindet. Die Verb. sind für Warmblüter unschädlich, stellen jedoch für Insekten Fraßgifte dar, einige auch Kontaktgifte. Sie werden verstäubt oder als Lsgg., z. B. in Aceton oder als wss. Dispersionen, angewandt. (A. P. 2 427 286 vom 28/4. 1943, ausg. 9/9. 1947.) 805.6313



**United States of America, Secretary of Agriculture**, übert. von: **Frederick B. Lafore**, Arlington, Va., V. St. A., *Pyrethrumpräparat*. Die Wirkg. von Pyrethrum wird synergist. bedeutend durch den Zusatz von *2-(3.4-Methylenedioxyphenyl)-tetrahydropyran* (I) verstärkt. Diese Verb. wird wie folgt hergestellt: Die N-Verb. von β-Oxy-β-(methylenedioxyphenyl)-acrylat wird mit Trimethylenbromid behandelt, wobei der Äthylester von 2.3-Dihydro-6-(3.4-methylenedioxyphenyl)-1.4-pyran-5-carbonsäure entsteht. Dieser wird mit KOH + A. verseift u. mit HCl das K-Salz ausgefällt. Dieses, verliert beim Erhitzen CO<sub>2</sub> u. gibt 2.3-Dihydro-6-(3.4-methylenedioxyphenyl)-1.4-pyran, das man mit H<sub>2</sub> in Ggw. eines Pt-Katalysators zu I reduziert. Im Gemisch mit Pyrethrum ist diese Verb. bes. wirksam zur Bekämpfung von Fliegen. (A. P. 2 434 856 vom 4/10. 1944, ausg. 20/1. 1948.) 805.6313



A. Knowles, *Practical Course in Agricultural Chemistry*. New York: Macmillan Co. \$ 2,75.

C. E. Miller and L. M. Turk, *Fundamentals of soil science*. London: Chapman & Hall. (462 S. m. 78 Fig.) 24 s.

Paß Reßler, *Leitfaden der Hydrokultur* (Chemische Gärten). München: Ehrenwirth. 1948. (35 S. m. 10 Abb.) 8°. DM 1,50.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**M. Ja. Medshiboski**, *Vorrichtung zur Schlackenprobeentnahme im Martinofen aus verschiedener Tiefe*. Die Vorr. zur gleichzeitigen Schlackenprobeentnahme aus verschied. Tiefen des MARTIN-Ofens zwecks physikal.-chem. Unterss. der in den MARTIN-Ofenschlacken verlaufenden Rkk. besteht aus einem eisernen Schaft, an dem übereinander 4 eiserne Teller zur Schlackenaufnahme befestigt sind. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 113—15. Jan. 1948. Dnjepropetrowsk, Metallurg. Inst.) 310.6408

**Gerhard Naeser**, *Die Oxydfilmtheorie als Grundlage für die Herstellung von hochwertigem Thomasstahl*. Nach der „Oxydfilmtheorie“ hängt die Aufstickung davon ab, ob sich an der Grenzfläche zwischen Frischluft u. fl. Metall ein Eisenoxydulschlackenfilm bilden kann, der den N<sub>2</sub> von der Schmelze fernhält u. somit jede Aufstickung



verhindert. Es werden Ergebnisse verschiedenartiger Verss. mitgeteilt, die zur Aufstellung dieser Theorie führten u. diese stützen sollen. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem  $O_2$ - u.  $CO_2$ -Geh. der Konverterabgase u. der  $N_2$ -Aufnahme des Bades für den THOMAS- u. BESSEMER-Konverter. Die Theorie liefert die Grundlage eines Verf. zur Herst. eines neuen N-armen Stahles. Dieser hochwertige, gut vergießbare THOMAS-Stahl ist den Herdstählen in der Güte auch bei höchster Beanspruchung mindestens gleichwertig. (Stahl u. Eisen 68. 375—78. 7/10. 1948. Duisburg-Hückingen.) 112.6408

L. F. Keeley, *Die Wärmebehandlung von Eisen und Stahl*. Allg. Überblick über die Haltepunkte u. Gefügewandlungen bei der Abkühlung aus hohen Temperaturen. (Machinery Lloyd (Continent. Edit.) 20. Nr. 19 A. 52—58. 18/9. 1948.) 112.6408

Paul Bastien, *Einfluß des Ausglühens von Eisen in Wasserstoff auf sein späteres Verhalten*. An Einkristallen aus Armcoeisen wird der Einfl. des Glühprozesses in Argon u. Wasserstoff untersucht. Maßgebend für das spätere Verh. ist die chem. Aktivität unter dem Einfl. des Wasserstoffes. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1321—22. 22/12. 1947.) 382.6408

J. B. Austin, *„Die heutigen Theorien über das Härten von Stahl“ — 50 Jahre später*. Überblick über die Entw. seit der Arbeit von SAVEUR im Jahre 1896. (Metal Progr. 54. 201—08. Aug. 1948. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp.) 112.6408

—, *Die auf die Stabilisierung rosticherer Stähle einwirkenden Faktoren*. Untersucht wurden Stähle mit 18% Cr u. 10% Ni auf ihre Neigung zur interkristallinen Korrosion. Es werden das Prüfverf. zur Feststellung dieser Neigung u. das Verf. zum Empfindlichmachen des Stahles für einen interkristallinen Angriff erörtert. Stähle, denen keine stabilisierenden Elemente zugesetzt wurden, waren alle durch interkristalline Korrosion angreifbar, mit sinkendem C-Geh. in geringerem Maße. Bei Zusatz von Nb soll der Nb-Geh. 10—12mal so hoch sein wie der C-Geh., bei Zusatz von Ti soll 5—8mal so viel Ti wie C vorhanden sein. Wenn dieses Verhältnis von Nb bzw. Ti zum C eingehalten wird, beeinflußt die Höhe des C an sich nicht die Angreifbarkeit des Stahles. Ferner wird auf den Einfl. der Verteilung der Carbide im Gefüge eingegangen. (Steel 123. Nr. 10. 119. 6/9. 1948.) 112.6410

K. Giesen und W. Dautzenberg, *Untersuchungen über die Aluminothermie des Mangans*. (Vgl. auch C. 1948. II. 346.) Festgestellt wurde die Abhängigkeit der Ausbeute u. des Reinheitsgrades des Mn von der Mn-Oxyd-Stufe, der Menge u. Korngröße des zugesetzten Al, der Menge eines Kalkzuschlags u. der Größe des Reaktionsgefäßes. Am vorteilhaftesten erwies sich ein Oxyd mit einem Geh. an akt. O zwischen 7 u. 8,5%, was einer etwas oberhalb  $Mn_3O_4$  liegenden Oxydstufe entspricht. Den geringsten Al-Geh. erhielt man bei einem Oxyd mit 6% unfreiem O u. 86% Al-Zuschlag bei allerdings geringer Ausbeute. Der geeignetste Al-Satz wurde mit 85—87% der theoret. erforderlichen Menge ermittelt. Durch einen Kalkzuschlag von 10% des Al-Gewichts wurde eine Steigerung der Ausbeute von 5% erzielt. Die günstigste Korngröße für das Al lag bei 0,2—0,3 mm. Die höchste Ausbeute von 85,8% erhielt man mit einer Oxydmenge von 1250 kg. Größere Mengen ergaben infolge erhöhter Verdampfungs- u. Verstaubungsverluste keine Verbesserungen. (Arch. Metallkunde 2. 49—53. Febr. 1948 [ausg. 30/7. 1948].) 271.6436

Paul R. Jordan, *Aluminiumpreßgut*. Es handelt sich um Spritzguß mit kalter Druckkammer. Dabei wird über die Entw. von Al-Legierungen berichtet, die für Preßgutteile zu Bauzwecken in Flugzeugen geeignet sind. Es kommen in erster Linie die folgenden 3 Typen in Frage: „Al-13X“ mit 10—12,5(%) Si, 0,8 Fe, 0,15 Cu, 0,1 Zn, 0,05 Mn, 0,05 Mg, 0,05 Ni, 0,05 Sn (für verwickelt gestaltete Stücke), „Al-356“ mit 6,5—7,5 Si, 0,6 Fe, 0,2 Cu, 0,1 Zn, 0,1 Mn, 0,4 Mg (für Zwecke, bei denen es auf hohe Geschmeidigkeit ankommt), „Al-43“ mit 4,5—6 Si, 0,8 Fe, 0,1 Cu, 0,1 Zn, 0,05 Mn, 0,05 Mg (gut schweißbare Legierung). Einzelheiten über die Gestaltung der Formstücke, bei der es wegen der hohen Anforderungen an die Festigkeit bes. auf die Vermeidung einer Schrumpfung u. von porösen Stellen ankommt, werden mitgeteilt. (Machinery [London] 72. 407—10. 25/3. 1948. Los Angeles, Calif.) 271.6442

Walter Bungardt und Eugen Osswald, *Preßeffekt und Biegedauerfestigkeit einiger Aluminium-Kupfer-Magnesium-Knüttlegierungen mit verschiedenen Mangangehalten*. (Vgl. auch C. 1948. II. 1121.) Durch stat. u. dynam. Festigkeitsunterss. an gepreßten bzw. gepreßten u. kaltgezogenen Rundstangen aus Al-Cu-Mg-Legierungen, mit 4,05 bis 4,59(%) Cu, 1,3—1,18 Mg, 0,41—0,54 Si, 0,29—0,49 Fe u. verschied. Mn-Gehh. zwischen 0 u. 1,63% wird festgestellt, daß die mit Preßeffekt bezeichnete Erhöhung der mechan. Festigkeitseigg. für den kaltausgehärteten Zustand bei Mn-Gehh. von etwa 1% einen Größtwert erreicht. An Hand ergänzender röntgenograph. Rekrystalli-

sations- u. Texturunterss. wird als Ursache für die Ausbildg. des Preßeffektes die Entstehung einer Verformungstextur mit in Verformungsrichtung ausgezeichneten mechan. Eigg. betrachtet. (Z. Metallkunde 39, 185—89. Juni 1948.) 399.6442

**B. W. Mott**, *Verminderung der Abschreckspannungen in Aluminiumknetlegierungen*. Kurze Wiedergabe der deutschen Verf. zum Abschrecken von Strangpreßprofilen u. Schmiedeteilen aus Legierungen des Al-Mg-Zn-Typs nach dem Lösungsglühen, nämlich das Abschrecken mit Wassersprüngerät unmittelbar nach dem Verlassen der Matrize oder im Salzbad von 200° u. dann erst in W. (VEREINIGTE LEICHTMETALLWERKE, Hannover). Hierbei wird meist die Festigkeit weniger vermindert als beim Abschrecken in kochendem W., die inneren Spannungen aber werden beträchtlich herabgesetzt. (Metal Treatment 15, 14. Frühjahr 1948.) 305.6442

**F. A. Fox**, *Charakteristische Verformungen des Magnesiums*. Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Literatur der letzten 25 Jahre. (Metal Treatment 15, 79—82. 1948.) 393.6444

**Walter Wendt**, *Der heutige Stand der Antimonverhüttung*. Wegen der hohen Sb-Vorlure ist das Niederschlagsveif. heute meist durch das Röstreduktionsverf. in Verb. mit der Flotation verdrängt. Edelmetallfreie As-arme Konzentrate röstet man zweckmäßig in der Schwebel. Edelmetallhaltiges Gut wird im Drehofen abgeröstet, u. zwar bei hohem As-Geh. bei etwa 500° unter Verflüchtigung der Hauptmenge des As u. nur geringer Mengen von Sb, bei niedrigem As-Geh. bei 800—900° unter Verflüchtigung des As mit Sb. Der Rückstand wird in beiden Fällen im Schachtofen auf edelmetallhaltiges Sb verschmolzen. Die Oxyde, aus denen, sofern sie As-reich sind, das As mit Alkalien ausgelaugt wird, schm. man im Flammofen oder neuerdings auch im Kurzstrommelofen auf Roh-Sb, das unter Fe- u. As-Entfernung raffiniert wird. Bei dem Verf. fällt eine Reihe von Zwischenprodd. an, die sich nur im Schachtofen aufarbeiten lassen, 1er im einzelnen beschrieben wird. Auf die Wichtigkeit von Sackfilteranlagen wird hingewiesen u. die Sb-Elektrolyse kurz gestreift. (Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben 93, 89—92. 1948. Eferding.) 271.6448

**Marguerite M. Rogers** und **Paul E. Shearin**, *Studien über den Verlauf des Verformungsbruches in einem gekerbten Stahlstab*. Durch Färben mit verschied. Farben können die aufeinander folgenden Stadien beim Bruch von gekerbten Flußeisenbiegestäben kenntlich gemacht u. daraus Folgerungen über das Entstehen von Verformungs- oder Trennungsbrüchen gezogen werden. (Physic. Rev. [2] 73, 656. 15/3. 1948.) 393.6480

**L. V. Griffis**, **G. K. Movikawa** und **S. J. Fraenkel**, *Fließ- und Bruchversuche an geschweißten und ungeschweißten Stahlrohren*. Die Rohre bestanden aus einem halbberuhigten Schiffbaustahl mit 0,23(%) C, 0,44 Mn, 0,02 Si, 0,042 S, 0,011 P. Ermittelt wurde der Einfl. verschieden großer Hauptspannungen, von Schweißnähten, des Walz- u. Glühzustandes u. der Prüftemp. bis —75° auf die Fließerscheinungen u. den Bruchverlauf. Zur Erzielung eines mehrachsigen Spannungszustandes wurden die Proben beim Zugvers. noch einem Innendruck unterworfen, u. die Dehnungen mittels Meßuhren bzw. eines aufgebrauchten Gitters gemessen. — Ein eindeutiger Einfl. des Verlaufes der Hauptspannungen auf die Brucherscheinungen wurde nicht festgestellt. Die Schweißnaht wirkt versteifend, d. h. die Dehnung wurde um 20—50% herab, die Bruchlast um 10% heraufgesetzt. Glühen bei 900° hatte auf den ungeschweißten Werkstoff wenig Einfl.; bei den geschweißten Rohren verminderte Glühen vor u. nach dem Schweißen die Zugfestigkeit um ca. 14%. Zugfestigkeit u. Dehnung stiegen bis —70° um 5—10%, bei —75° verminderte sich die Dehnung. Ein wesentlicher Einfl. der Abmessungen (3—20 in.) wurde hinsichtlich Zugfestigkeit, Dehnung u. Temp. nicht festgestellt. (Weld. J. 27. Suppl. 161s—88s, 208s. April 1948. Chicago, Ill., Armour Res. Foundation.) 393.6480

**G. I. Pogodin-Alexejew**, *Einfluß der Art der Anordnung und Befestigung von Platten auf die Schlagzähigkeit mehrteiliger Proben*. Unters. des Einfl. einer verschiedenartigen Ausbildg. mehrteiliger Proben auf ihre Kerbzähigkeit bei der Prüfung auf einer SHARPLY-Maschine. Die Proben hatten einen Querschnitt von 10·10 mm bei 55 mm Länge u. waren zum Teil aus zwei aufeinander angeordneten Platten von je 5·10 mm hergestellt. Es wurden 6 Serien von Proben untersucht, u. zwar massive, bzw. zusammengesetzte, aber untereinander nicht befestigte, bzw. zusammengesetzte u. über den ganzen Umfang verschweißte bzw. an zwei Stellen (nicht die Stirnflächen) verschweißte bzw. nur an den Stirnflächen bzw. nur an einer Stirnfläche verschweißte Plattenproben. Die erhaltenen Resultate werden tabellar. gebracht u. weiter besprochen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14, 98—103. Jan. 1948. Lwow, Polytechn. Inst.) 310.6480

**C. A. Zapffe**, **F. K. Landgraf jr.** und **C. O. Worden jr.**, *Die Untersuchung von Bruchflächen bei hohen Vergrößerungen*. Die besten Bilder werden von gut spaltbaren, d. h.

spröden, Werkstoffen erhalten. Je zäher der Bruch, um so kleiner ist jede einzelne, ziemlich ebene „Bruchfaccette“, um so höher also auch die anzuwendende Vergrößerung (300—1400fach). Es werden hierbei Einzelheiten sichtbar, die der polierte Schliff nicht zeigt. (Iron Age 161. Nr. 14. 76—82. 1/4. 1948.) 305.6480

**Günter Kemnitz**, *Berücksichtigung der wahren Abbeugungsrichtung der Strahlen bei der Berechnung der Verformung und Spannung aus Röntgenrückstrahlaufnahmen*. Für die Berechnung der Dehnung  $\epsilon$ , des Schubwinkels  $\gamma$  u. der Spannung  $\sigma$  aus Röntgenrückstrahlaufnahmen werden Formeln unter Berücksichtigung der wahren Abbeugungsrichtung unter Verwendung der Differentialform des BRAGESCHEN Gesetzes entwickelt. Außerdem wird eine einfache Näherungsformel zur Berechnung von  $\gamma$  u.  $\sigma$  angegeben. (Z. Metallkunde 39. 254—56. Aug. 1948.) 393.6484

**R. H. Cole**, *Verwendungen des Schleifenscillographen*. Wiedergabe einiger techn. Verwendungen eines Mehrfachscillographen üblicher Empfindlichkeit. (Iron Age 161. Nr. 9. 74—77. 26/2. 1948.) 305.6490

**R. E. Doré**, *Rückblick und Ausblick auf die Entwicklungen beim Brennschneiden*. (Trans. Inst. Weld. 11. 25—34. Febr. 1948.) 112.6502

—, *Aluminiumlot*. Das Lot „*Alsoco*“, das in 3 verschied. Zuss. hergestellt wird, mit einem F. von 728°, 680° u. 425° F (387°, 360° u. 219° C), kann ohne Flußmittel verwendet werden. Erläutert wird, wie bei Verwendung dieser Lote zu verfahren ist. (Materials and Methods 25. 81—82. Mai 1947.) 118.6504

—, *Tiefschmelzendes Silberlot mit hoher Scherfestigkeit*. Dieses Lot der ALL-STATE WELDING ALLOYS CO., White Plains, N. Y., mit der Bezeichnung „*All State Nr. 111*“ enthält 40% Ag, Rest Cd, Co u. Zn. Die Scherfestigkeit beträgt 105 000 lbs./sq. in. (73,82 kg/qmm), der F. liegt bei 1076° F (580° C). (Machinery [New York] 54. Nr. 10. 191. Juni 1948.) 118.6504

**D. F. Hewitt**, *Überblick über bewährte Methoden zur Verbindung von Metallteilen*. Die Artikelreihe befaßt sich mit folgenden Metallverbindungsarbeiten: Weichlöten (Lote, Flußmittel, Handlötverff., bes. für Al-Gegenstände, Tauchlöten, Feuerlöten, Maschinenlöten); Hartlöten (Lote: Silberlote, P-Kupfer, Messinglote, reines Cu; Hartlötverff.: Brennerlöten, Löten im Ofen, Tauchlöten, elektr. Widerstands- u. Hochfrequenzverff., Salzbadlöten, Hartlöten von Al); Bronzeschweißen; Schmelzschweißen (Gas- u. Lichtbogenschweißen, Widerstandsschweißen). Zum Schluß wird auf die Verb. von Metallteilen mit plast. Klebstoffen (Harzen) eingegangen. (Sheet Metal Ind. 25. 363—66. 372. Febr. 771—76. 782. April. 991—94. 1004. Mai. 1205—12. Juni. 1399—1400. Juli 1948. Associated Motor Cycles Ltd.) 271.6506

**E. C. Rollason** und **E. Bishop**, *Thermodynamische Vorgänge bei der Bildung von Einschlüssen in Flußstahlschweißen*. Beim Lichtbogenschweißen von Flußstahl stellt sich in den Schweißraupen bei einer Schweißtemp. von 1710° ein Gleichgewichtszustand ein, obwohl der Schweißvorgang sehr schnell verläuft. Die Bldg. von nichtmetall. Einschlüssen soll nach allgemeingültigen thermodynam. Gesetzmäßigkeiten ablaufen. Vff. geben einen Weg an, auf dem es möglich ist, ohne schwierige u. zeitraubende Einschlussanalysen Art u. Menge der in der Schweißraupe sich bildenden Einschlüsse zu errechnen. Hierfür müssen bekannt sein der FeO-Geh. der Schlacke u. der Gesamt-Mn- u. Si-Geh. der Schweißraupe. Es wird schaubildlich gezeigt, in welchen Grenzen die auf diese Weise rechner. ermittelte Einschluszs. von der experimentell gefundenen abweicht. (J. Iron Steel Inst. 158. 161—68. 1948. Waltham Cross, Murex Welding Processes Ltd.) 326.6506

**C. M. Offenauer** und **K. H. Koopman**, *Faktoren, die die Schweißbarkeit von unlegierten und legierten Stählen beeinflussen*. I. Mitt. *Entwicklung der Prüfverfahren und Einfluß der Zusammensetzung*. Besonderer Wert wird auf die Kerbschlag- u. Biegeprobe (verschied. Probenformen) gelegt u. als „Versprödungstemp.“  $T_B$  die Temp. bezeichnet, bei der der Steilabfall der Kerbschlagzähigkeit bei einer Schlagarbeit von 10 ft.-lbs. (1,38 mkg) stattfindet. Die mit Scharfkern versehenen CHARPY-Proben hatten eine höhere  $T_B$  als die rundgekerbten. Kerbbiegevers. (Kerbradius  $\frac{3}{32}$  in. [2,38 mm] bzw.  $\frac{1}{8}$  in. [3,18 mm], Kerbtiefe  $\frac{1}{32}$  in. [0,03 mm]) mit Kern quer zur Schweißnaht ergaben, daß diese Kerbung nicht scharf genug zur Erzielung eindeutiger Unterschiede war. Schlagbiegevers. hatten die gleiche  $T_B$  wie gekerbte Proben bei 15° Biegewinkel, entsprechend 1% Querkontraktion. Brüche unter 1% Querkontraktion sind spröde. (Leichte Versuchsdurchführung!) An Stählen der Legierungsgruppen Mn-Ti-V, Cr-Cu-Ni u. Cr-Mn-Si wurden Kerbbiegevers. mit verschied. Kerbtiefen u. -halbmessern ausgeführt. Die Biegewinkel wurden in Beziehung zum  $\sigma$ - $\delta$ -Diagramm gesetzt u. ergeben ein weiteres Kriterium für die Bruchbeurteilung (Verformungs- oder

Trennungsbruch). Normalisieren vor dem Schweißen erniedrigt  $T_B$  um ca.  $13^\circ$ . Beruhigte u. halbberuhigte Stähle haben niedrigere  $T_B$  als unberuhigte, nach Normalisieren aber gleiche  $T_B$ . Ein eindeutiger Einfl. der Walzrichtung wurde nicht festgestellt. Die niedrigste  $T_B$  hatten mit  $-175^\circ$  in ungeschweißtem Zustand die Cr-Cu-Ni-Stähle. Mn-Ti-V-Stähle hatten  $-145^\circ$ , dann folgen mit steigendem C-Geh. die anderen Stähle. Im Labor. hergestellte beruhigte Stähle hatten wesentlich bessere Werte als Betriebschargen. Weitere Unterss. befassen sich mit dem Einfl. des C-Geh. u. damit der Härte. (Weld. J. 27. Suppl. 234s—52s. Mai 1948. Niagara Falls, N. Y., Union Carbide and Carbon Res. Laborr., Inc., bzw. Newark, N. J., Linde Air Products Co.) 393.6506

Clarence E. Jackson und William J. Goodwin, *Faktoren, die die Schweißbarkeit von unlegierten und legierten Stählen beeinflussen*. II. Mitt. *Einwirkung unterschiedlicher Schweißbedingungen auf die Übergangszone geschweißter Proben*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. verschied. Schweißbedingungen, z. B. der Schweißgeschwindigkeit, auf die Größe der Schweißbraupe, die Einbrandtiefe, die Aufhärtung, die Versprödungstemp.  $T_B$  wird an Stählen verschied. Zus. untersucht. Große Schweißgeschwindigkeit u. damit kleine Schweißbraupe wirken sich günstig aus. Geringe V-Zusätze vermindern das Kornwachstum in der Übergangszone. Die  $T_B$  liegt um so höher, je größer die VICKERS-Härte u. die Korngröße in der Übergangszone sind u. je breiter diese Zone, d. h. je kleiner die Schweißgeschwindigkeit ist. — Beispiele. (Weld. J. 27. Suppl. 253s—66s. Mai 1948. Niagara Falls, N. Y., Union Carbide and Carbon Res. Laborr., Inc.) 393.6506

T. J. Palmer, *Bronzeschweißungen für Reparaturzwecke*. Nach einem Überblick über die Arbeitsweise (Schweißstäbe, Schweißtemp., Flußmittel) wird auf die Anwendungsgebiete eingegangen. Bei Stählen bestehen im allg. keine Schwierigkeiten, ebensowenig bei Ni-Legierungen u. bei Cu u. seinen Legierungen. Nur bei Al-Bronzen muß wegen der Bldg. von komplexen Oxyden beim Schweißen eine besondere Reinigung der Schweißstelle vorgenommen u. diese mit einer dicken Flußmittelschicht bedeckt werden. Bei Gußeisen kann Floekengraphit eine Benetzung der Verbindungsstelle erschweren (Abhilfe durch sorgfältige Bearbeitung der Oberfläche). Wegen der niedrigen Arbeitstemp. ist die Bronzeschweißung bei Tempergußteilen bes. günstig. (Machinery [London] 73. 162. 5/8. 1948.) 271.6506

Josef Hoffmann, *Metallplattierungen*. Begriff, Wesen u. Zweck der Plattierung, die Herstellungsverf., Eigg., Anwendungsgebiete (bes. chem. Großapparatebau), Prüfverf., Patentschutz u. Rückgewinnung der Metallaufgabe werden an Hand des Schrifttums besprochen. (Metall 1948. 295—97. Sept. 330—32. Okt.) 393.6516

Edmund R. Thews, *Die pyrolytische Plattierung von Kupfer, Eisen und Stahllegierungen mit Molybdän, Wolfram und Chrom*. Es handelt sich bei diesem Verf. um die Vergasung von Metallen zu Carbyl u. die Zers. dieser Carbonyle in Metall u. CO an den zu plattierenden Oberflächen. Der Einfl. von Temp. u. Druck ist von ausschlaggebender Bedeutung. Anwesenheit von „nasschem Wasserstoff“ regelt den C-Geh. der Plattierung. Für gute Haftfestigkeit ist vollkommen reine Oberfläche eine wichtige Bedingung. Zum Schluß der Arbeit werden Angaben für die Durchführung des Verf. für die jeweilig zu plattierenden Metalle gemacht. (Metalloberfläche 2. 193—96. Sept. 1948. Berlin-Karlshorst.) 382.6516

H. W. Greenwood, *Spritzüberzüge in Entstaubungs- und Belüftungsanlagen*. Behandelt wird der Oberflächenschutz des Innern von Leitungen sowie von Gebläseflügeln u. -gehäusen gegen Verschleiß, Rostbildg. u. chem. Angriffe. Zn-Überzüge haben gegenüber galvan. Überzügen den Vorteil, daß sich die Bleche ohne Schaden für den Überzug biegen lassen. Bei Anlagen zum Absaugen von Säuredämpfen empfiehlt sich ein Aufspritzen von plast. MM., wie Polythen oder Thiokol. Auch Al- oder Pb-Überzüge ergeben mitunter einen ausreichenden Schutz. (Sheet Metal Ind. 25. 975—76. Mai 1948.) 271.6516

G. K. Schwyrjajew, *Poröse Chromniederschläge*. Nach der mechan. Vorbehandlung der Oberfläche durch Schleifen muß Schmutz weitgehendst durch Behandlung mit organ. Lösungsmitteln (Bzn., Petroleum, Trichloräthylen) entfernt werden. Stahlteile werden dann elektrochem. in einer Lsg. von  $160-220 \text{ g CrO}_3$  u.  $1,2-2 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  im Liter bei einer Temp. von  $48-52^\circ$  u. einer Stromdichte von  $35-40 \text{ Amp/qdm}$  dekapiert. Behandlungsdauer  $0,5-1,5$  Minuten. Die Dekapierung von *Gußeisen*gegenständen dauert  $1-3$  Min. in einer  $2-3\%$ ig. Flußsäurelösung. Das Verchromen wird in einer Lsg. von  $250 \text{ g CrO}_3$ ,  $2-2,2 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  u.  $1$  Liter W. durchgeführt. Bei der Abscheidung des Cr entstehen innere Spannungen, die Porosität von verschied. Art verursachen. Man unterscheidet Kanal- u. punktförmige Porosität. Letztere (für Hülsen von Dieselmotoren, Pumpen, Kolbenringe) entsteht bei einer Stromdichte von  $35-45 \text{ Amp/qdm}$ ,

einer Temp. von  $50 \pm 2^\circ$  u. einer Dauer bei Kolbenringen von 8—12 Min., für andere Gegenstände von 3—5 Minuten. Kanalförmige Porosität entsteht bei einer Stromdichte von 40—45 Amp/qdm, einer Temp. von  $50 \pm 2^\circ$  u. einer Dauer von 9—12 Minuten. Nach dem Verchromen wird eine Nachbehandlung durch Honen empfohlen. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1947. 135—40. April.) 310.6518

**G. K. Schwyrjajew, Poröse Verchromung von Kolbenringen.** (Vgl. vorst. Ref.) Nach wissenschaftlichen Verss. sind mit porösem Cr-Überzug versene Kolbenringe für alle Arten von Verbrennungskraftmotoren vorteilhaft verwendbar. Standfestigkeit u. Arbeitsfähigkeit solcher Ringe sind im Vgl. zu Gußeisenringen 2—3mal größer, der Verschleiß der Block- u. Zylinderhülsen ist ca. 2—3mal niedriger. Verchromte Ringe können auch in Motoren verwendet werden, die mit nichtverchromten Block- u. Zylinderhülsen arbeiten. Verchromt werden nur die oberen, mit dem Gas in Berührung kommenden Ringe. Eine Cr-Schicht von 0,1—0,15 mm Dicke wird lediglich an der äußeren Oberfläche aufgebracht. Die Stirnfläche der Ringe darf nicht verchromt werden. Die Oberfläche des Cr-Überzuges muß eine Porosität punktförmiger Art haben, außerdem müssen guter Zusammenhalt mit dem Grundwerkstoff (Gußeisen) u. eine hohe Härte gewährleistet sein. Sowohl oxydierte als auch nicht oxydierte Ringe können verchromt werden. Nach dem Verchromen müssen die Ringe zur Entfernung des H<sub>2</sub> aus dem Grundwerkstoff einer 2—2,5std. Wärmebehandlung bei 180—200° unterworfen werden. Die Ringe müssen vor u. nach der Verchromung sowie nach der Bearbeitung auf den Zustand der bearbeiteten Ringoberfläche, die Dicke der Cr-Schicht, die Porosität, die Haftfestigkeit u. die Güte der Fertigbearbeitung kontrolliert werden. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1947. 225—30. Juni.) 310.6518

**F. O. Walter Meyer, Die galvanische Versilberung.** Allg. Überblick über die Technik der galvan. Versilberung. Besprochen werden die Vorbehandlung der Waren, die Stromquellen, die Zus. der Ag-Bäder u. die Abscheidungsbedingungen. Auch über die stromlos arbeitenden Versilberungsverf., die Sud- u. Anreiberversilberung, werden einige kurze Angaben gemacht. (Techn. Handwerk 3. 11—12. Jan./Febr. 1948. Leipzig.) 118.6526

**Coast Reduction, Inc., Watsonville, Calif.,** übert. von: Arthur T. Cape, Columbus, und Charles V. Foerster, Canton, O., V. St. A., *Reduktion von Eisenerzen.* Vor der Red. werden die Erze mit 0,25—2% Na-, K- oder Ba-Carbonat innig gemischt; dann wird diese Mischung angefeuchtet, so daß, wenn die Feuchtigkeit verdampft ist, die Oberfläche der Erzteilchen mit einer nicht zusammenhängenden dünnen Carbonatschicht überzogen ist. Diese Erzteilchen werden mit Gas bei höheren Temp. reduziert. — Schaubild. (A. P. 2 444 916 vom 21/4. 1944, ausg. 13/7. 1948.) 802.6409

**Chromium Mining and Smelting Corp., Ltd., Sault Ste. Marie, Ontario, Canada,** übert. von: Frederick J. Griffiths, Masillon, O., V. St. A., *Stahlerzeugung im Herdofen.* Bei dem üblichen bas. Schmelzverf. mit hochbas., oxydierender Schlacke zur Entkohlung u. Entschwefelung des Metallbades wird ein exotherm. Reaktionsgemisch zugesetzt. Dadurch wird die Schlacke dünnfl. u. werden die Rkk. zwischen Schlacke u. Metall beschleunigt. Das Reaktionsgemisch besteht z. B. aus 145 (Teilen) NaNO<sub>3</sub> u. 1000 Ferrosilicium (57% Si) oder 75 NaNO<sub>3</sub> u. 1000 Ferrosilicium. Sein Gewicht beträgt 1—3% des Gewichts der Schlacke. (A. P. 2 446 759 vom 22/10. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 802.6409

**Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y.,** übert. von: William Andrew Brown, Mount Lebanon, Pa., u. Francis Sidney Kleemann, Lakewood, O., V. St. A., *Desoxydieren von Stahl.* Dem fl. Stahl wird während des Ausfließens aus dem Ofen in die Pfanne SiC, das durch ein Sieb mit 50 Maschen durchfällt, zugesetzt. Auf 1 t Stahl werden 4 lbs. SiC benötigt. Nach dem Füllen der Pfanne läßt man sie etwa 15 Min. stehen, damit das SiC sich auflösen u. mit den Verunreinigungen des Stahls in Rk. treten kann. Die Temp. des Stahls soll mindestens 2900° F (ca. 1590° C) betragen. Streckgrenze u. Bruchfestigkeit sind erheblich höher als bei der Desoxydation mit Al. — Gefügebilder. (A. P. 2 444 424 vom 12/5. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 802.6409

**Soc. An. des Forges et Aciéries du Nord & de l'Est, Paris,** übert. von: Marc Louis Allard, Valenciennes, Frankreich, *Windfrischverfahren im Thomaskonverter.* Das Verf. arbeitet in 2 Stufen. In der ersten Stufe wird, wie üblich, der P-Geh. auf 0,2—0,06% reduziert. Die dabei gebildete Schlacke wird möglichst vollständig entfernt u. dann eine sehr heiße, fl., oxydierende, bas. Schlacke auf die Oberfläche des Stahlbades gegossen. Ihre Menge hängt ab von ihrer Zus. u. der des Bades u. schwankt zwischen 2,5 u. 8%. Durch Hin- u. Herbewegen des Konverters wird eine gute Oberflächenberührung

zwischen Metall u. Schlacke erzielt, es muß aber, um das Gleichgewicht zwischen Metall u. Schlacke aufrecht zu erhalten, ein Umrühren vermieden werden. Ohne wesentliche Oxydation des Bades vollzieht sich die Endentphosphorung. Das Bad kann daher vor der Schlackenbehandlung aufgeköhlt werden. Es ist daher möglich, weichen oder harten Stahl, z. B. Schienenstahl, mit weniger als 0,025% P u. geringem O<sub>2</sub>-Geh. herzustellen bei geringem Mn-Verbrauch. (A. P. 2 440 564, vom 6/5. 1939, ausg. 27/4. 1948. F. Prior. 10/5. 1938.) 802.6409

**International Nickel Co., Inc.**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Louis Secondo Renzoni**, Port Colborne, Ontario, Canada, *Korrosionsbeständiger Stahl* enthält 21—23(%) Ni, 21—22 Cr, 5—6 Mo u. bis 0,15 C. Als Beispiele sind genannt Stähle mit 22 Ni, 21 Cr, 5 Mo u. 0,12 C bzw. mit 21 Ni, 22 Cr, 5,5 Mo u. 0,12 C. Die Stähle sind korrosionsbeständig gegen verd. saure Chlorid- oder unreine Ni-haltige Sulfat-Chlorid-Lsg., z. B. mit einem p<sub>H</sub>-Wert von 4,7, einer Temp. von 130° F (54° C) u. einem Cu-Geh. von 0,25 g/l u. einem Fe-Geh. von 0,06 g/l. Pumpen, Behälter u. Leitungen, die mit solcher Lsg. in Berührung kommen, werden aus diesen Stählen gegossen. Zweckmäßig ist eine Glühbehandlung der Gußstücke bei Temp. von 2150—2250° F (1177—1232° C) für 15 Min. bis zu einer Stde. je nach der Stärke mit unverzüglich anschließendem Abschrecken in Wasser. (A. P. 2 448 462 vom 20/3. 1946, ausg. 31/8. 1948. Can. Prior. 12/2. 1946.) 802.6411

**Armco Steel Corp.**, übert. von: **William Charles Clarke jr.**, Dundalk, Md., V. St. A., *Dauerstandfester, rostfreier Stahl* enthält 0,01—0,15(%) C, 12—22 Cr, 10—21 Ni, 0,1 bis 2 Mn, 2—4 Mo, 2—4 Cu, 0,15—0,75 Ti u. 0,2—1,1 Nb. Die Stähle werden auf 2050 bis 2250° F (1120—1230° C) erhitzt, wobei alles Ti u. ein Teil des Nb in Lsg. gehen. Dann werden sie in Luft, Öl oder W. vorzugsweise auf Raumtemp. abgeschreckt. Beim Wiedererhitzen auf 1200—1500° F (650—815° C) werden Ti u. Nb teilweise in dem Atomgitter entlang den Gleitebenen in feiner Verteilung ausgeschieden, ein anderer Teil wird als Carbid ausgefällt. Beispiel: 0,1 C, 17 Cr, 13 Ni, 1 Mn, 3 Mo, 3 Cu, 0,2 Ti u. 0,4 Nb. Verwendung: Schraubenbolzen, Nieten, temperaturbeständige chem. Einrichtungen, Auspuffventile von Verbrennungsmotoren, nahtlose Rohre, Gas- u. Dampfturbinenschaufeln. (A. P. 2 447 897 vom 23/5. 1946, ausg. 24/8. 1948.) 802.6411

**Universal-Cyclops Steel Corp.**, übert. von: **Charles T. Evans jr.**, Titusville, Pa., V. St. A., *Hitzbeständiger Stahl* enthält 0,15—1(%) C, 0,4—5 Mn, 0,25—3 Si, 14—28 Cr, 4—30 Ni, 0,5—3 W, 0,5—4 Mo, 0,1—2,5 Nb, 0,1—2 Ti, bis 0,4 S u. bis 0,2 P. Das Gefüge besteht im wesentlichen aus feinkörnigem Austenit mit Carbiden u. etwa 5% Ferrit. Die Stähle können geschmiedet, gewalzt u. gegossen werden; sie haben hohe Widerstandsfähigkeit gegen reduzierende u. oxydierende Korrosionsangriffe u. neigen nicht zu interkristalliner Korrosion, Zugfestigkeit, Dehnung u. Einschnürung sind bei Raumtemp. u. bei hoher Temp. bis zu 1500° F (815° C) verhältnismäßig hoch. (A. P. 2 416 515 vom 8/11. 1943, ausg. 25/2. 1947.) 802.6411

**International Smelting & Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Carlos Bardwell**, Tooele, Utah, V. St. A., *Entbleien von Zinkoxyden*. Die Oxyde werden mit fein verteiltem Koks in einer Menge gemischt, die etwa doppelt so groß ist, wie theoret. zur Red. des Pb erforderlich wäre, worauf man die Mischung, vorzugsweise in einem Drehofen, auf Temp. erhitzt, die langsam von 1000° F (538° C) auf mindestens etwa 2000° F (1093° C) ansteigen. Die Ofenatmosphäre wird so eingestellt, daß nur ein geringer Überschuß über die zur Verbrennung des verdampften Pb notwendige Menge vorhanden ist. Beispiel: Eine Mischung aus Flugstaub mit 65(%) Zn, 9 Pb u. 1,1 Koks-pulver durchläuft einen Drehofen bei einer Höchsttemp. von etwa 2300° F (1260° C). Das entbleite Zn-Oxyd enthält 0,5—1 Pb u. 77 Zn, der Pb-Flugstaub etwa 50 Pb u. 10 Zn. (A. P. 2 442 874 vom 9/9. 1943, ausg. 1/6. 1948.) 818.6427

**Richard S. Reynolds**, Richmond, Va., V. St. A., *Herstellung von Verbundmetall aus Aluminium und Zinn*. Ein endloser Al-Streifen von geeigneter Stärke wird auf annähernd 500° F (260° C) oder eine Temp. wenig über dem F. des Sn erhitzt u. mit vorzugsweise hin- u. hergehenden Kratzbürsten behandelt. Hierbei wird fl. Sn auf der Al-Oberfläche abgelagert, das infolge des Bürstens in das Al eindringt u. eine eutekt. Sn-Al-Legierung mit niedrigerem Al-Geh. bei 444—445° F (229° C) bildet. Die Bürsten bestehen aus Stahl oder einem anderen hitzebeständigen Metall. Der Al-Streifen wird abgekühlt u. aufgerollt; dann wird er mit einem Sn-Streifen, der an der Sn-Al-Oberflächenschicht anliegt, kaltgewalzt. Die Sn-Al-Bindeschicht ist verhältnismäßig dünn. Die Dicke der Sn-Schicht richtet sich nach dem Verwendungszweck; sie beträgt in vielen Fällen etwa 1/8 der Al-Schicht. Das Material ist bes. geeignet für Metallbehälter, wie Kannen, Fässer u. Kochgeräte, die mit Al chem. reagierende Prodd. aufnehmen sollen. — Zeichnung. (A. P. 2 443 870 vom 26/1. 1944, ausg. 22/6. 1948.) 802.6491

**International Nickel Co., Inc.,** New York, N. Y., übert. von: **Theodore E. Kihlgren,** Scotch Plains, und **Charles E. Lacy,** Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schweißverbindungen* zwischen Teilen aus Ni-Cr-Fe-Legierungen mit 30—80% Ni u. 10—20% Cr. Die Schweißelektrode soll aus einer Legierung derselben Zus. bestehen u. außer dem mindestens 0,15% Si u. ferner bis 8% Nb enthalten. Das Mindestverhältnis Nb: Si in der Schweißnaht soll mit steigendem Fe-Geh. von 3,84 : 1 bis zu 8 : 1 steigen. Der Nb-Geh. kann der Schweißnaht auch durch eine entsprechende Elektrodenumhüllung einverleibt werden. — Keine Neigung zu Warmrissen. (A. P. 2 445 951 vom 26/12. 1946, ausg. 27/7. 1948. Can. Prior. 25/10. 1946.) 801.6507

**General Electric Co.,** New York, übert. von: **Le Roy Deitz** und **Ivar W. Johnson,** Schenectady, N. Y., V. St. A., *Schweißelektrode.* Die Widerstandsschweißelektrode besteht vollständig aus einer innigen Mischung von Cu u. C-Pulver, wobei das Gewicht des C etwa 0,25—0,75% der Mischung ausmacht. Es kann aber auch lediglich die arbeitende Spitze der Elektrode aus diesem Material bestehen u. durch Löten, Schweißen oder eine mechan. Verb. mit dem Hauptteil befestigt sein. Nach einem bewährten Verf. werden gepulvertes Cu u. künstlicher Graphit 4—6 Stdn. in einer Kugelmühle gemischt, in einer Normalstahlform bei etwa 59 000 lbs./sq.in. (41,48 kg/qmm) gepreßt u. dann in einer H-Atmosphäre auf etwa 950° erhitzt. Von dem Cu-Pulver sollen etwa 85% durch ein 300Maschen-Sieb u. die Gesamtheit durch ein 200 Maschen-Sieb fallen. Aus den so geformten Blöcken werden die Elektroden oder ihre Spitzen durch geeignete mechan. Bearbeitung hergestellt. (A. P. 2 436 205 vom 20/12. 1946, ausg. 17/2. 1948.) 802.6507

**Surface Combustion Corp.,** übert. von: **Ralph W. Hodil,** Toledo, O., V. St. A., *Reinigen von Metalloberflächen zum Aufbringen von Metallüberzügen.* Gegenstände aus Eisen oder Stahl, die verzinkt, verzinkt, galvanisiert oder angestrichen werden sollen, werden dadurch gereinigt, daß sie in einem geschmolzenen Pb-Bad auf eine Temp. von mindestens 1300° F (705° C), dem F. von FeCl<sub>3</sub>, erhitzt u. dann in einer Cl-haltigen oxydierenden Atmosphäre mit einer FeCl<sub>3</sub>-Schicht bedeckt werden, von der sie durch erneutes Einführen in ein Pb-Bad wieder befreit werden. Nach dem Abkühlen in Schutzgas auf 800—900° F (427—482° C) gelangt das Gut in einen Behälter mit dem geschmolzenen Überzugsmetall. — Zeichnung. (A. P. 2 437 528 vom 8/6. 1945, ausg. 9/3. 1948.) 802.6513

**American Rolling Mill Co.,** Middletown, übert. von: **Kasimir Oganowski,** Franklin, O., V. St. A., *Aluminiumüberzüge auf Metallen.* Drähte, Bänder oder Bleche, vorzugsweise aus Eisen, werden durch ein geschmolzenes Al-Bad geführt. Die Eintauchstelle ist von einer Haube überdeckt, in der eine reduzierende Atmosphäre herrscht u. in der Alkalimetall-, bes. Na-Dämpfe erzeugt werden. Auf diese Weise wird ein gutes Haften des geschmolzenen Metalls am Grundmetall erreicht. — Zeichnung. (A. P. 2 437 919 vom 19/7. 1945, ausg. 16/3. 1948.) 802.6517

**Harshaw Chemical Co.,** Eulyria, übert. von: **Arthur H. du Rose, Euclid, O.,** V. St. A., *Elektrolytische Nickelbäder.* In Vernickelungsbädern, die das Ni zu mindestens  $\frac{1}{3}$  in Form von NiCl<sub>2</sub> enthalten (Rest NiSO<sub>4</sub>), wird die zur Regelung des p<sub>H</sub>-Wertes auf 2,5—5,0 üblicherweise zugegebene Borsäure durch Fluoride (I) ersetzt, um eine verbesserte Struktur des Nd. zu erzielen. Geeignete I sind: NaF, KHF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub> u. NiHF. Der Zusatz erfolgt in Mengen von 15—30 g NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> im Liter, oder bei Verwendung von anderen Fluoriden in Mengen, die dem obengenannten Gewicht an NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> äquivalent sind. (A. P. 2 436 690 vom 12/3. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 805.6521

**Dewey and Almy Chemical Co.,** North Cambridge, übert. von: **Dunbar L. Shanklin,** Winchester, Mass., V. St. A., *Schutzschicht für geschmolzene Zinkbäder.* Die Zus. der Schutzschicht ist: 4,6—20(%) NH<sub>4</sub>Cl, 1,1—15 ZnO u. Rest Alkalichlorid u. ZnCl<sub>2</sub>, in den Verhältnissen zwischen 15 : 85 u. 45 : 55. Dabei soll der Geh. an NH<sub>4</sub>Cl den Geh. an ZnO übersteigen. Bes. geeignete Mischungen sind: 1. 35 KCl, 59,8 ZnCl<sub>2</sub>, 4,6 NH<sub>4</sub>Cl u. 1,1 ZnO; 2. 10 NaCl, 32,4 KCl, 51,9 ZnCl<sub>2</sub>, 4,6 NH<sub>4</sub>Cl, 1,1 ZnO; 3. 14,2 KCl, 80,1 ZnCl<sub>2</sub>, 4,6 NH<sub>4</sub>Cl, 1,1 ZnO; 4. 10 NaCl, 15,5 KCl, 59,5 ZnCl<sub>2</sub>, 10 NH<sub>4</sub>Cl, 5 ZnO; 5. 17 KCl, 68 ZnCl<sub>2</sub>, 10 NH<sub>4</sub>Cl, 5 ZnO; 6. 10 NaCl, 24 KCl, 51 ZnCl<sub>2</sub>, 10 NH<sub>4</sub>Cl, 5 ZnO. Infolge des niedrigen eutekt. F. von KCl u. ZnCl<sub>2</sub> ist es möglich, den F. der Mischung unter dem des Zn u. dem Destillationspunkt des NH<sub>4</sub>Cl zu halten. Wird die Mischung auf das fl. Zn-Bad aufgebracht, so schm. sie sofort u. ergibt nach Klärung eine sehr dünnfl. Oberflächenschicht. (A. P. 2 443 169 vom 1/2. 1947, ausg. 8/6. 1948.) 802.6523

**Libbey-Owens-Ford Glass Co.,** übert. von: **Romey A. Gaiser** und **Paul T. Mattimore,** Toledo, O., V. St. A., *Herstellung von Silberüberzügen.* Um schwer versilberbare Gegenstände aus plast. MM. mit einem Ag-Überzug zu versehen, werden die Gegenstände zunächst der Einw. von SiCl<sub>4</sub>- oder TiCl<sub>4</sub>-Dämpfen ausgesetzt, mit dest. W. oder mit

einer SnCl<sub>2</sub>-Lsg. gewaschen u. in einem red. Ag-Bade versilbert. Die Badfl. wird wie folgt zusammengestellt: 1. Ag-Lsg. (I): 20 g AgNO<sub>3</sub> werden in 400 ccm dest. W. gelöst u. mit etwa 50 ccm NH<sub>3</sub>-Lsg. versetzt; 2. Reduktionslsg. (II): 90 g Zucker werden in 1 Liter dest. W. unter Zusatz von 4 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) gelöst. 1 Vol.-Teil II wird mit 4 Vol.-Teilen I vermischt. (A. P. 2 439 654 vom 18/9. 1943, ausg. 13/4. 1948.) 834.6527

P. R. Mallory & Co., Inc., Indianapolis, übert. von: Joseph S. Williams und Walter R. Binai, New Augusta, Ind., V. St. A., *Elektrolytische Abscheidung von Silber*. Zur Erzeugung dicker u. homogener Ndd. von Ag wird betreffende Gegenstand zuerst verkupfert, dann abgspült, 20 Sek. mit einem Ag-Bad (I) bei einer Stromdichte von 30 Amp/sq. ft. (3,2 Amp/qdm) zum Abscheiden einer Deckschicht behandelt, u. schließlich mit einem stark gerührten Ag-Bad (II) bei einer Stromdichte von 30 Amp/sq. ft. oder bei einer Stromdichte von 45—250 Amp/sq. ft. (4,8—21,5 Amp/qdm) mit einem zirkulierenden Elektrolyten. I enthält im Liter: 2,00—2,75 (g) AgCN, 150—180 KCN u. 15—20 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Temp. 90—95°; II enthält im Liter: 105—115 AgCN, 140—150 KCN, 65—70 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 2—5 KOH, Temp. 118—122°. Zur Erzielung glänzender Ndd. können CS<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden. (A. P. 2 435 525 vom 5/5. 1942, ausg. 3/2. 1948.) 805.6527

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: William F. Spæer, Leonia, N. J., V. St. A., *Aluminiumoxydüberzüge auf Aluminiumgegenständen mit geringen Kupfergehalten*. Bei der anod. Herst. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Überzügen mit guter Korrosionsbeständigkeit muß verhindert werden, daß der Nd. Cu enthält, obwohl der Elektrolyt einen Teil des Cu der Al-Gegenstände auflöst. Der Elektrolyt besteht aus einer wss. Lsg. von 10—25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etwa 0,2—1% CrO<sub>3</sub> oder einer entsprechenden Menge Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. etwa 1% des Cu-Geh. der zu behandelnden Gegenstände. Beispiel: Nieten aus Al-Cu-Mg-Mn mit etwa 4% Cu wurden in einem wss. Elektrolyten, enthaltend 16% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1% CrO<sub>3</sub> u. etwas Cu, bei 70° F (21° C) mit 6 Amp/sq. ft. (0,65 Amp/qdm) u. 28 V etwa 40 Min. anod. behandelt. (A. P. 2 437 620 vom 31/8. 1943, ausg. 9/3. 1948.) 802.6531

Joseph Schulein, Corvallis, Oreg., V. St. A., *Regenerierung von Chromsäurelösungen für die anodische Oxydation von Aluminium*. Bei der anod. Behandlung von Al mit CrO<sub>3</sub>-Bädern bildet sich Al-Dichromat mit 92% CrO<sub>3</sub> u. 8% Al unter Verringerung der freien CrO<sub>3</sub>. Das lösl. Al-Dichromat wird oberhalb eines p<sub>H</sub>-Wertes von etwa 3, vorzugsweise wenig unter 3,5, in unlösl. Al(OH)<sub>3</sub> u. CrO<sub>3</sub> umgewandelt. Für die Praxis ist eine Neutralisation bei einem p<sub>H</sub>-Wert von 3,5—5 am vorteilhaftesten. Der Nd., der aus Al(OH)<sub>3</sub> mit absorbierter CrO<sub>3</sub> besteht, wird filtriert u. ausgewaschen. Die Neutralisation erfolgt durch NaOH oder KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub>. Die Metallionen dieser Alkalien werden entweder elektrolyt. oder durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. BaF<sub>2</sub> ausgefällt. — Schaubilder. (A. P. 2 436 940 vom 2/8. 1946, ausg. 2/3. 1948.) 802.6531

A. H. Cottrell, *Theoretical structural metallurgy*. London: E. Arnold & Co. (VIII+256 S.) 21s.

Karl Kirsten und Georg Ehrleher, Schweißen, Brennschneiden, Löten. 6.—7. Aufl. Hannover: Jänecke. 1948. (96 S. m. 164 Abb.) 8°. = Fachbuch f. metallgewerb. Berufe. Bd. 110. = Für Fortbildung und Praxis. DM 2,20.

J. M. Metalsal, *Aluminum from Mine to Sky*. New York: McGraw-Hill Book Co. \$ 2,50.

Karl Ludwig Zeyen und Wilhelm Lohmann, Schweißen der Eisenwerkstoffe. 2. Aufl. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m. b. H. 1948. (XIV+456 S. m. 304 Abb. u. 58 Zahlentaf.) 8°. = Stahleisen-Bücher. Bd. 6. DM 27,75.

Kurt Rummel, *Inhaltszahlen für die Wärmewirtschaft insbesondere auf Eisen-Hüttenwerken*. Nach Zahlenunterlagen und Versuchsergebnissen, gesammelt vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute durch dessen Energie- und Betriebswirtschaftsstelle. 4. Auflage der „Inhaltszahlen für den Energieverbrauch in Eisenhüttenwerken“. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf. 1947. — Ausgehend von grundsätzlichen Angaben über Leistung und Wärmehaushalt werden in prakt. lückenlosem Umfange der Wärme- u. Kraftverbrauch der Eisenhüttenmänn. Verff., Anlagen, Betriebe u. ganzer Werke behandelt u. hierbei die verschiedenartigsten Betriebsbedingungen berücksichtigt. Die Zahlenwerte sind in Tabellen, Kurven, Flußbildern u. sonstigen graph. Darstellungen übersichtlich geordnet. Eine ausführliche Zusammenfassung wichtiger physikal. u. chem. Kennziffern ermöglicht die Durchführung auch solcher wärmetechn. Rechnungen, die über den Rahmen eines Eisenhüttenwerkes weit hinausgehen. Das sehr umfangreiche Zahlenmaterial aus Theorie u. Praxis macht das Buch zu einem wertvollen Nachschlagewerk für alle, die sich mit dem Wärmeinsatz u. ihrer Überwachung techn. u. wissenschaftlich zu befassen haben. 112.6350

Eduard Houdremont, *Handbuch der Sonderstahlkunde*. Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1945, pursuant to law. Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-863. Published by J. W. Edwards, lithoprinted by Edwards Brothers, Inc., Ann Arbor, Michigan, USA. 1947. 1036 S., 873 Abb., 224 Zahlentafeln. \$ 30,—. — Unveränderter lithograph. Nachdruck des im Springer-Verlag OHG., Berlin, 1943 erschienenen bekannten Fach-Spezialwerkes auf dem Gebiete der Sonderstähle. Die Einteilung des Werkes ist: 1. das Gebiet der Sonderstähle; 2. reines Eisen; 3. Eisen-Kohlenstoff-Legierungen (A. Syst. Eisen-Kohlenstoff; B. prakt. Nutzenanwendung des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms, Wärmebehandlung; C. techn. Kohlenstoffstähle (Werkzeugstähle, Baustähle, chem.-physikal. Eig. der Kohlenstoffstähle, einige Hinweise auf den Einfl. des Kohlenstoffs bei der Stahlherst. und -verarbeitung); 4. legierte Stähle (Manganstähle, Nickelstähle, Chromstähle usw.). Das Handbuch ist unentbehrlich für den Stahlfachmann. 1.6410



Alfred v. Zeerleder, *Technologie der Leichtmetalle*. 1947. Rascher-Verlag Zürich. 364 S., 396 Abb., 62 Tabellen. — Behandelt werden die Leichtmetalle Al, Mg u. ihre Legierungen. Nach einem allg. Überblick über die Metallherstellungsverf. u. die Legierungstheorie werden die mit der Weiterverarbeitung dieser Leichtmetalle zusammenhängenden Fragen ausführlich besprochen. Alle Leichtmetallurgen werden das Erscheinen dieses von einem bekannten Fachmann geschriebenen Buches, das vor allem auf prakt. Ergebnisse abgestellt ist, sehr begrüßen. 118.0442

Alfred v. Zeerleder, *Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen*. 5. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1947. 594 S., 350 Abb. u. 70 Tabellen. DM 18,—. — In der vorliegenden 5. Aufl. des in den Kreisen der Aluminium-Fachleute allg. bekannten Werkes des Vf. ist das Literaturverzeichnis durch die in der Zeit von 1941—1947 erschienenen einschlägigen Veröffentlichungen ergänzt worden u. hat hierdurch eine wertvolle Erweiterung erfahren. Im übrigen ist die bewährte Darst. der 4. Aufl. in unveränderter Form beibehalten worden. 118.0442

## IX. Organische Industrie.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: James B. Castner, Wilmington, Del., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Nitrieren organischer Verbindungen*. Es wird eine Vorr. zum Nitrieren organ. Fl. näher beschrieben, in welcher die Rk. an der Berührungsoberfläche zwischen Säure u. zu nitrrierender Fl. stattfindet. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 438 204 vom 8/2. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 819.411

General Electric Co., New York, N. Y., übert. von: William K. Buchanan, Edinburgh, Schottland, und William Simpson, Manchester, England, *Herstellung wasserfreier Äthers*. Man setzt zu wasserhaltigem Ac.  $\text{SiCl}_4$  in einer Menge, die hinreicht, um das gesamte W. in  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  umzuwandeln, die abfiltriert werden kann. (A. P. 2 446 408 vom 21/8. 1946, ausg. 3/8. 1948. E. Prior. 25/2. 1946.) 819.444

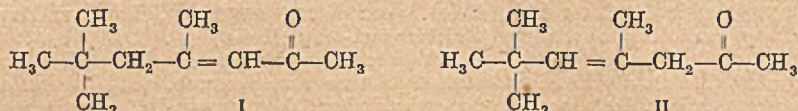
Polymerisable Products Ltd., übert. von: Ernst Bergmann, London, England, *Herstellung von Acetonchloroform (Trichlor-tert.-butylalkohol) (I)*. Die Herst. von I aus Aceton u.  $\text{CHCl}_3$  wird hinsichtlich Ausbeute an Reaktionsprod. dadurch wesentlich gesteigert, daß man als Kondensationsmittel eine Komplexverb. aus KOH u. organ. Lösungsmitteln, bes. Acetale u. Äthylenglykoldialkyläther, verwendet. Aus dieser Verb. wird nahezu alles KOH wiedergewonnen, indem man durch Zugabe von Eis oder Eiswasser das K-Salz des I hydrolysiert. Man kühlt z. B. 1 Liter Acetal in einer vierhalsigen, mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer u. Rückflußkühler versehenen Flasche auf  $0^\circ$  u. gibt langsam 240 g gepulvertes KOH (87%ig.) hinzu, während man die Temp. auf  $0^\circ$  hält. Es bildet sich zwischen KOH u. Acetal eine Komplexverb.; wenn alles KOH zugefügt ist, wird das Gemisch noch 1 Stde. gerührt, hierauf werden langsam 220 ccm Aceton u. 240 ccm  $\text{CHCl}_3$  zugegeben, wobei die Temp. nicht über  $5^\circ$  steigen darf. Das Gemisch wird nun weitere 2 Stdn. gerührt u. das Reaktionsprod. hierauf mit 1 kg Eis versetzt, so daß durch Einw. des W. auf das K-Deriv. des I Alkohol frei wird u. Kalilauge entsteht. Das Gemisch trennt sich nun in 2 Schichten, die untere ist Kalilauge, die obere enthält die organ. Verb., sie wird getrocknet u. fraktioniert destilliert. Das I stellt eine weiße Krystallmasse dar. Geeignete andere Lösungsmittel, die mit KOH Komplexe bilden, sind: Acetaldehyddiisopropyl-, Acetaldehyddibutyl-, Butyraldehyddimethyl-, Butyraldehyddibutyl-, Formaldehydäthylenglykol-, Acetaldehydäthylenglykolacetal, Acetonäthylenglykol-, Methyläthylketonäthylenglykolketal, Äthylenglykoläthylbutyl-, Äthylenglykoldiäthyl-, Äthylenglykoldibutyl-, Propylenglykoldiäthyl-, Phenyläthylenglykoldiäthyläther. (A. P. 2 446 453 vom 17/11. 1943, ausg. 3/8. 1948.) 819.446

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Arthur G. Weber und Clarence D. Bell, Wilmington, Del., V. St. A., *Darstellung von Äthylendiamin. Aminoacetonitril (I)* wird zusammen mit  $\text{NH}_3$  bei Temp. zwischen  $25$  u.  $300^\circ$  u. Drucken zwischen  $100$  u.  $500$  at durch eine röhrenförmige Reaktionszone geleitet, die alkalifreie Hydrierungskatalysatoren, z. B. Ni-Legierungen, Cu-Chromat, Co-Verbb. u. ähnliche enthält, die auf Kieselgur, Silicagel oder anderen porösen inerten Trägern niedergeschlagen sein können. Die Rk. wird innerhalb von 20 Stdn. in mehreren Stufen durchgeführt, wobei die Partialdrucke von I u.  $\text{NH}_3$  variiert werden u. gegebenenfalls Wasserdampf zugesetzt wird. (A. P. 2 436 368 vom 27/6. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 805.548

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: George R. Lake, Long Beach, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Methyläthylketon aus azetotropischen Destillaten durch Extraktion mittels Tetraäthylenglykol (I)*. Toluol (II) u. nicht arom. KW-stoffe enthaltende KW-stoff-Fractionen werden, um das II von den im gleichen Siedebereich destillierenden Aliphaten zu trennen, in Ggw. einer hinreichenden Menge Methyläthylketon (III) einer azetotrop. Dest. unterworfen, wobei die Aliphaten zusammen mit dem III übergehen, während II, nahezu vollständig getrennt von allen übrigen KW-stoffen, im Rückstand verbleibt. Aus dem Destillatgemisch von III u. Aliphaten wird das erstere mit einer für die Extraktion von III hinreichenden Menge I herausgelöst. Außer I

kommen als Extraktionsmittel noch in Frage: Resorcin, p-Chlorphenol, Phenol, Xylenol, Pyrogallol, Bronzocatechin, Kresylsäure, Di-, Tri-, Tetra- u. Hexäthylenglykol, Dipiopylenglykol, Mono-, Di- u. Triäthanolamin, 2-Methylpropanolamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Diäthylendiamin, Triäthylentriamin, Diphenylamin, Xylidin, Anilin, o-Phenylendiamin, α-Naphthylamin, Phenylhydrazin, Essig-, Propion-, u. Ameisensäure, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tert. Butyl- u. n-Propylalkohol, Methyläthylketon u. Aceton, Cyclohexanon, Monoäthyläther des Diäthylenglykols u. Äthyläther des Äthylenglykols, Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol, D.oxan, Morpholin, Piperidin u. Thiophen, Nitromethan, -äthan u. -propan. (A. P. 2 444 893 vom 18/10. 1941, ausg. 6/7. 1948.) 819.603

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Thomas F. Doumani, Long Beach, und Joseph Francis Cuneo, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung ungesättigter Ketone*. Olef.n. KW-stoffe, wie Isobutylene, Diisobutylene, 2,3-Dimethylpenten, Cyclohexen, Dimethylcyclopenten, Äthylen, n-Buten u. n-Octen, geben mit Säurechloriden, wie Chloride der Essig-, Propion-, Butter-, Cyclohexylbutter-, Phenylessig-, Maloin- u. Bernsteinsäure, in der Dampfphase, also bei Temp. zwischen 100 u. 500°, in Abwesenheit von Katalysatoren ungesätt. Ketone. Man mischt z. B. Acetylchlorid u. Diisobutylene bei Raumtemp. im Mengenverhältnis von 1 Mol zu 1 Mol, verdampft das Gemisch u. läßt es bei n. Druck durch eine Reaktionszone treten, deren Temp. auf 200° gehalten wird. Das gebildete Keton wird vom Reaktionsprod. durch Dest. abgetrennt, es stellt ein Gemisch von 2 *Methyloctenylketonen* dar, welche die Struktur I u. II besitzen:



An Stelle der Säurechloride können auch organ. Säureanhydride in Ggw. organ. oder anorgan. Halogenide (z. B. solche der Metalle der 2. u. 3. Gruppe des Period. Syst., bes. Ca, Cd, Fe, Co, auch Sb u. Sn, die auf Trägerstoffen, z. B. Kohle, Al- u. Silicagel, niedergeschlagen sein können, ferner Äthyl- u. Isobutylhalogenide) zusammen mit den ungesätt. KW-stoffen in Rk. treten. Z. B. werden Essigsäureanhydrid (III) u. Diisobutylene (IV) verdampft u. im Verhältnis 8 Mol. III zu 1 Mol IV gemischt bei 200° in einer Menge von 0,5—1 ml/Min. über 100 ml eines Metallhalogenids geleitet. Dabei werden ca. 40% IV in Keton umgewandelt. (A. P. 2 438 334 vom 22/11. 1943, ausg. 23/3. 1948.) 819.610

\* Distillers Co. Ltd., übert. von: Reginald H. Hall und Karl H. W. Tuereck, *Essigsäureanhydrid (I)*. Man oxydiert katalyt. Acetaldehyd in fl. Phase mit O<sub>2</sub> u. leitet das Reaktionsprod. kontinuierlich in den mittleren Teil einer Kolonne, in der ein Druck von 80—200 mm, zweckmäßig von 150—160 mm, u. ein Rückflußverhältnis von 1:1 bis 3:1 herrschen. Die Temp. beträgt am Boden der Kolonne über 70°, z. B. 83°, in der Mitte 68° u. am Kopf 61°. Das Reaktionsprod. enthält z. B. 34,9% I, 50,7% Essigsäure, 8,0% W., 4,3% Acetaldehyd, 0,9% Methylacetat, 0,7% Perverbb. u. 0,6% eines Gemisches von Co- u. Cu-Acetat. Am Boden sammelt sich eine Fl. an, die zu 85,2% aus I u. zu 14,8% aus Essigsäure besteht. Hieraus sind durch Dest. 94% I erhältlich, das frei von W. u. Perverbb. ist. (E. P. 589 940, ausg. 3/7. 1947.) 809.644

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Schottland, übert. von: Bruce Duvál und Karl Heinrich Walter Tuereck, Banstead, England, *Äthylcapronsäure (I)* erhält man in farblosem Zustand dadurch, daß man α-Äthyl-β-piopylacrolein (II) mit überschüssigem H in der fl. Phase in der Weise hydriert, daß das Reaktionsprod. zum größten Teil in α-Äthylhexaldehyd (III) u. zum kleineren Teil (in Mengen, die, bezogen auf das Gewicht des Gemisches, 1—20% betragen) β-Äthylhexanol (IV) umgewandelt wird, bis keine ungesätt. Verbb. mehr vorhanden sind, u. dann das III in fl. Phase in Abwesenheit eines Katalysators bei Temp. von 50—70° der Oxydation mit O<sub>2</sub> unterwirft. — Farbloses II, Kp.<sub>75</sub> 172°, hydriert man mit RANEY-Ni bei 50°, bis das Reaktionsgemisch ca. 20% IV enthält u. die ungesätt. Verbb. verschwunden sind. Man filtriert nun vom RANEY-Ni, fraktioniert u. oxydiert die von 162—164° übergehende Fraktion unter Rühren mit O<sub>2</sub> bei 50—70°. Nachdem 70% des Aldehyds oxydiert worden sind, läßt die Rk. nach. Bei der Dest. des Reaktionsgemisches erhält man prakt. farblose I, Kp.<sub>75</sub> 108°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4260, D<sub>15</sub><sup>21</sup> = 0,908, in 99,6%ig. Reinheit. — Die niedriger sd. III-Fraktion zeigt eine schwach gelbliche Färbung, die beim Belichten an der Sonne schnell verschwindet. Das so gereinigte III kann zur Oxydation in einem anschließenden Ansatz verwendet werden. — Das vor der Oxydation durch fraktionierte Dest. entfernte

IV kann zur Herst. von als Plastifizierungsmittel dienenden Phthalsäureestern verwendet werden. (A. P. 2 444 399 vom 23/10. 1946, ausg. 29/6. 1948. E. Prior. 26/10. 1945.) 813.648

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Schottland, übert. von: Alec Elce, Banstead, Reginald Harold Hall, Sutton, und Karl Heinrich Walter Tuercik, Banstead, England, *Oxydation von Mesityloxyd mit molekularem Sauerstoff*. Die Oxydation von Mesityloxyd (I) mit mol. O<sub>2</sub> in Ggw. eines Oxydationskatalysators, z. B. Mn-, Ni-, Cu-, Co- oder V-Acetat, bei Temp. von 70—120° führt zur  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetylacrylsäure (II), kryst. Körper, F. 100°, Kp.<sub>0,5</sub> 100°, einem Zwischenprod. für andere organ. Verbindungen. Die Herst. von II wird vorteilhaft so ausgeführt, daß man I kontinuierlich oxydiert u. aus dem Oxydationsgefäß kontinuierlich ein Gemisch abzieht, das nicht weniger als 50 Gew.-% unverändertes I enthält. — In einem Rührkessel mit Rückflußkühler erhitzt man ein Gemisch von 2100 (Teilen) I (Kp.<sub>760</sub> 126°), 900 Essigsäure, 1,5 Co-Acetat u. 0,2 Cu-Acetat auf 100° u. bringt O<sub>2</sub> mit dem Reaktionsgemisch mit solcher Geschwindigkeit in innige Berührung, daß das austretende Gas noch mindestens 50% O<sub>2</sub> enthält. Hat die Absorption von O<sub>2</sub> prakt. aufgehört, wird die Fl. unter red. Druck destilliert. Nach dem Abtrennen von unverändertem I zusammen mit Essigsäure als Destillat wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Die 3 bei 1 mm Druck erhaltenen Fraktionen sd. bei 48—53°, 87—89° u. 92—120°. Die höchstsd. Fraktion u. der Rückstand bestehen zum größten Teil aus II; die anderen zwei Fraktionen sind aus Oxydationsprodd. von I. Die Egg. der niedrigst sd. Fraktion betragen nach der Reinigung: Kp.<sub>1</sub> 48—50°, Kp.<sub>760</sub> 164°, n<sub>D</sub><sup>20,3</sup> = 1,4373, Mol.-Gew. ca. 120, Bruttoformel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, lösl. in W., enthält eine Acetylgruppe, ergibt durch Behandlung mit Alkali Aceton, mit Säure Methylglyoxal. (A. P. 2 443 818 vom 4/3. 1946, ausg. 22/6. 1948. E. Prior. 26/2. 1945.) 813.660

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Morris T. Shattuck, Charleston, W. Va., V. St. A., *Kontinuierliche Herstellung von Glykolsäure*. Bei der kontinuierlichen Herst. von Glykolsäure aus Formaldehyd (I) u. CO in mehreren Reaktionsgefäßen wird I period. in das Reaktionsgemisch eingeführt, wobei die Konz. von I im Gemisch unter dem Wert gehalten wird, bei dem sich unerwünschte Mengen an Methylformiat u. anderen Nebenprodd. bilden können. Diese period. Zuführung von I wird so durchgeführt, daß die Konz. an I in der Reaktionszone immer höchstens 6—10 u. mindestens 0,05—1,5% bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsgemisches beträgt. — 86,2 (lbs.) eines Rücklaufgemisches zusammen mit einer I-Lsg., die 7,4 I, 5,0 W. u. 1,4 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator enthält (I-Konz. des Gesamtgemisches ca. 7,6%) werden auf 205° vorerhitzt, mit 26,0 CO versetzt u. bei 9300 lbs./sq. in. in ein Druckgefäß eingebracht. Bei 204—220° gelangt das erhaltene Gemisch nacheinander durch 2 weitere Reaktionsgefäße. Beim Übergang aus dem dritten in 3 weitere ebenfalls bei 204—220° gehaltene Reaktionsgefäße wird das Reaktionsgemisch, dessen I-Konz. auf ca. 0,9% abgesunken ist, erneut mit 8,4 I u. 5,6 W. versetzt, wobei die Konz. auf 7,6% ansteigt. Beim Übergang aus dem 6. Reaktionsgefäß in 4 weitere Reaktionsgefäße beträgt der I-Geh. des Gemisches 0,9%. Man versetzt hier wieder mit 9,9 I u. 6,6 W. u. hält die Temp. weiter auf 204—220°. Nach dem Durchgang durch das letzte Reaktionsgefäß erhält man nach dem Abkühlen u. Reduzieren des Druckes 3,7 CO-Abgas u. 152,8 eines Prod. mit einem I-Geh. von 0,25%. 86,2 des Prod. werden in den Kreislauf zurückgeführt u. 66,6 werden aufgearbeitet. Diese 66,6 enthalten 58,1 Glykolsäure, 0,17 I, 4,3 Methylformiat u. andere Nebenprodd., 2,6 W. u. 1,4 Schwefelsäure. (A. P. 2 443 482 vom 6/8. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 813.679

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William E. Grigsby, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Estern*. Man behandelt bei Temp. unter 100°, vorteilhaft bei —10 bis +80°, cycl. Äther, wie Äthyl-, 1,2-Propylen-, 1,3-Propylenoxyd, Dioxan, Polymethylenoxyde, vor allem aber Tetrahydrofuran (I), im Gemisch mit geeigneten sauren Katalysatoren, wie Schwefel-, Phosphor-, Benzolsulfonsäure, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub> (II) usw., mit Ketenen, bis kein Keten mehr absorbiert wird. — Die erhaltenen cycl. Ester sind wertvolle Lösungsmittel, Plastifizierungsmittel u. Zwischenprodd. zur Herst. anderer organ. Produkte. — Ca. 0,6 Mol Ketengas schiebt man 3 Stdn. lang bei 0° durch ein gerührtes Gemisch von 39,0 (g) I u. 0,5 II (gelöst bei 0°). Das fl. Gemisch nimmt dabei um 4,3 an Gewicht zu. Man gibt nun Na-Methylat in Methanol unter Kühlen zu dem Reaktionsgemisch, dest. die niedrigsd. Anteile schnell bei vermindertem Druck u. dann bei ca. 68° u. einem Druck von 2,5 mm  $\epsilon$ -Caprolacton, VZ. 468 (theoret. 492) in einer Menge von 3,1 g ab. (A. P. 2 443 451 vom 12/9. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 813.683

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Edward C. Kirckpatrick, Wilmington, Del., V. St. A., *Abtrennung von Methionin aus den Produkten der Hydrolyse von  $\alpha$ -Amino-*

*γ*-methylmercaptobutyronitril. Man hydrolysiert Methioninnitril mittels heißer verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von ca. 50%, neutralisiert das Reaktionsprod. durch Zugabe von NH<sub>3</sub> bis zu einem p<sub>H</sub> 5–6 u. versetzt das Ganze nun mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wodurch ein Methionin, teeriges Koagulat u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltender Nd. entsteht, den man mit einer nahezu gesätt. methioninhaltenen wss. Lsg. wäscht, hierauf in W. löst, von abgeschiedenen Teerprodd. trennt u. aus W. umkrystallisiert. (A. P. 2 443 391 vom 26/9. 1945, ausg. 15/6. 1948.) 819.879

Socony-Vacuum-Oil Co., New York, N. Y., übert. von: Everett Gorin und Charles Burke Miles, Dallas, Tex., V. St. A., *Herstellung von Phosgen*. Die Darst. wird durch Einw. von CO auf HCl in Ggw. eines Gemisches von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + CuCl<sub>2</sub> ausgeführt, wobei folgende Rkk. vor sich gehen: 1. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2HCl + O = 2CuCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; 2. 2CuCl<sub>2</sub> + CO = COCl<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Cu-Verbb. werden auf hochporösem feuerfestem Material, z. B. Silicagel, aktivierte Tonerde, feinverteilt, wobei das Material eine Korngröße hat, die ein 100–200 Maschen-Sieb passiert. Die Cu-Menge soll 10–30% des Trägermaterials betragen. Die Rk. wird bei 500–525° ausgeführt, außerdem kann Druck bis zu 10 at angewandt werden. Bei Benutzung einer Spezialapp. (Beschreibung u. Abb.) läßt sich das Verf. kontinuierlich durchführen. (A. P. 2 444 289 vom 13/8. 1945, ausg. 29/6. 1948.) 805.1037

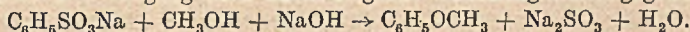
Standard Oil Development Co., übert. von: Robert P. Ferguson, Cranford, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schwefelkohlenstoff*. In einem Spezialapp. wird in kontinuierlichem Verf. eine Suspension von feinverteilter C in gasförm. S auf 1400–1600° F (760–871° C) erhitzt. C u. S werden im Gegenstrom eingeleitet u. in einer besonderen Reaktionszone vor dem Mischen zuerst ein Teil des C durch Zuführung von Luft verbrannt, um die nötige Wärme für die endotherme Rk. zwischen den Komponenten zu erzeugen. Das Gemisch der Reaktionsgase wird durch ein Filter zur Abscheidung von Asche u. unverbrauchtem C geleitet. Als C-Komponente wird feingemahlener Koks von einer Korngröße benutzt, die durch ein 200 Maschen-Sieb hindurchgeht. (A. P. 2 443 854 vom 6/3. 1943, ausg. 22/6. 1948.) 805.1043

Mallinekrodt Chemical Works, St. Louis, übert. von: August H. Homeyer, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Dimethylharnstoff (III)* erhält man durch Umsetzen von Methylamin (I) u. Phosgen (II) (wobei II in geringeren als den theoret. erforderlichen Mengen verwendet wird) in wss. Medium bei 50° nicht übersteigenden Temp. unter Zugabe von kaust. Alkalien in solcher Menge, daß zu keiner Zeit ein merklicher Überschuß an Alkali vorhanden ist. — In einem mit Glas ausgekleideten Reaktionsgefäß schiebt man durch 55,1 lbs. einer wss. 34,3%ig. I-Lsg. unter Rühren einen II-Strom (ca. 5 lbs. pro Stde.) u. hält dabei die Reaktionstemp. durch äußere Kühlung auf 18°. Nach der Zuführung von mehreren lbs. II beginnt man mit der Zugabe von 9,7 nNaOH, die man in Mengen zugibt, die gerade immer zum Umsetzen des durch die Rk. von I mit II freierwerdenden Chlorids ausreichen. Nach Zugabe von 80% der theoret. erforderlichen Menge II wird die Zulaufgeschwindigkeit pro Stde. etwas verringert u. die Umsetzung bei niedrigerer Temp. zu Ende geführt. Die zugegebene Gesamtmenge an II beträgt 29,4 lbs. oder 98% der theoret. erforderlichen Menge. Man erhält 155 lbs. einer III, nicht umgesetztes I u. etwas NaCl enthaltenden Lsg., die man durch Erhitzen unter vermindertem Druck konzentriert. Das trockene Gemisch extrahiert man mit heißem Chlf., Bzl. oder wasserfreiem Alkohol. Durch Abtreiben des Lösungsm. oder Krystallisieren unter geeigneten Bedingungen erhält man 24 lbs. III (Ausbeute ca. 90%). An nicht umgesetztem I erhält man ca. 10%. — Arbeitet man in derselben Weise, jedoch bei Temp. von 30–35° u. mit einer die theoret. erforderliche Menge um 5,5% übersteigenden Menge II, so erhält man unreines III in einer Ausbeute von nur 81% u. 14% nicht umgesetztes I. (A. P. 2 444 023 vom 18/11. 1946, ausg. 29/6. 1948.) 813.1054

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Maynard S. Raasch und Clement W. Theobald, *Ketone*. Man erhält Cyclopentenone, wenn man CO unter einem Druck von mehr als 500 at bei 180–250° mit einem substituierten 1.3-Butadien behandelt. Der Substituent am C-Atom 2 ist Alkyl oder Alkoxy, der an 3 kann Alkyl oder Alkoxy sein. Ein Lösungsm. wird bei p<sub>H</sub>-Werten von 2–6 verwendet, u. die Zugabe eines Polymerisationsinhibitors, wie Hydrochinon (I), Phloroglucin usw. ist zweckmäßig. — Eine Lsg. von 80 (Teilen) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 3 CH<sub>3</sub>COOH u. 41 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (gesätt. mit I) mit einem p<sub>H</sub> 3,9 schüttelt man in einem mit Ag ausgekleideten Schüttelgefäß, nachdem der O durch N verdrängt worden ist, mit CO bei 385 at u. 200°. Der Druck wird auf 850 at u. dann im Verlauf einer Stde. auf 950 at erhöht. Die Rk. ist im wesentlichen in 2 Stdn. beendet. Nach 6 Stdn. wird abgekühlt u. die C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Schicht von den unlösl. KW-stoffen dekantiert u. destilliert. Man erhält 3,4-Dimethylcyclopentenon, Kp.<sub>9</sub> 73–79°. — In ähnlicher Weise erhält man

aus 2-Methyl-1.3-butadien 3-Methylcyclopentenon, Kp.<sub>40</sub> 70—80°. Die erhaltenen Prodd. sind Lösungsmittel u. Zwischenprodd. zur Herst. von Kunstharzen, Duftstoffen, sek. Alkoholen u. zweibas. Säuren. (E. P. 595 161, ausg. 27/11. 1947.) 813.1122

Daniel Tyrer, Stockton-on-Tees, England, Herstellung von Phenoläthern. Man stellt zunächst eine trockene Mischung aus einer anorgan. Base u. dem Alkalisalz einer Arylmonosulfonsäure, z. B. einer solchen des Bzl., Toluols, m-Xylois u. Naphthalins, oder Pyridin- $\beta$ -monosulfonsäure her u. unterwirft das Gemisch bei Temp. zwischen 200 u. 400° der Einw. überschüssigen Dampfes eines gesätt. einwertigen aliph. oder eines cycl. Alkohols, z. B. Methylalkohol, A., Isopropyl-, Isoamylalkohol u. Cyclohexanol u. vertreibt den gebildeten Äther aus dem Reaktionsgemisch mittels des überschüssigen Alkohols. Als anorgan. Basen kommen vor allem Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate von Erdalkalimetallen oder von Mg in Frage. Auch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sind geeignet. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



100 (Teile) in W. gelöstes K-Benzolsulfonat werden mit 50 Ca(OH)<sub>2</sub> gemischt, der entstandene Brei wird unter Rühren erhitzt, so daß eine trockene, gekörnte M. gebildet wird, die man in einem Reaktionsgefäß auf 380—400° erhitzt, während man trockenen Methylalkoholdampf in einer Menge von 300 pro Stde. darüber leitet. Die austretenden Dämpfe werden kondensiert, das Kondensat wird zwecks Entfernung des Methylalkohols fraktioniert destilliert. Der Rückstand enthält 46,8 Rohanisol, 2,4 Phenol u. wenig W.; er wird zwecks Entfernung des Phenols mit einer verd. Alkalisg. gewaschen; das Rohanisol wird durch Dest. gereinigt. Man erhält 44 Teile. (A. P. 2 445 500 vom 22/5. 1945, ausg. 20/7. 1948. E. Prior. 9/6. 1944.) 819.1262

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Charles Arthur Cross, Northwich, England, Herstellung von Phenolen. Man leitet bei n. Druck ein nicht tert. Amin u. einen mol. Überschuß an Dampf (5—50 Mol Dampf: 1 Mol Amin) über Al-Katalysatoren bei Temp. oberhalb 350°, vorzugsweise bei 400—450°. Solche Amine sind Anilin, Diphenylamin, Monoäthylanilin,  $\alpha$ -Naphthylamin u. m-Toluidin. Der vorzugsweise in Kügelchen angewendete Katalysator wird aus Boehmit [AlO(OH)] gewonnen, indem man diese Verb. einige Stdn. auf 300—400° erhitzt. Boehmit erhält man durch Fällung von Al-Salzen oder Na-Aluminat. (A. P. 2 438 694 vom 11/12. 1945, ausg. 30/3. 1948. E. Prior. 22/12. 1944.) 819.1281

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: Edwin R. Erickson, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Herstellung von Dialkylpolyoxyphenolen. Man bringt ein Alkyl- oder Aralkylhalogenid in Ggw. von wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> unter Benutzung eines absol. Alkohols mit 1—3 C-Atomen als Lösungsm. mit einem Polyoxyphenol, z. B. Hydro-, Chlorhydro-, Tolhydrochinon, Brenzcatechin, Phenylbrenzcatechin, Resorcin, Naphtho- u. Phenylhydrochinon, zur Reaktion. Aus 1 (Teil) Hydrochinon (I) u. 4 Chlor-äthylchlorbenzol erhält man bei Ggw. von 2,48 geschmolzenem ZnCl<sub>2</sub> in 1,25 absol. A. 3,25 2.5-Bis-(dichlorphenyläthyl)-hydrochinon mit F. 40—55°, aus I u. tert. Butylchlorid 2.5-Di-tert.-butylhydrochinon mit F. 213,4°. In ähnlicher Weise erhält man die folgenden Verb.: 2.4-Di-tert.-butylbrenzcatechin, F. 98—100°; 2.5-Di-tert.-amylhydrochinon, F. 179,4—180,4°; 2.5-Diphenyläthylhydrochinon, F. 60—64°; 2.5-Di-tert.-butyl-3-chlorhydrochinon, F. 157—158°. (A. P. 2 439 421 vom 4/8. 1944, ausg. 13/4. 1948.) 819.1288

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Harold M. Day, Cos Cob, und David W. Jayne jr., Old Greenwich, Conn., V. St. A., Herstellung von Isopropyliden-p-phenoxy-2-äthanol-p-phenoxyessigsäure, HOOC·CH<sub>2</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH (I). Man läßt ein Alkalisalz des Isopropylidendiphenol, ein Halogenhydrin u. ein Alkalisalz einer Halogenessigsäure aufeinander einwirken. Durch Behandlung des Reaktionsprod. mit einer Säure wird aus dem Salz die freie Säure gewonnen. Zur Anwendung gelangen z. B.: 262 (Teile) Monokaliumsalz des Isopropylidendiphenols (I Mol) (II), 80,5 Äthylchlorhydrin (1 Mol) (III), 64 KOH (IV), 133 K-Salz der Monochlor-essigsäure (1 Mol) (V); II u. III werden am Rückfluß ca. 4 Stdn. in A. erhitzt, gebildetes KCl wird abfiltriert. Der filtrierten alkohol. Lsg. werden IV u. eine alkohol. Aufschlammung von V beigefügt, das Gemisch wird ca. 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die Lsg. wird dann nahezu bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in W. gelöst u. die Lsg. mit verd. HCl angesäuert. Das erhaltene Öl wird mit Ae. extrahiert, die Ätherlsg. mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. der Ae. verdampft. Man erhält 1 als hellgelbes Öl. (A. P. 2 444 594 vom 7/8. 1947, ausg. 6/7. 1948.) 819.1704

\* Dow Chemical Co., übert. von: Earl L. Pelton und Andrew A. Holzschuh, Cycloalkyl-essigsäuren. Cycloalkylbuttersäuren werden mit Alkalihydroxyden in Ggw. von Alkali-

acetaten auf 375—430° erhitzt. Auf diese Weise wird z. B. Cyclohexylbuttersäure mit 54,6% ig. Ausbeute in *Cyclohexylessigsäure* übergeführt. (A. P. 2 425 343, ausg. 12/8. 1947.) 809.2074

\* F. Schwartz, *Synthetischer Campher*. Campher erhält man durch Erhitzen von p-Cymol mit W. oder H u. O im selben Verhältnis wie im W., in Ggw. eines Hydratisierungskatalysators, wie Hg, eine Hg-Verb., z. B. Hg<sub>2</sub>O, HgO, HgS oder HgCl<sub>2</sub>, oder fettsäure Salze, z. B. Na- oder K-Stearat, -Palmitat oder -Oleat. Die Umsetzungssteilnehmer können in Lösungsmitteln, wie CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, gelöst werden. Es wird bei Temp. über 35° gearbeitet. In den Beispielen werden die Umsetzungssteilnehmer a) mit dem Katalysator in Ggw. eines Lösungsm. unter Rückfluß erhitzt, b) bei 10 at in Abwesenheit eines Lösungsm. erhitzt u. c) kontinuierlich über mit dem Katalysator imprägnierten Bimsstein geschickt. (Schwed. P. 118 286, ausg. 11/3. 1947.) 813.2222

Dominion Tar & Chemical Co., Ltd., übert. von: Murray Gray Sturrock, Thomas Lawe und Woodrow Ernest Kemp, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung von Diarylparaffinen*, bes. von *Diaryläthanen* durch Kondensation eines *Bzl.-KW-stoffes* mit einem *gesätt. aliph. Aldehyd* mit wenigstens 2 C-Atomen, z. B. *Acetaldehyd* u. *Paraldehyd*, in Ggw. von Fluorwasserstoff. Die Gewichtsmenge von HF zu Alddehyd steht im Verhältnis zwischen 1,4:1 u. 5:1. — In einem kühlbaren Kupferkessel mit Rührwerk werden 368 (Teile) *Toluol* auf 5° abgekühlt u. 50 wasserfreie HF eingetragen. Dazu wird eine auf 0—5° abgekühlte Lsg. von 22 *Paraldehyd* in 100 *Toluol* bei 0—5° innerhalb ½—2 Stdn. einlaufen gelassen. Es wird noch ½—2 Stdn. bei 0—5° gerührt, danach läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb ½—1 Stde. auf 15° steigen. Danach wird das Gemisch in 200 Teile Eiswasser gegossen u. durchgerührt. Beim Stehen setzt sich eine obere KW-stoff-Schicht ab, welche mit 10% ig. wss. NaOH neutral gewaschen wird. Durch Dest. wird *Diätolyläthan* erhalten. — Ebenso werden 424 (Teile) *Xylolgemisch*, bestehend aus 75,5% m-Xylol u. 24,5 p-Xylol, mit 33,2 *Paraldehyd* in Ggw. von 46,5 wasserfreiem HF bei 0—7° kondensiert. Es entsteht dabei *Di-(m-xylol)-äthan*. — Bei Verwendung von reinem p-Xylol (E. +13,3°) entsteht 2,5,2'.5'-*Tetra-methyl-α,α-diphenyläthan* (F. 64°, Kp.<sub>760</sub> 312—314°). — Mit o-Xylol wird *Di-(o-xylol)-äthan* gebildet. *Naphthalin* wird in Chlorbenzol gelöst u. liefert *Dinaphthyläthan* (F. 95 bis 96°). *Diphenyl* in Chloroformlsg. gibt mit *Paraldehyd* *asymm. Disenyläthan*. (A. P. 2 439 228 vom 14/11. 1944, ausg. 6/4. 1948.) 808.2402

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Ed. Justin-Mueller (Justinius Muller's), *Der Farbaufbau, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet*. Allgemeines über die Grundlagen der Farbenlehre. Verss. zur Erklärung des Auftretens von Farbe bei Pigmentfarben für den Textildruck werden durchgeführt u. die Ergebnisse diskutiert. (Melliand Textilber. 29. 170—73. Mai 1948.) 104.7002

Arthur N. Patterson, *Die Wirkung des Lichtes auf die Wollfaser einjähriger Schafe*. Es wurde festgestellt, daß sich die Spitzen u. diejenigen Teile der Wollfaser, die auf dem Rücken einjähriger Schafe der Sonnenbestrahlung u. der Witterung ausgesetzt sind, färbt. anders verhalten als der übrige Teil der Faser. Von Einfl. ist auch die Dichte des Vlieses. Als Ursache wurde die Aufspaltung der S-Bindungen u. deren Überführung in SH-Gruppen erkannt. Vorschriften zum gleichmäßigen Färben derartigen Materials werden gegeben. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 4. 97. April 1948.) 104.7004

E. Meill, *Beitrag zum Problem des Vergilbens (fading) durch Atmosphärien*. Vergilben (fading) der Färbungen auf Acetatseide wird durch Stickstoffoxyde, bes. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, der Atmosphäre verursacht. Die Celluloseacetatfaser nimmt, wenn sie eine genügend lange Zeit einer entsprechenden Atmosphäre ausgesetzt wird, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf, was dann zum Vergilben (fading) bestimmter Acetatfarbstoffe führt. Diesem Vorgang kann dadurch entgegengewirkt werden, daß man die physikal. Oberfläche der Celluloseacetatfaser ändert. Empfohlen wird, das Textilgüt rauchbeständig auszurüsten. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 5. 81—83. Mai 1948.) 104.7004

Karl Anacker, *Verhalten von Perlon zu sauren Farbstoffen*. Einleitende Ausführungen über das Säurebindungsvermögen von Wolle (I) u. Perlon (II). Während das Säurebindungsvermögen von I 0,08 beträgt, wurde das von II, mit 0,1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt, zwischen 0,005 u. 0,008 schwankend gefunden. Beide Fasern unterscheiden sich färbt. sowohl hinsichtlich des Aufzieh- als auch des Egalisiervermögens häufig recht grundlegend voneinander. Gezeigt werden diese Verhältnisse an Hand der Farbstoffe:

*Anthralangelb G* u. *Anthralanblau G*. Zur Klärung der Frage des unterschiedlichen Aufziehvermögens wird eine Anzahl saurer Farbstoffe, die die gleiche Konst. aufweisen u. sich nur durch die Anzahl der Sulfogruppen voneinander unterscheiden, untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Zahl der Sulfogruppen auf das Ziehvermögen auf Perlon von Einfl. ist. Hinsichtlich des Färbens mit Farbmischungen werden interessante Hinweise gegeben. So konnte festgestellt werden, daß Farbstoffe in der Lage sind einander zu verdrängen, was soweit gehen kann, daß beim Überfärben in einem neuen Bad der gesamte Farbstoff prakt. abgezogen wird. Farbstoffe mit Disulfogruppen bilden im Gegensatz zu solchen mit Monosulfogruppen auf II stärker dissoziierte Verb., die auch im aufgezo-genen Zustand verdrängt werden können. Weitere Einzelheiten über das färber. Verh. von II werden gegeben. (Melliand Textilber. 29. 348—50. Okt. 1948.) 104.7020

Josef Sieger, Über die Entwicklung mechanischer Vorrichtungen im Filmdruck. Kurze Beschreibung der Karussell-Plandruckmaschine u. deren Technik. — Abb. (Melliand Textilber. 29. 351—52. Okt. 1948.) 104.7020

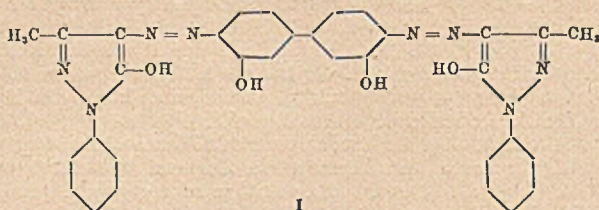
Heinrich Ris, Über vergleichende Belichtungsresultate des amerikanischen, englischen und schweizerischen Blaumaßstabes zur Bestimmung der Lichteinheit. Der amerikan., engl. u. schweizer. Blaumaßstab wurden in Vergleichsvers. dem Tageslicht ausgesetzt u. durch dreimaliges Abdecken drei Ausbleichstufen festgehalten. Die Bewertungszahlen des schweizer. u. engl. Maßstabes sind prakt. gleich. Die Ausbleichstufen des amerikan. Maßstabes sind unscharf u. verschwommen. Eine internationale Standardisierung wird erstrebt. (Textil-Rdsch. [Schweiz] 3. 84—86. März 1948. Basel, I. R. Geigy A.-G.) 285.7086

\* Courtaulds Ltd., übert. von: Walter G. Cameron und Thomas H. Morton, Änderung der färberischen Eigenschaften von cellulosehaltigen Textilmaterialien. Textilien aus Cellulose u. Cellulosederiv. werden dadurch für das Färben mit Säurefarbstoffen aufnahmefähig gemacht, daß man sie mit einem aliph. Aldehyd u. einem substituierten Biguanid oder Guanidin vorbehandelt. Das Material kann mit einer Lsg. imprägniert werden, die die Verb. noch nicht umgesetzt oder teilweise kondensiert enthält. Danach wird bei 60° getrocknet u. zur Vervollständigung der Rk. bei 140—145° erhitzt. (A. P. 2 418 696, ausg. 8/4. 1947.) 813.7021

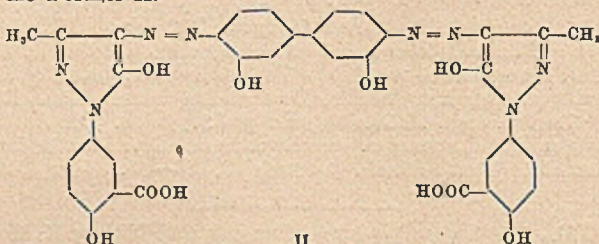
Dow Chemical Co., übert. von: Earl L. Pelton und Charles O. Hutchenreuther, Midland, Mich., V. St. A., Herstellung einer Druckpaste unter Verwendung eines Salzes eines sauren Schwefelsäureesters eines Leukofarbstoffes, welcher aus Tetrabromindigo u. einem Salz einer Naphtholsulfonsäure hergestellt worden ist, z. B. aus 5.7.5'.7'-Tetrabromindigo u. einem Alkalisalz der 1-Naphthol-2-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure u. der 2-Naphthol-7-sulfonsäure. — 3 (Gew.-Teile) eines Indigosol enthaltenden Gemisches der oben beschriebenen Art, welches 22,5—24,3 wasserlös. Dextrin auf 50 Indigosol 04 B enthält, werden mit 5 Harnstoff, 4 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. 1 NH<sub>4</sub>Cl in 27 W. von 60—90° gelöst. In diese Lsg. wird eine dicke Paste (60 Teile) eingerührt, welche 5(%) Maisstärke, 3 Traganthgummi, 0,25 Stearinsäure u. 91,75 W. enthält. — Mit der erhaltenen Paste wird Baumwolltuch bedruckt u. 6 Min. einem Gemisch aus Wasserdampf, Ameisensäure u. Essigsäure ausgesetzt. Nach dem Dämpfen des Tuches wird dieses in Seifenwasser gewaschen, gespült u. getrocknet. (A. P. 2 445 632 vom 5/10. 1945, ausg. 20/7. 1948.) 808.7021

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: Fritz Straub, Kaiseraugst, Jakob Brassel und Peter Pieth, Basel, Schweiz, Herstellung von Disazofarbstoffen aus tetrazotiertem 3.3'-Dioxy-4.4'-diaminodiphenyl (I) durch Kupplung mit einem 1-(3'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. — Eine wss. Lsg. von 2,76 (Teilen) NaNO<sub>2</sub> wird in eine Lsg. von 4,32 gewöhnlichem I in 10 Vol.-Teilen 30%ig. HCl u. 200 W. eingetragen. Dabei findet die Tetrazotierung statt. Daneben wird eine Lsg. von 7,83 (Teilen) 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) u. 5 wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 200 W., dem 11 Vol.-Teile einer 30%ig. NaOH zugesetzt wurden, hergestellt. In diese Lsg. wird bei 10—15° die Lsg. des Tetrazotierungsprod. eingetragen u. danach 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 20 Vol.-Teile einer 30%ig. NaOH zugegeben. u. es wird noch weitere 6 Stdn. gerührt. Nach dem Neutralisieren mit 30%ig. HCl wird der Farbstoff ausgesalzen, filtriert u. getrocknet. Er hat die Formel I. Er dient zum Färben von Baumwolle. — Werden an Stelle von II 9,86 (Teile) 1-(3'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon zur Kupplung verwendet, so gewinnt man einen Farbstoff, welcher in W. etwas weniger lösl. ist. Bei Verwendung von 10,7 1-(3'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon wird ein Baumwollfarbstoff erhalten, welcher hellrote Töne gibt u. eine gute Waschefestigkeit u. Lichteinheit besitzt. — 4,32 (Teile) 3.3'-Dioxybenzidin werden mit NaNO<sub>2</sub> in Ggw.

von HCl tetrazotiert u. mit 9,4 1-(4'-Oxy-3'-carboxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon in Ggw. von 12 wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 W. gekuppelt. Temp. 2 Stdn. 10—12° u.



danach etwa 40—50 Stdn. 35—40°. Der gefällte Disazofarbstoff färbt pflanzliche Fasern in klaren bordeauxroten Tönen. Die Färbung ist waschfest u. lichtecht. Der Farbstoff hat die Formel II.



(A. P. 2 439 153 vom 16/8. 1943, ausg. 6/4. 1948. Schwz. Prior. 18/2. 1941.) 808.7055

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

Otto Voelkel, *Anilindruck im Zeitungsbetrieb*. Kurzer Überblick über das Verf. u. Beschreibung der Druckvorrichtung. (Druckgewerbe 1. 182—83. 1/5. 1948.)

104.7104

R. E. Benson und P. H. Courouleau, *Europäische Praxis bei der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln in der Druckerindustrie*. Übersicht mit Photographien von Rotogravürmaschinen, Druckpressen usw. (Chem. Engng. Progr. 44. 459—69. Juni 1948. Pittsburgh, Pa., Blaw-Know Construct. Co., Paris, Frankreich, Carbonisation et Charbons Actifs.)

101.7104

Erich Stock, *Trimethylenglykolkemisch und seine lacktechnische Verwendung* (Unter Mitarbeit von Ilse Großheim.) 13,1 (Teile) Trimethylenglykolkemisch Henkel (I) (D. <sup>15</sup> = 1,2301, SZ. 0, VZ. 0, dunkle Farbe), 0,5 Borsäure (zur Wasserbindung), 100 Kolophonium (II) ergaben Harzester von SZ. 16,5, F. 72°, Farbzahl (J) 270. Ein Kopal-Kolophonium-Mischester aus 20 (Teilen) ausgeschmolzenem Kongokopal (III), 100 II, 0,6 Borsäure, 13,2 I hatte nach 6 Stdn. Veresterung bei 260—280° SZ. 18,55. Ein reiner Kopalester aus ausgeschmolzenem III mit 11% I u. 0,5% Borsäure zeigte SZ. 17,5, F. 84°. Aus diesen Estern hergestellte ölfreie Lacke ergaben dunkle, harteste, aber nicht genügend harte Filme, während Lacke mit gleichen oder noch höheren Teilen Leinöl einwandfreie Filme lieferten. Mittelfette Alkydharze aus I, Phthal- u. Leinöl-, Mohnöl- oder Vorlauffettsäure ergaben brauchbare Lacke. I ist geeignet als Schutzkoll. bei Fällung von Bleichromaten, aber ungeeignet als Mittel zur Verhinderung des Absetzens von Körperfarben. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 1. 8—11. 1947. Krefeld, Textil-Ingenieurschule [Färbereischule].)

253.7116

John Stribley, *Elektrostatistisches Besprühen und „Enttränen“ von Werkstücken*. Im RANSBURG-Prozeß werden die zu schützenden Teile einem elektrost. Feld von 130 000 V ausgesetzt. Der Lack wird in fein zerstäubtem Zustand in dieses Feld eingeblasen. Mit derselben Einrichtung können an Stücken Lackansammlungen, die vom Tauchen herrühren, beseitigt werden. (Machinery [London] 73. 417—19. Sept. 1948. Indianapolis, Harper J. Ransburg Co.)

382.7116

E. N. Oisstrach, *Probleme einer wiederholten Bearbeitung von Kolophonium-Terpentin-Produkten*. Fortschrittsbericht unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in den USA. u. Hinweis auf die immer größer werdenden Anwendungsgebiete für die in ihrer Güte verbesserten Prodd. der Kolophonium-Terpentin-Industrie. (Лесная Промышленность [Holzindustrie] 1947. Nr. 9. 22—24. Sept.)

146.7170



Willy Geier, *Für und wider den Kunststoff*. Krit. Auseinandersetzung des Vf. vom Standpunkt des Praktikers mit den theoret. Arbeiten von STRACK (vgl. C. 1947. 1037). (Dtsch. zahnärztl. Z. 2. 479—83. 15/7. 1947. Stuttgart-Degerloch, Felix-Dehahn-Str. 26.) 120.7176

R. Masson, *Die Fabrikation der Inden- und Cumaronharze*. Zunächst Literaturüberblick über die Gewinnung der Inden- u. Cumaronharze aus Steinkohlenteer u. ihre Anwendung. Dann werden Ergebnisse eigener Unters. mitgeteilt, die eine rationellere Herst. ermöglichen sollen. Beschreibung einer App., in welcher durch Umpumpen des kalten Polymerisats die Polymerisationswärme rasch abgeführt wird. Die App. besteht aus Gußeisen u. Stahl, sie benötigt kein säurefestes Material. (Ind. Plastiques 4. 82—87. Febr. 1948.) 407.7179

M. Fournier, *Die Melamin-Formaldehyd-Harze und ihre Anwendungen*. Übersicht über diese Klasse von Kunstharzen, ihre Eig. u. Verwendung, ferner über Herst. des Melamins, dessen Kondensationsrkk. mit  $\text{CH}_2\text{O}$  u. die Eig. der verschied. Kondensationsprodukte. (Ind. Plastiques 3. 403—08. 1947. 4. 25—30. Jan. 1948.) 407.7184

M. Dursou, *Die plastischen Massen als Grundstoffe der Schuhindustrie*. Literaturübersicht über die Verwendung plast. MM. in der Schuhindustrie. (Ind. Plastiques 4. 109—12. März. 157—61. April 1948.) 407.7184

Ernst Mönch, *Räumliche Spannungsoptik mit Phenolkunstharz bei Anwendung einer Schutzhülle*. Die Spannungsoptik dient zur Unters. mechan. Spannungszustände u. beruht darauf, daß isotrope durchsichtige Körper unter mechan. Spannungen doppelbrechend werden. Beim ebenen Spannungszustand belastet man ein durchsichtiges Modell u. durchstrahlt senkrecht zu seiner Ebene mit polarisiertem Licht. Beim räumlichen Spannungszustand ist die Durchleuchtung des ganzen Modells nicht anwendbar; man kann aber an gewissen Phenolharzen im Resitol- oder „B“-Zustand auch räumliche Spannungszustände opt. untersuchen (Erstarrungsverfahren). Die physikal. Grundlagen für das Erstarren erklärt man durch die Annahme, daß die Phenolharze aus einem elast., temperaturunabhängigen Netz von Makromol. besteht, dessen Maschen mit einem plast., niedrigmol. Anteil ausgefüllt sind, der bei etwa  $80^\circ$  als weitgehend fl., bei Zimmertemp. als annähernd fest angenommen werden kann. Nachteile des Erstarrungsverf. waren bisher eine geringe dehnungsopt. Konstante u. der sogenannte Randeffect. Nach einem neuen Verf., das das Eintreten des Randeffectes verhindert, wird das Kunstharzmodell mit einer Schutzhülle aus Al-Folie umgeben (Erhöhung der Meßgenauigkeit). Für Modelle aus dem Gießharz *Dikorit* wurde eine günstigste Härtungsdauer von 7 Stdn. bei  $115^\circ$  gefunden, während die günstigste Temp. beim Erstarrungsvorgang  $80^\circ$  beträgt. — Anleitung zur Durchführung des Erstarrungsverf. mit den neuen Verbesserungen. (Kunststoffe 37. 181—89. Sept. 1947. München.) 131.7210

G. Coppa Zuccari, *Bestimmung des Formaldehyds in Harnstoffharzen*. Die von PICOZZI entwickelte Meth. der Formaldehydbest. in Harnstoffharzen beruht a) auf der Spaltung des Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates mit NaOH, b) auf der Oxydation des Aldehyds mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu HCOOH u. deren Bindung an Alkali, c) auf der Unfähigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Formiate in alkal. Leg. zu oxydieren, d) auf der Möglichkeit, überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Kochen völlig zu zerstören, bevor HCOOH durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Freiheit gesetzt u. mit Dampf übergetrieben wird. — In einen ERLLENMEYER-Kolben gibt man 1g (genau) Harz, 100 ccm W., 10 ccm NaOH (18%ig.) u. 40 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$ , läßt 15 Min. stehen u. erhitzt dann 1 Stde. auf kochendem Wasserbad, später auf kleiner Flamme unter zeitweisem Umschütteln. Nach Zerstörung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  läßt man erkalten u. gibt 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu. Unter Erhitzen des Kolbens dest. man mit Dampf ab, bis 600 ccm Destillat angefallen sind. Die HCOOH wird mit 0,5nNaOH titriert. Bei Verbrauch von x ccm 0,5nNaOH findet man den %-Geh. an  $\text{CH}_2\text{O}$  nach der Formel  $0,015 \cdot x \cdot 100$ . Der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Geh. verschied. Harze des Handels beträgt zwischen 17,5 u. 43,5%. (Ind. Plastiques 4. 183. April 1948.) 407.7210

Addressograph-Multigraph Corp., Wilmington, Del., übert. von: Charles H. van Dusen, Willoughby, O., V. St. A., *Stahldruckplatte für Lithographie*. Bleche aus kaltgewalztem Stahl von 0,002—0,003 in. Dicke werden elektrolyt. oder durch 5—10 Min. langes Kochen mit einer Leg. von 1 lb. einer Mischung aus 25% Tetra-Na-Pyrophosphat + 75 Tri-Na-Orthophosphat in 1 gal. W. entfettet u. dann mechan. durch Aufblasen von Gußeisenpartikeln gekörnt. Diese sollen 3,20% C enthalten u. zu etwa 70% durch ein 48 Maschen-TYLER-Sieb hindurchgehen. (Die Körnung kann auch mit Sand, Granatsand, A usw. erfolgen, was jedoch den Nachteil hat, daß dieses Material beim Auftreffen auf die Platte so zersprengt wird, daß es nicht wieder verwendet werden

kann wie Gußeisen.) Wenn die Platte nach der Körnung längere Zeit bis zum Gebrauch lagern soll, muß sie mit einer Rostschuttschicht versehen werden, die durch 15 Sek. langes Eintauchen bei n. Temp. in eine Lsg. von 500 (Teilen) *Na-Cr-Glucosat* in monomol. Dicke erzeugt wird. Sie braucht vor der Bildherst. u. dem Drucken nicht entfernt zu werden. (A. P. 2 441 653 vom 1/7. 1942, ausg. 18/5. 1948.) 805.7105

\* *Western Electric Co. Inc.*, übert. von: Samuel E. Brillhart und Alvin N. Gray, *Isoliermaterial*. Der zur Wetterfestmachung der Faserschichten auf elektr. Leitern verwendete Asphalt bzw. das Stearinpech wird durch plastizierten *Estergummi* (Kolo-phoniumester) (I) ersetzt. I eignet sich als Unterschicht für Farblacke, da es bei Beschädigung des Lackes nicht dunkel durchscheint. Als Plastiziermittel eignet sich geblasenes Sojabohnenöl. (A. P. 2 426 858, ausg. 2/9. 1947.) 811.7117

\* *Shell Development Co.*, übert. von: Frederic A. French und Lynwood N. Whitehill, *Substituierte Dioxane* der allg. Zus.  $\text{YHC} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{X}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$  (I), worin X Halogen

oder -OR, Y H, -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>OR oder -CH<sub>2</sub>X u. R einen KW-stoffrest, wie Alkyl, Alkonyl, Aryl, Aralkyl usw. bedeutet, erhält man durch Behandlung einer Verb. der Zus.  $\text{X}'\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ , worin X' H oder -CH<sub>2</sub>OR u. Y H, -CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>X oder CH<sub>2</sub>OR mit der Ausnahme bedeutet, daß, wenn X' = H ist, Y nicht H oder CH<sub>2</sub>OH sein kann, in heißer Alkalilösung oder durch Dimerisation der entsprechenden Epoxyäther in Ggw. geeigneter Katalysatoren. Die Herstellungsweisen u. Eig. folgender Verb. sind beschrieben: *2-(Äthoxyethyl)-1.4-dioxan*, Ausbeute 95%, Kp.<sub>20</sub> 80—81, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4325, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0150; *2.5-Bis-(allyloxyethyl)-1.4-dioxan* (II), Ausbeute 85%, Kp.<sub>2</sub> 112°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4637, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0350; u. *2-(Chlormethyl)-5-(äthoxyethyl)-1.4-dioxan*, Kp.<sub>3</sub> 86—98°. Diese Dioxane sind besonders als Lösungsmittel brauchbar. Vor allem II besitzt gute *filmbildende Eigenschaften*. (A. P. 2 418 297, ausg. 1/4. 1947.) 813.7117

*Harvel Corp.*, übert. von: William F. Schaufelberger, Pleasant Grove, N. J., V. St. A., *Harzgewinnung aus Acajounußschalenöl* (I), wie man aus dem Schalenpulver durch Extrahieren mit einem Lösungsm. wie Ac. erhält. I wird bei 560—620° F (260—327° C) entweder bei Unterdruck (z. B. 0—5 in. Hg) oder mit Gas (Durchleiten von N<sub>2</sub>, Wasserdampf) dest., bis 25—50% des ursprünglichen Gewichts zum größten Teil als *Cardanol* übergegangen sind. Es bleibt ein fester unschmelzbarer Rückstand. — Man erhitzt 1 kg I im 2 Liter-Kolben auf 560° F (293° C), legt ein Vakuum von 3—6 cm Hg an, leitet einen feinen Luftstrom zur Bewegung von I durch u. heizt in 5 Stdn. von 560 auf 610° F (auf 321° C). 275 g dest. über. Der Rückstand ist nach Erkalten eine weiche kautschukartige Masse. Er kann als Bestandteil von *Bremsbelägen* dienen, da er seine Elastizität auch bei höheren Temp. beibehält. Er kann mit HCHO, Paraformaldehyd oder Hexamethylentetramin gehärtet, mit S vulkanisiert oder mit *Natur- oder Kunstkautschuk* auf der Walze gemischt u. mit 5—10 (Teilen) HCHO usw. pro 100 Mischung gehärtet werden. (A. P. 2 447 432 vom 13/4. 1944, ausg. 17/8. 1948.) 811.7169

*Allied Chemical & Dye Corp.*, New York, N. Y., übert. von: Harry L. Allen und Herbert G. Kleinguenther, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Gewinnung von p-Cumaronharzen aus polymerisierten Harzölen*. Man erhitzt durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Harzöl erhaltene Polymerisate in Ggw. von Harnstoff oder Thioharnstoff während oder vor der Dest. des Polymerisates, um daraus das Harz abzuscheiden. Unter Harzölen sind solche Öle zu verstehen, die einen wesentlichen Geh. von zumindest einem harzbildenden Körper, wie Indol, Cumaron, Styrol u. Homologe, enthalten, z. B. Kohlen-teeröle, Öle, die beim Wassergasprozeß, bei der Herst. von carburiertem Wassergas u. bei der Verkokung von Kohle anfallen. Z. B. wird eine aus Tropfölen durch Dest. erhaltene Fraktion vom Kp. 130—230°, die ca. 25 Gew.-% harzbildende Bestandteile, wie Styrol, Indol u. ihre Homologen, enthält, mit 66%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator polymerisiert, das Polymerisat vom Säureschlamm befreit, mit Natronlauge neutralisiert u. hierauf mit W. gewaschen. Nach Zugabe von ca. 2 Gew.-% Harnstoff wird das polymerisierte Öl bei 760 mm Hg dest., es werden 24,2 Gew.-% Harz, bezogen auf das eingesetzte Öl, als Rückstand erhalten, F. 57°, Aschegeh. 0,04%. (A. P. 2 445 654 vom 11/9. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 819.7179

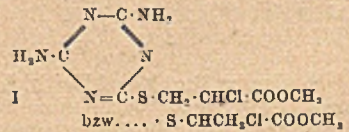
*Leonard Smith*, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Harz* (I), das stabil ist, gut fließt u. nicht spröde ist. Man mischt I mit einem Cellulosefüllstoff (Papier, Papierzeug, Sägemehl, Linter, Baumwolle, Gewebe) u. einem den Fluß fördernden Stoff, nämlich einem Harnstoff-HCHO-Ätherharz (II). I erhält man aus 1,05—1,4 Mol Harnstoff u. 2 Mol HCHO bei einem pH von ca. 6,5. Das schmelzbare Kondensationsprod. wird mit dem Cellulosefüllstoff u. danach vor oder nach dem Trocknen von I mit II gemischt. Das Trocknen erfolgt bei 50—90° bei pH 6,5; unter

pH 5,8 geht die Kondensation weiter, über 7 härtet das Prod. nicht schnell genug. Zu der Mischung können ein latenter saurer Katalysator ( $\text{NH}_4$ -Salze usw.) u. ein Formschmiermittel (Seifen, Öle, Wachs) gegeben werden. II erhält man durch Rk. von Harnstoff u. HCHO im Verhältnis 1:1,5—3 Mol bei pH 8—9 durch kurzes Erhitzen am Rückfluß u. gießt in überschüssigen Alkohol (Butanol) nebst ausreichender Säuremenge (Phthal-, Maleinsäure), um das wss. Harz in Alkohol zu lösen. Die Rk. wird fortgesetzt unter gleichzeitiger Entfernung des W. aus der Reaktionsmasse u. unter Rückführung des Alkohols in die Reaktionsmischung. Das Mischen von I u. II kann mittels Xylol, Toluol, Bzl. oder Petroleum-KW-stoffen erleichtert werden. — Man rührt 5 (lbs.) Paraformaldehyd mit 2 Cellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther), gibt Essigsäure bis pH 5 (Lösen einer Probe in W.) zu. Eine Lsg. von 6 Harnstoff in 1 Cellosolve wird langsam in die erste Mischung, die kocht, gegossen u. gekocht, bis die Lsg. viscos wird. Man gibt 2 Triäthanolamin zu u. erhält eine klare transparente Lsg., in der 5 Dibutylphthalat gelöst werden. Diese Lsg. wird zu 100 eines trockenen schmelzbaren Harnstoff-HCHO-Kondensationsprod. gegeben, das man durch Kochen von 225 (g) Harnstoff mit 456 ccm einer neutralen 40%ig. HCHO-Lsg. erhält. Diese Lsg. wird nach dem Kochen milchig. Man kocht 1 Stde. u. mischt mit Papierzeugpulver u. trocknet. Das pH der Mischung von I u. II-Lsg. war 5,5. Diese Mischung fließt in der Form gut. Verwendung zum Formen, Gießen, Walzen, als Klebmaterial. (A. P. 2 447 621 vom 4/9. 1943, ausg. 24/8. 1948.) 811.7179

Libbey-Owens-Ford Glass Co., übert. von: David E. Cordier, Toledo, O., V. St. A., *Härten von Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodukten* mittels eines Guanidinbenzylsulfonats, -benzolsulfonats (I) oder -methylbenzolsulfonats, als einem potentiell sauren Katalysator. — Man imprägniert 80 Gewichtsteile  $\alpha$ -Cellulosefaser mit einer wss. Lsg., die 120 Teile eines Harnstoff-HCHO-Reaktionsprod. enthält, trocknet wie üblich, mahlt das Prod. in der Kugelmühle mit 1 Gew.-% I u. eventuell Weichmachern, Pigmenten usw., formt u. härtet in der Preßform. (A. P. 2 446 867 vom 1/4. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 811.7179

William Walker & Sons Ltd., übert. von: James Ranald Alexander, Donald Burton und Frederiek Hausmann, Bolton, England, *Plastiziermittel für Melamin-HCHO-Harz*, bestehend aus *Alkalilactat*. Das  $\text{NH}_4$ -Lactat wirkt daneben zum Teil als saurer Kondensationskatalysator. Das Plastiziermittel wird in Mengen von 2—25, bes. 2—15 Gew.-% angewandt. — Man löst 250 (Gewichtsteile) Melaminpulver in 800 neutralisiertem 37%ig. Formalin bei 80° u. erwärmt 15 Min. bei 100° am Rückfluß. 500 des noch heißen Reaktionsprod. werden mit 200 50%ig. sirupförmigem  $\text{NH}_4$ -Lactat gemischt u. in eine Glasform gegossen. Nach Abkühlen u. Stehen über Nacht erhält man eine harte glasklare M., die auch beim Trocknen in 8—12 Tagen transparent bleibt u. nicht springt. (A. P. 2 446 991 vom 8/7. 1947, ausg. 17/8. 1948.) 811.7179

\* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Kunstharz* durch Rk. von einem Aldehyd mit 4.6-Diamino-symm.-triazinylchlor- oder -bromcarbomethoxyäthylsulfid (I) in der Wärme. Die Prodd. verleihen mit ihnen hergestellten MM. gute Lagerungseigg., schnelle Härtung unter Hitze u. Druck, guten Fluß, gute Farbe, gute Wasserfestigkeit u. Oberfläche, sie eignen sich in plast. MM. u. Überzügen u. als Zusatz zu säurehärtenden, therm. härtenden Phenoplasten u. Aminoplasten. (E. P. 589 695, ausg. 27/6. 1947.) 811.7179



E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Theodore Le Sucur Cairns, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung wärmeester linearer N-Alkoxyethylpolyamide* (I). Man behandelt Polyamide mit HCHO in Ggw. von einem Alkohol u. in Ggw. einer Sauerstoffsäure u. erhält Polyamide mit der Gruppe  $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR})-$ , worin R einen KW-stoff-Rest wie Methyl bedeutet. Diese I werden in wss. Aufschlammung mit (mit weniger als 0,1% bis 10%) Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, -carbonaten oder -sulfiten bei bis zu 100° behandelt, ohne daß ein Abbau des Polyamids erfolgt. — Eine Aufschlammung von I (Gew.-Teil) *N-Methoxyethylpolyhexamethylenadipamid* (II) mit einer Intrinsicviscosität I wird unter starkem Rühren mit 0,01  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gemischt u. 30 Min. auf 60° erhitzt, das Polyamid filtriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Das Polyamid enthält keine Methylolgruppen, ist in organ. Lösungsmitteln etwas weniger lösl. als II, leichter formbar u. gibt beim Erhitzen auf ca. 200° kein unlösl. u. unschmelzbares Polymeres. II erhält man, wenn man eine Mischung aus I HCHO in 1,3 Methanol mit 1 Polyhexamethylenadipamid in 3,7 HCOOH u. 0,3 Methanol 30 Min. auf 60° erwärmt, u. danach in einem W.-Aceton-Gemisch ausfällt. Man kann die Behandlung von I mit den Alkali- oder Erdalkaliverbb. auch beim Walzen oder Kalandern vornehmen oder

statt in wss. in alkohol. Aufschlämmung arbeiten. Man verwendet die erhaltenen Polyamide als *Überzüge* auf Gewebe, als *Klebstoffe*, zum Verarbeiten durch Spritzguß oder Schmelzspinnen u. für Schuhsohlen, Gürtel, Armbänder, Träger. (A. P. 2 441 057 vom 18/10. 1944, ausg. 4/5. 1948.) 811.7179

\* Imperial Chemical Industries Ltd., *Reinigen von N-Alkoxyethylpolyamiden*. Man fällt eine alkohol. Lsg. des Polyamids mit W.; eine viscoso, harzhaltige Fl. fällt aus. Man verrührt sie mit W. u. erhält einen körnigen Nd., der von der Fl. getrennt wird. (E. P. 591 382, ausg. 15/8. 1947.) 811.7179

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Bernard J. Habgood, David A. Harper und Reginald J. W. Reynolds, *Mit Paraformaldehyd modifiziertes Reaktionsprodukt von Diisocyanaten mit linearen Polyesteramiden*. 100 (Teile) mit Diisocyanat behandeltes Polyesteramid, 3 Hydrochinon, 0,5 Stearinsäure, 10 Paraformaldehyd u. 1 Phthalsäureanhydrid werden 15 Min. bei 141° in der Form unter hydraul. Druck vulkanisiert. Solche Vulkanisate zeigen größere Elastizität, höheren Erweichungspunkt u. höhere Lösungsmittelfestigkeit. (A. P. 2 424 883, ausg. 29/7. 1947.) 811.7179

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Jack M. Buist, David A. Harper, Walter F. Smith und George N. Welding, *Behandlung von Reaktionsprodukten von Diisocyanaten und linearen Polyestern bzw. linearen Polyesteramiden mit Paraformaldehyd* in Ggw. geringer Mengen säureaufnehmender Stoffe wie Monoäthanolamin, Na-Acetat, ZnO, PbO, die eine Vorphärtung des Materials verzögern, die Härtung aber nicht hindern. (A. P. 2 424 885, ausg. 29/7. 1947.) 811.7179

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Polymerisation von Äthylen in Lösung*. Polymerisiert man C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter überatmosphär. Druck in Ggw. von tert. Butylalkohol unter Verwendung der üblichen Polymerisationskatalysatoren, so erhält man verbesserte *film- u. faserbildende* Polymere u. Interpolymere. Die Zugfestigkeit, Dehnbarkeit u. andere physikal. Eig. werden von 13 Polymerisaten der folgenden monomeren Ausgangsprod. angegeben: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>:CHCOOCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Dimethylfumarat, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Diäthylfumarat, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>:CHCOOCH<sub>3</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Styrol. (E. P. 585 969, ausg. 3/3. 1947.) 813.7181

\* Imperial Chemical Industries Ltd., *Polyäthylen aus acetylenfreiem Äthylen*. Die Ausbeuten an Polymeren u. Interpolymeren von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> werden durch Verwendung eines monomeren C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, das weniger als 0,1 Vol.-% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> enthält, verbessert. Zur Red. des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Geh. wird eine sorgfältige selektive Hydrierung, vor allem aber Waschen mit Alkylformamiden, empfohlen. (E. P. 585 814, ausg. 25/2. 1947.) 813.7181

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: James Robertson Myles und Philip James Garner, *Chlorierte Polythene*, die 50% oder mehr Cl enthalten, erhält man durch direkte Chlorierung einer Suspension von Polythen (I) u. CCl<sub>4</sub> bei 25° u. unter Bestrahlung mit grüngelbem, schwach ultraviolettem Licht (4785 Å u. etwas darunter). — Man löst 800 g I (Mol.-Gew. 10 000) in 10 Liter heißem CCl<sub>4</sub>, kühlt unter Rühren auf 25° u. verdrängt die Luft zuerst mit CO<sub>2</sub> u. dann mit 0,1% O enthaltendem Cl-Gas. Die Gasstromgeschwindigkeit beträgt 15 g in der Minute. Nach ca. 2 std. Bestrahlung sind bis 50% Cl absorbiert. Das Prod. wird durch Eingießen der Mischung in heißes W. abgeschieden u. CCl<sub>4</sub> durch Dest. entfernt. (A. P. 2 422 919, ausg. 24/6. 1947.) 813.7181

\* Werner Starek und Heinrich Freudberger, *Herstellung von wässrigen Emulsionen von Vinylestern*. Vinylester werden polymerisiert u. mit Polyvinylalkohol oder mit einem Gemisch eines wasserlös. Acetals oder Esters des Polyvinylalkohols in Ggw. eines Katalysators u. einer Säure umgesetzt. — 0,4 (Teile) Milchsäure u. 1,0 KBO<sub>3</sub> werden in 400 eines 6%ig. wss. *Polyvinylalkohols* gelöst. Die Lsg. wird auf 80° erhitzt, u. dann werden 600 (Teile) *Vinylpropionat* eingeührt. Dabei entsteht eine stabile viscoso Emulsion. (A. P. 2 422 646, ausg. 17/6. 1947.) 808.7181

\* John E. Hackford, Clifford Shaw und William E. Smith, *Organosiliciumverbindungen*. Kieselsäuretetraäthylester (I) wird mit Alkylmagnesiumhalogeniden umgesetzt, wobei so viel Lösungsm. (Ac.) zugegen sein müssen, daß das Reaktionsgemisch fl. bleibt. Dann wird hydrolysiert. Auf diese Weise wird z. B. I mit p-Tolyl-MgBr in *Di-(p-tolyl)-diäthoxysilan* der Formel Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> übergeführt. Dieses wird durch Hydrolyse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *Di-p-tolylsilicanol* bzw. in dessen Polymerisationsprod. umgewandelt. Analog werden harzartiges *Diäthylsilicanol* u. *Phenylsilicon* hergestellt. (E. P. 591 149, ausg. 8/8. 1947.) 809.7181

\* British Thomson-Houston Co., Ltd., *Dimethylsiliciumelastomere*. Man vermischt sie mit 1—6 Gew.-% Benzoylperoxyd. In gewissem Umfang verursacht Erhöhung des Benzoylperoxydgeh. erhöhte Härte, Zugfestigkeit u. verringerte Dehnung u. Härtezeit des Elastomeren. Das Elastomere wird in geschlossener Form gehärtet, widersteht

danach Temp. von  $-60$  bis  $200^{\circ}$  u. kann zu *Isolationen*, *Dichtungen*, *Stoßdämpfern* verwendet werden. (E. P. 592 018, ausg. 4/9. 1947.) 811.7181

\* **General Electric Co.**, übert. von: **James G. E. Wright**, *Hydrolyse von Dimethyl-dihalosilanen* (I). Man gießt I sorgfältig auf die Oberfläche einer quirlenden (stark gerührten) Lsg. eines Elektrolyten (II), um polymeres hochmolekulares *Dimethylsilicon* (III) zu erhalten, mit einer Mindestmenge an Stoffen mit Kp. unter  $200^{\circ}$  (weniger als 10%), das sich zur Herst. von Si-Elastomeren eignet. Als Halogen in I ist Cl oder Br genannt. II ist eine gesätt. Lsg. (D. 1,10) eines Metallsalzes der 1. u. 2. Gruppe des Period. Syst. (Chlorid, Carbonat, Nitrat, Sulfat von Na, K, Ca, Zn, Cu, Mg). Dient W. als hydrolysiorendes Mittel oder wird genügend gerührt, um wss. u. Ölphasen zu mischen, so erhält man Hydrolysate mit größeren Mengen niedrig sd. Si-Verbb. u. geringerer Viscosität. Wenn die obere III-Schicht sehr viscos geworden ist, wird mit dem I-Zusatz aufgehört; eventuell  $p_H$ -Kontrolle. Beim Behandeln von III nach Dekantierung von der wss. Phase erhält man durch Behandeln mit Ferri- oder Ferrohalogeniden (1 Gew.-% des öligen Polymeren) die Si-Elastomeren. (A. P. 2 426 912, ausg. 2/9. 1947.) 811.7181

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **William E. Hanford**, Easton, Pa., **V. St. A.**, *Herstellung polymerer Siliciumverbindungen*. Man läßt mehrwertige Alkohole (*Äthylen-, Butylen-, Pentamethyl-, Hexamethylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Inosit, Dioxy-1,4-buten-(2), Polyvinylalkohol, verseiftes Vinylacetat-Äthylen-Mischpolymerisat*; die Alkohole müssen von weiteren reaktionsfähigen Gruppen frei sein) auf KW-stoff-Halogensilican der Formel  $R_nSiX_{1-n}$ , worin R einen KW-stoff-Rest, X Halogen u. n 1—3 bedeutet, bei ca.  $30-300^{\circ}$  einwirken. R kann z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Amyl, Isoamyl, Stearyl, Vinyl, Allyl, Phenyl, Toly, Xyl, Benzyl bedeuten. Mit den entsprechenden Si-di- oder -trihalogeniden erhält man auch mit monomeren mehrwertigen Alkoholen polymere Stoffe, die vernetzt, indifferent u. im allg. unschmelzbar sind, während die Monohalogen-silicane die entsprechenden Tri-KW-stoff-Si-Ester, mit Hochmolekularen wie Holz, Baumwolle, Viscose, Kunstseide, Stärke, Polyvinylalkohol, Äthylcellulose entsprechend Si-modifizierte Stoffe geben. — Man erhitzt eine Mischung aus 300 (Gew.-Teilen)  $CHCl_3$ , 11 völlig verseiftem Polyvinylalkohol (I) u. 36 Methyl-SiCl<sub>3</sub> 1 Tag auf  $40^{\circ}$ , wobei HCl frei wird, kühlt ab, filtriert, wäscht mit Methanol. Das erhaltene 4,35% Si enthaltende Pulver ist in  $CHCl_3$ , Methanol u. Bzl. unlöslich. In weiteren Beispielen wird I mit Methyl-SiBr<sub>3</sub>,  $(CH_3)_2SiBr_2$ , Allyl-SiCl<sub>3</sub> u. einem Allyl-Si-Chlorid vom Kp.  $94$  bis  $95^{\circ}$  sowie Allyl-SiCl<sub>3</sub> mit lösl. Stärke umgesetzt. Verwendung der Reaktionsprodd. für *Überzüge, Imprägnierungen, Klebstoffe* sowie der Hochpolymeren für *Fäden* u. *Filme*. (A. P. 2 441 066 vom 23/7. 1945, ausg. 4/5. 1948.) 811.7181

**Corning Glass Works**, übert. von: **James Franklin Hyde**, Corning, N. Y., **V. St. A.**, *Herstellung von Methylsiloxanpolymeren*. Man hydrolysiert eine Mischung aus den Silanen  $(CH_3)_3Si(OR)_2$  u.  $(CH_3)_3SiOR$ , worin R Alkyl bedeutet, mit überschüssigem W. in Ggw. von viel Alkalimetallhydroxyd, daß das Verhältnis von Alkalimetallatom zu der Zahl der Si in der Mischung 1:25 nicht überschreitet, worauf das Alkyl-Si-Hydrolysat durch Entwässerung kondensiert wird. — Zu 1393 (g)  $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$  u. 1110  $(CH_3)_3SiOC_2H_5$  gibt man im 5 Liter-Kolben 254 W. mit 7,5 NaOH. Man erwärmt auf  $40^{\circ}$  u. läßt die Temp. 1 Stde. steigen, gibt 50 ccm W. zu, kocht 2 Stdn. am Rückfluß u. läßt über Nacht stehen. A. wird abdest.; 1706,6 g Destillat, in das 4fache W.-Vol. gegossen u. ein unlösl. Öl abgetrennt, das Öl zu dem Rückstand u. hierzu 555 ccm 20%ig. HCl gegeben, 2 Stdn. am Rückfluß gekocht u. die Si-Öle sorgfältig mit dest. W. neutral gewaschen u. fraktioniert (Kp.  $99,5^{\circ}$ ,  $152^{\circ}$ ,  $192^{\circ}$ , Kp.  $115^{\circ}$ ,  $140^{\circ}$ , Kp.  $0,5$   $87^{\circ}$ ,  $102^{\circ}$ ,  $119^{\circ}$ ; diese Fraktionen bestehen aus Trimethylsilylcylather u. Mischpolymeren von  $(CH_3)_3Si-O-$  mit  $(CH_3)_2Si-O-$ , mit 3—9 Si) u. den Fraktionen Kp.  $0,5$   $136^{\circ}$ ,  $152^{\circ}$ ,  $177^{\circ}$ ,  $192^{\circ}$ ,  $207^{\circ}$  u.  $222^{\circ}$ , die Mischpolymere von  $(CH_3)_3Si-O-$  mit  $(CH_3)_2Si-O-$  mit 10—15 Si darstellen. Ein höhermol. Rückstand hinterbleibt. Die erhaltenen Öle sind farb- u. geruchlos, chem. u. physiol. indifferent, beeinflussen Metall, Natur- u. Kunstkautschuk, also Schläuche u. Dichtungen daraus nicht; sie eignen sich als hydraul. Fil. in Flugzeugen, da sie ihre Viscosität mit der Temp. wenig ändern u. eine tiefe Verfestigungtemp. besitzen. (A. P. 2 441 098 vom 9/9. 1946, ausg. 4/5. 1948.) 811.7181

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

W. Schaefer, *Farbreaktionen von kuranen Beschleunigern*. *P. extra N, Vulkazit P*, 774, J, H, D, DM, 1000, sowie Thiuram u. Mercapto werden in Acetonlsg. mit 0,05%ig.

CuSO<sub>4</sub>-Lsg. versetzt. Sie zeigen charakterist. Farbrrk. oder Fällungen sowohl in freiem Zustand, wie in rohen u. vulkanisierten Kautschukmischungen, die im einzelnen angegeben sind. Weitere Differenzierung durch Rk. mit NH<sub>3</sub> oder Bi-Nitrat ist in einigen Fällen notwendig. (Kautschuk u. Gummi 1. 149—52. Juni 1948.) 134.7226

—, *Die Weichmacher für Kautschuk und Wege zu ihrer Wirkungssteigerung*. I. Mitt. *Theorien über die Weichmacherwirkung*. Die von verschied. Autoren unternommene Unterteilung der Weichmacher u. die theoret. Deutung ihrer Wrkg. werden gegeben. — II. Mitt. *Die in der deutschen Gummiindustrie gebräuchlichen Weichmacher*. Die Eigg. u. die Verwendung von fl. Weichmachern (Paraffinöl, Mineralöl, Vaselineöl, Ess-Öl, Kautschol, Fichtennadelteer [Pine tar], Myrosin, Harzöl, Sipalinen), von halbfesten Weichmachern (Vaseline [Petrolatum], Wollfett) u. festen, beim Mischprozeß schm. Weichmachern (Paraffin, Ozokorit, Ceresin, Bienenwachs, Montanwachs, Kolophonium, Koresin) werden besprochen. (Kautschuk u. Gummi 1. 127—28. Mai. 157 bis 158. Juni 1948.) 134.7228

G. E. Proske, *Beiträge zur Entwicklung von Kunstkautschukmischungen*. Transperante Bunamischungen erhält man durch Walzen von Buna S mit Perbunan oder besser mit Rücksicht auf die höhere Festigkeit mit Perbunan extra. Bestes Mischverhältnis 1:1. Als Weichmacher (I) in Mengen von 10—15% diene eine Schmelze aus 50% Harzöl, 10% Kolophonium, 40% gemahlenem Fahrradschlauch. Eine solche Mischung bestand aus 50 Buna S roh, 50 Perbunan extra, 2 ZnO akt., 15 I, 2 S u. 1 Vulkazit AZ; 45 Min. bei 147° vulkanisiert. Durch Verwendung von Bleiglätte statt ZnO akt. kann die Zusatzmenge an organ. Beschleuniger in Bunamischungen wesentlich herabgesetzt u. bei geeigneter S-Dosierung auch fortgelassen werden. Ferner wird die Verarbeitung der Weichmacher Wollfett, Weichmacher W III (II), brauner Rüßlaktis, Mineralrubber, Autodeckenregenerat, Weichmacher W 77, Dibenzyläther, Triphenylphosphat u. I in Perbunanmischungen bes. mit Ruß Luv 36 untersucht. Best geeigneter Erweicher für glatte Mischungen II; dürrtige Klebrigkeit u. herabgesetzte Elastizität werden verbessert, wenn man folgende Weichmacherschmelze verwendet: 50 (Gew.-%) II, 40 Cumaronharz, 10 Dibenzyläther. (Kautschuk u. Gummi 1. 63—66. März 1948.) 134.7236

J. Behre, *Über die Methoden zur Bestimmung der Aktivität von Kautschukfüllstoffen*. Die Aktivität stellt ein Maß für die Bindungsenergie zwischen Füllstoff u. Kautschuk dar. Auf die Entw. akt. Füllstoffe (Ruße u. sogenannte Weißruße) wird hingewiesen. Die Best. der Aktivität durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit des Füllstoffs nach VON HAHN, durch Adsorptionsmessungen nach CLARK u. RHODES, nach SCHÄFER, durch Best. der Benetzungswärmen nach HOCK wird besprochen. Eine bessere Beurteilung der Aktivität ergibt sich durch die Prüfung der Kerbzähigkeit, worauf eine Arbeit von SCHOON u. KOCH (C. 1941. II. 278) hinweist. Die Bestwerte geben Ruße mit einem Teilchendurchmesser von ca. 25  $\mu$ ; anzustreben ist die Herst. von Ruß, der dehnbare Kautschukmischungen mit hohem Einreißwiderstand ergibt. Eigene Verss. des Vf. mit dem Plastographen von BRABENDER, bei dem das Anteigen der Füllstoffe mit einem Benetzungsmittel (Sangajol) erfolgt u. der notwendige Kraftbedarf gemessen wird, u. Messungen an stark gewalztem Smoked Sheets, denen Füllstoffe zugesetzt wurden, werden angegeben. Die Füllstoffe ordnen sich dabei gut nach ihrer Aktivität ein. (Kautschuk u. Gummi 1. 119—22. Mai. 153—56. Juni 1948.) 134.7248

L. M. Kulberg und G. A. Bloch, *Anwendung von Tüpfelreaktionen zur Kontrolle der Komponenten von Gummimischungen*. Für einige Mischungsbestandteile der Gummimischungen werden Tüpfel- u. Mikronachw.-Rkk. vorgeschlagen, die auch hinsichtlich ihrer Störungsfreiheit durch andere Bestandteile dieser Mischungen untersucht werden. *Mercaptobenzothiazol* kann mittels Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Ggw. von NaOH als orangefarbenes Salz des Bi auch in Gemischen mit Thiuram, ZnO, MgO, Kaolin, Kreide, S u. Ruß nachgewiesen werden. *Tetramethylthiuramdisulfid* wird schon bei Zimmertemp. durch konz. HNO<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert u. kann auch in Gemischen als solches mit BaCl<sub>2</sub> nachgewiesen werden. *Diphenylguanidin* in A. gelöst gibt mit AuCl<sub>3</sub> eine orangefarbene Komplexverb.; aus Gemischen wird es mit CS<sub>2</sub> herausgelöst. *Diazoaminobenzol* bildet in bas. Lsg. mit CdSO<sub>4</sub> eine rotorange Färbung. Eine alkohol. Lsg. von *Aldol- $\alpha$ -Naphthylamin* wird leicht in Ggw. von HNO<sub>3</sub> durch Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zu violett gefärbten Substanzen oxydiert. ZnO reagiert mit teilweise oxydiertem *Diphenylcarbazid* in A. unter Bordeauxrotfärbung der Teilchen, wobei diese durch Einw. von 10%ig. Essigsäure im Gegensatz zu MgO u. MgCO<sub>3</sub> nicht verschwindet. Dieser Nachw. gelingt auch bei unvulkanisierten hellfarbigen Gummimischungen, ohne sie erst zu veraschen. MgO wird durch *Alizarinbordeaux* in Pyridin in bas. Lsg. durch Blaufärbung, die gegen Auswaschen mit W.

im Gegensatz zu ZnO, Kreide u. Kaolin beständig ist, nachgewiesen. Pb in ZnO wird nach FEIGL u. SUTTER (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 840) mit *rodizonsaurem Na* gefunden. Mn in MgO wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in Permanganat übergeführt. *Na-Butadien-Kautschuk* ist durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in seiner Asche, das mit Phenolphthalein ermittelt wird, kenntlich. *Polychloropren* u. *Polyvinylchlorid* spalten bei der therm. Zers. HCl ab, der mit Kongopapier feststellbar ist. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 278—83. März 1948. Kiew, Technolog. Inst. der Leichtindustrie.) 188.7248

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Charles R. Peaker, Union City, Conn., V. St. A., *Aufrahmen von Kunstkautschuklatex* (Polybutadiene, Mischpolymere von Dienen mit anderen polymerisierbaren Verbindungen). Man gibt zu dem Latex 0,01—2 Gew.-% Leim u. bringt das pH durch Zusatz von Silicofluoriden oder  $\text{NH}_4$ -Salzen u. HCHO auf 4,5—6,5 u. danach mit Alkali auf über 9 u. setzt das Aufrahmungsmittel zu. — Ein 29,2%ig. Emulsionsmischpolymerisat aus 70 (Gew.-Teilen) Butadien u. 29 Styrol mit Na-Stearat als Emulgator vom pH 9 wird (berechnet auf Feststoffgeh. des Latex) mit 1 Gew.-% einer 10%ig. wss. Na-Dodecylsulfat-Lsg. u. 0,5 Gew.-% einer 25%ig. wss. Leimlsg. versetzt u. die Mischung auf 15% Feststoffgeh. verd., dann gibt man 44 Gew.-% einer 10%ig. wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. mit 1,7% freiem  $\text{NH}_3$  u. danach 42 Gew.-% einer 10%ig. wss. HCHO-Lsg. zu. Man läßt 15 Min. stehen (pH 6,7—5,8) u. bringt das pH mit 20%ig. wss. KOH auf 10,8. Der Latex rahmt mit ca. 0,2%  $\text{NH}_4$ -Alginat in 48 Stdn. zu einem 62,4%ig. Rahm, ohne Leim zu einem 46,8%ig. Rahm. (A. P. 2 446 101 vom 25/6. 1947, ausg. 27/7. 1948.) 811.7237

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: John S. Rumbold, Woodbridge, Conn., V. St. A., *Aufrahmen von Kunstkautschuklatex* (Buna S, Buna N und andere). Man gibt zu dem Latex ein Aufrahmungsmittel u. 0,4—3 Gew.-% der wss. Phase starkes Alkali u. läßt aufrahmen. — Man gibt zu einem Buna-S-Latex, der 5% (des ursprünglichen polymerisierbaren Materials) K-Abietat enthält, 0,5, 1, 1,5 usw. bis 3% KOH (berechnet auf wss. Phase) als 25%ig. Lsg. u. macht die Proben mit W. gewichtsgleich. Nach 2tägigem Stehen war keine Aufrahmung erkennbar. Man gibt soweit 1½%ig.  $\text{NH}_4$ -Alginat-Lsg. zu, daß der Trockenalginatgeh. 0,2% des Latex-W. beträgt. Man erhält nach 24 Stdn. Stehen Rahm, der entsprechend dem oben genannten KOH-Geh. 48,8, 50,8, 51,8, 53,7, 54,8 u. 53,3% Festbestandteile enthält. Eine Probe ohne KOH enthält 47,5 Festbestandteile. (A. P. 2 446 107 vom 30/12. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 811.7237

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Edward C. Svendsen, Mishawaka, Ind., V. St. A., *Aufrahmen von Kunstkautschuklatex* (Buna S, Buna N, Neopren). Man red. das pH des stabilisierten Latex (Verwendung von Sulfonaten u. dgl. Verbb. als Stabilisatoren) auf 4,5—6,5 u. setzt vorher oder nachher ein Aufrahmungsmittel (Alginat, Pektate, Karayagummi u. a.) zu u. bringt dann das pH auf über 9, wobei Aufrahmung erfolgt. — Man gibt zu 454 (Teilen nasses Gewicht) 22%ig. Buna-S-Latex (Mischpolymerisat aus 75 Gew.-Teilen Butadien u. 25 Gew.-Teilen Styrol nebst 5 Gew.-Teilen Seife) 10 einer 10%ig. Na-Dodecylsulfat-Lsg., dann 45 einer 10%ig. wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. u. 3,6 einer 28%ig. wss.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lsg. u. 63 10%ig. wss. HCHO (pH sinkt auf 6,1). Gibt man zu verschied. Proben 3, 4 u. 5 25%ig. wss.  $\text{NH}_3$  bzw. 25%ig. wss. Dimethylamin (pH steigt über 9) u. 100 2%ig.  $\text{NH}_4$ -Alginat-Lsg. u. läßt 48 Stdn. aufrahmen, so ergeben die  $\text{NH}_3$ -Proben einen Rahm mit 53% Festbestandteilen als Höchstgeh., die mit Dimethylamin mit 59% Höchstgehalt. (A. P. 2 446 115 vom 11/1. 1945, ausg. 27/7. 1948.) 811.7237

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: George W. Hearne, Berkeley, und Donald S. La France, Richmond, Calif., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Chloropren (2-Chlorbutadien-1.3)* durch Chlorieren von Butadien unter Bldg. eines Gemisches, welches bes. 1.2-Dichlorbuten-3 (II) u. 1.4-Dichlorbuten-2 (I) enthält. Diese Verb. I wird unter nicht polymerisierenden Bedingungen in Ggw. von  $\text{CuCl}_2$  bei einer Temp. zwischen dem Kp. von II u. I in II ungelagert. Die Verb. II wird mit einer wss. Alkalilsg. gekocht u. dabei in *Chloropren* übergeführt. — Ein Gemisch von I u. II wird in Ggw. einer geringen Menge Kupferdraht u.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  destilliert. Die Verb. I, welche bei 155—160° sd., wird dabei leicht u. vollständig in die Verb. II übergeführt, welche bei 122° siedet. Die Verb. II wird sofort aus der Reaktionszone abdestilliert. — Die Verb. I wird in Ggw. einer Spur  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  u. von etwas Kupferdraht etwa 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Prod. wird danach gekühlt, mit W. gewaschen u. getrocknet. Beim Fraktionieren unter vermindertem Druck erhält man ein Gemisch aus 35% 1.2-Dichlorbuten-3 u. 65% 1.4-Dichlorbuten-2. — Die Verb. II, welche

bei der Chloricrung von Butadien direkt entsteht, u. die, welche durch Umwandlung von I erhalten wird, werden veroinigt u. in sd. 10%ig. NaOH eingetragen. Es findet sofort Umlagerung in Chloropren statt, welches unmittelbar nach seiner Entstehung entfernt wird. (A. P. 2 446 475 vom 31/8. 1942, ausg. 3/8. 1948.) 808.7237

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Jacques Le Magnen, *Analyse komplexer und homologer Gerüche durch Ermüdung*. Vf. untersucht von isomeren Stoffen solche mit mandel-, campher- u. moschusartigem Geruch. Die Mehrzahl der untersuchten Stoffe ist komplexer Natur, u. ein u. derselbe Stoff wirkt gleichzeitig auf verschied. Empfangsorgane ein. Daher glaubt Vf. durch Ermüdung des Organs durch 10 Min. langes Einatmen die unbekannteren sinnlichen Vorgänge zu blockieren u. so die Gerüche physiol. analysieren u. allg. gültige biophysikal. Tatsachen bestimmen zu können. Anschließend wird die Empfindlichkeit durch Probieren mit in der Intensität wechselnden Lsgg. kontrolliert. Bei den mandel- u. campherartig riechenden Stoffen entspricht die subjektive Identität nicht einer gleichen Identität des sinnlichen Vorganges. Wenn auch einige Sinnesindrücke allgemeingültig sind u. den vorherrschenden Geruch bestimmen, läßt die Blockierung durch Ermüdung doch sehr verschiedenartige andere Geruchskomponenten erkennen. Zwei untersuchte moschusähnlich riechende Stoffe scheinen auf die Empfangsorgane unabhängig voneinander wirksam zu sein. Differenzen im RAMAN-Spektr. oder Abwesenheit von Mesomerie sprechen nicht gegen die Theorie der mol. wirksamen Faktoren. Untersucht wurden: Benzaldehyd, Benzonnitril, Acetophenon (mandelartig); Campher, Borneol, Hexachloräthan (campherartig); ein makrocycl. Lacton u. ein Keton eines nitrirten Benzolderiv. (moschusartig). (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 753—54. 1/3. 1948.) 342.7260

Lucien Trabaud, *Der Rosmarin, Weltproduktion, Eigenschaften des Öls*. Überblick über Geschichte, Vork., botan. Kennzeichen, Abarten u. Kultur des Rosmarins (*Rosmarinus officinalis L.*), sowie Gewinnung, Eigg., Zus. u. Verwendung des Rosmarinöls. (Ind. Parfümerie 3. 139—45. Mai 1948.) 407.7266

M. A. Grechnew, *Die ätherischen Öle der Koniferen und die Möglichkeit ihrer industriellen Gewinnung im Komigebiet der A.S.S.R.* Wie Vf. durch zahlreiche Verss. u. Analysen belegt, unterscheiden sich die Ausbeuten an äther. Ölen bei den Koniferenvork. des Komigebietes nicht von denjenigen anderer Gegenden (Durchschnittsausbeute 3—4%). Nicht nur die Nadelbüschel der Bäume, sondern auch die Baumrinde stellt ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Bornylacetat, das zu ca. 40% in den gewinnbaren Ölen vorliegt, dar. Beste Aufbereitungszeit des Koniferenrohstoffes ist Ende Juli. Bei Aufbewahrung der Nadelbüschel (günstige Temp. 40—45°) steigt der Geh. an äther. Ölen anfangs an, um nach 15 Tagen ein Maximum zu erreichen. Bes. zeigen Bornylacetat u. Borneol einen Zuwachs. (Лесная Промышленность [Holzindustrie] 1947. Nr. 2. 15—17. Febr.) 146.7266

Jean-Pierre Fournau, *Die Lactonbindung und die Riechstoffe*. Literaturüberblick (130 Zitate) über die für Riechstoffe wichtigen Lactone, ihre Darst. u. Verwendung (synthet. aliph. Lactone vom Typ des Undecalactons, Cumarine, Mehringlactone mit Moschuseruch), ferner Beziehungen zwischen chem. Natur u. Geruch sowie zwischen Geruchsempfindungen u. biochem. Reaktionen. (Ind. Parfümerie 3. 109—19. April 1948.) 407.7276

Louis Bénezet, *Die künstlichen Riechstoffe in der Nahrungsmittelindustrie*. Literaturübersicht über synthet. Riechstoffe, die als Aromen in der Nahrungsmittelindustrie zur Verwendung kommen (natürliche Bestandteile in Ölen u. Naturprodd. u. synthet. Prodd. mit u. ohne Verwendung von Naturstoffen). (Ind. Parfümerie 3. 102—08. April 1948.) 407.7282

Charles Lagneau, *Vorschlag an die Industrie der Nahrungsmittelaromen*. Krit. Bemerkungen zu den Ausdrücken „parfum alimentaire“ u. „arome alimentaire“, die beide im Französischen gebräuchlich sind, aber wenig angebracht erscheinen. (Ind. Parfümerie 3. 100—01. April 1948.) 407.7282

\* Norda Essential Oil & Chemical Co., Inc., übert. von: M. E. Aeschbach, *Veresterung von Terpenalkoholen*. Die Veresterung eines schwer veresterbaren Terpenalkohols, wie Linalool, mit Essigsäureanhydrid oder dem gemischten Anhydrid von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u. einer höheren Fettsäure wird derart durchgeführt, daß die im Verlauf der Rk. entstehende  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit Hilfe einer Verb. entfernt wird, die mit der  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ein azcotrop. Gemisch bildet, das einen niedrigeren Kp. besitzt als irgendeiner der Be-



standteile des Reaktionsgemisches. Durch dieses Verf. werden die Ester, die in der Parfümerieindustrie gebraucht werden, in höheren Ausbeuten erhalten. (A. P. 2 423 545, ausg. 8/7. 1947.) 813.7281

Musher Foundation Inc., übert. von: Sidney Musher, New York, N. Y., V. St. A., Grundstoff für kosmetische Präparate. Hafer wird geschält u. die Grütze so fein gemahlen, daß mindestens 50%, vorzugsweise jedoch 80—90%, durch ein 60 Maschen-Sieb hindurchgehen. Der grobe Rückstand wird dann auf feinste gemahlen u. zu kosmet. Reinigungs-, Bleich- u. Färbemitteln verarbeitet, z. B. zu Zahnpfutzmitteln, Schminke, Coldereame usw. (A. P. 2 436 818 vom 11/5. 1945, ausg. 2/3. 1948.) 805.7285

Frederick E. Dearborn, Kosmetische Präparate für die Haarpflege von Shampoooncharakter werden durch Erhitzen von pflanzlichen Ölen mit S dargestellt. Man erhitzt z. B. 100 g Ricinusöl mit 1—10 g S u. etwas J als Katalysator 30 Min. auf 190—200°. Das Reaktionsprod. wird mit W. gewaschen u. getrocknet. Zur Herst. eines Haarpflegemittels wird eine 10—25%ig. Lsg. in A. hergestellt. Auf ähnliche Weise wird Olivenöl sulfuriert, dann mit 300 g A. u. 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückflußkühler behandelt, mit W. gewaschen u. getrocknet. Eine 10—30%ig. Lsg. davon bildet ebenfalls ein Haartonikum. Durch Neutralisierung der Prodd. mit Mono-, Di- oder Triäthanolamin erhält man Präpp. von Shampoooncharakter die z. B. Formel I besitzen. Durch Zusatz von Lanolin, Bienenwachs, Paraffin, Glycerin u. W. können die Reaktionsprodd. auch zu Hautereme verarbeitet werden. (A. P. 2 427 717 vom 3/3. 1939, ausg. 23/9. 1947.) 805.7285

Lawrence R. Bruce, Inc., übert. von: Edwin B. Michaels und Bernard Lustig, Stamford, Conn., V. St. A., Dauerwellenpräparat. Die Haare werden mit der Lsg. einer organ. N-halt. Bisulfitverb. bei n. Temp. u. einem pH-Werte von 5—6 behandelt. Die Verb. soll 2—15% SO<sub>2</sub> enthalten u. die allg. Formel R<sub>x</sub>NH<sub>2-x</sub>·HSO<sub>3</sub> besitzen, worin R eine Alkyl- oder Alkanolgruppe bedeutet u. x = 1, 2 oder 3 ist. Die Verb. soll ferner den Charakter eines prim. oder quaternären Amins haben u. die Zahl der darin enthaltenen C-Atome soll nicht höher als 8 sein. Ein Beispiel dafür ist Guanidinbisulfit. (A. P. 2 437 965 vom 18/1. 1944, ausg. 16/3. 1948.) 805.7285

McKesson & Robbins, Inc., Bridgeport, übert. von: Allen L. Omohundro, Wilton, und Emil C. Fanto, Fairfield, Conn., V. St. A., Haarfixativ, bestehend aus einer alkohol. Lsg. eines Abietinsäureesters, z. B. Methylabietat. Bes. geeignet aber ist ein etwa zu 30% hydriertes Methylabietat, das zu etwa 10% in A. gelöst ist. Die Verb. hält das Haar weich u. glänzend ohne anzutrocknen u. verträgt sich mit vegetabil. Öle enthaltenden Haarpräparaten. (A. P. 2 440 555 vom 12/1. 1943, ausg. 27/4. 1948.) 823.7285

Edgar George Thomssen, Modern cosmetics. 3rd ed. New York: Drug Markets, Inc. (671 S. m. Abb.) \$ 8,—.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Fritz Tödt, Über die Verwertung des Zuckers in der Melasse unter besonderer Berücksichtigung der Entfernung der Salze durch Austauschkörper. Nach Aufzählung der bisher üblichen Melasseverwertungsverfahren, als Futtermittel in Verb. mit anderen geringwertigen Futtermitteln u. als Nährfl. zur Hefe- u. Alkoholgewinnung wird näher auf die Entzuckerungsverfahren mittels Ca(OH)<sub>2</sub> u. Sr(OH)<sub>2</sub> eingegangen. Diesen Verff. wird die Entsalzung durch Austauschkörper gegenübergestellt, von denen jedoch der zeolithähnliche Montmorillonit u. der Permutit nicht die Bedeutung haben wie die Austauschadsorbentien auf Kunstharzbasis, die sich bes. zur Reinigung der Dünnsäfte bewährt haben. Da Melasse zur Behandlung mit diesen Stoffen mit der 6—7fachen W.-Menge verd. werden muß, ist die Wirtschaftlichkeit noch problemat., obgleich der Aschengeh. von 9,6 auf 2,3% gesenkt werden kann. (Branntweinwirtschaft 2, 49—50. Febr. 1948. Berlin, KWI für physikal. Chem.) 163.7418

Paul Monthéard und Marc Raucourt, Über ein neues Anwendungsgebiet von Nebenprodukten der Zuckerindustrie. Melasseschlempen enthalten neben Mineralsalzen in relativ bedeutender Menge Betain u. Glutaminsäure, die sehr beständigen Schaum geben. Nach Abtrennung der Mineralsalze durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Behandlung in Ggw. von A. wurden die Gesamtamine (I), viscose, vollkommen in W. lösl. braune Fl. mit NH<sub>3</sub>-Geruch, als Netzmittel u. Emulgatoren verwendet. Ihre bereits in einer Konz. von  $\frac{1}{1000}$  gute Schaumbildungsfähigkeit wird durch Überschuß von Kalk, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, oder ZnCl<sub>2</sub> weiter verstärkt. Sie wird durch starke Laugen u. Säuren, die das pH unter 7 drücken, vernichtet. Emulgierfähigkeit für Mineral-, Teer-, Holzteer- u. Schieferöle.

Die Netzfähigkeit ist geringer als bei klass. Netzmitteln. Bei Stäuben verschied. Art verhindert I die Zusammenballung u. verlangsamt die Senkungsgeschwindigkeit. Vers. mit über 100 t I als Emulgatoren für Pflanzenschutzmittel, für S u. zur Stabilisierung von Emulsionen ergaben: landwirtschaftliche Emulsionen vom Typ Öl in W. sind dickflüssig. I wird mit 1—2% ZnCl<sub>2</sub> u. 1—2% Zusatznetzmittel versetzt. Mit Petroölen u. Anthracenölen kann eine Ölkonz. von 80% erreicht werden. Mit dieser Mischung versetzter S gibt stabile Suspensionen mit Cu-Brühen für den Weinbau, die auch nach dem Verspritzen bestehen bleiben. Ebenso können arsenhaltige Insekticide sehr gut in Suspension erhalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1636—37. 19/5. 1948.) 259.7418

W. W. Binkley und M. L. Wolfrom, *Chromatographie von kubanischen Blackstrapmelassen an Ton; einige Bestandteile einer riechende Stoffe und Farbstoffe enthaltenden Fraktion*. Die zuletzt an einem Ton vom Fullererdetypus adsorbierte Fraktion (C. 1947. 284) einer typ. kuban. Blackstrapmelasse enthielt leicht flüchtige riechende Stoffe, wahrscheinlich größtenteils aus Carbonylverbh. bestehend, während der verbleibende Anteil nach Chromatographie an Silene-EF geringe Mengen an *Melissylalkohol* (I), *Chlorophyll a*, *Phytosterin* vom F. 142—143°,  $[\alpha]_D^{26} = -35^{\circ}$  (Chf.) u. eine Glycerin, *Linolsäure* u. I enthaltende Fettfraktion zeigte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 290—93. Jan. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ.) 101.7440

N. Ss. Fokina und B. Ss. Pitelmann, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Zuckern in Gerbstoffe enthaltenden Materialien*. Unter Zugrundelegung der in der Lederindustrie der UdSSR allg. üblichen „WJEM“-Meth. für die Zuckerbest. geben Vff. eine Schnellmeth. an, die auch als Kontrollverf. in der Lebensmittelindustrie, der Alkoholindustrie, bei der Zuckerbest. in Fruchtsirupen oder in der Papierindustrie bei der Analyse von Sulfitzellstoffablaugen mit Vorteil anzuwenden ist. Als Ausfällmittel für Tannine, Schleime u. andere Stoffe benutzen Vff. statt des üblichen Pb-Acetat Cu-Ammoniaklag. (I). Statt des zeitraubenden Abfiltrierens des koll. Nd. wird zentrifugiert (10 Min., 2000—3000 Umdrehungen). Auf 10 ccm der auf Zucker zu untersuchenden Lsg. kommen als Fällmittel 1—2 ccm I (gleiche Teile einer 20%ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. u. 20%ig. Ammoniak). Bei der nachfolgenden Zuckerbest. nach BERTRAND stört ein Überschuss des Fällmittels nicht. Zeitersparnis gegenüber der „WJEM“-Meth. ca. 10—12 Stunden. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 66—71. Jan./Febr. 1948. Kiew, Technolog. Inst. der Leichtind.) 146.7470

André Marie Auguste Ferté, Terny, Frankreich, *Diffusionsbatterie zum Extrahieren von Zuckerrübenschnitzeln*, in welche ein Hilfsflüssigkeitstank u. ein Meßtank eingeschaltet sind, um das Flüssigkeitsvol. mit dem Rübenschnitzelvol. in einem konstanten bestimmten Verhältnis zu halten. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 446 751 vom 26/9. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 808.7413

Western Condensing Co., San Francisco, übert. von: David D. Peebles, Hillsborough, und Thomas V. Marquis, Santa Cruz, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Milchwasser aus Molken durch Eindampfen u. Erhitzen bis zur Gewinnung einer übersätt. Milchwasserlsg. unter Koagulierung des größten Teils der Proteine*. Das rasche Erhitzen geschieht unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf. Das abgekühlte Konzentrat wird mit Milchwasserkrystallen geimpft u. zur Krystallisation stehen gelassen. Danach wird mit eingekühltem W. verdünnt u. das Krystallprod. abgetrennt. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 439 612 vom 28/9. 1942, ausg. 13/4. 1948.) 808.7445

Peter J. Gaylor, Union, N. J., V. St. A., *Entfernung der färbenden Verunreinigungen aus Zuckersirup durch Extrahieren mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel in Form von cyclischen Äthern*, welche zwei Sauerstoffatome im Mol. enthalten, z. B. mit 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxan, 2-Methyl-1,3-dioxolan. — Man geht dabei aus von einem gefärbten wss. Zuckersirup von 50—70° Brix u. extrahiert diesen mehrmals mit dem Lösungsm., welches von dem Sirup durch Schichtenbildg. getrennt u. durch Dest. zurückgewonnen wird. — Zeichnung. (A. P. 2 442 804 vom 21/6. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 808.7447

Revere Sugar Refinery, Charlestown, übert. von: James M. Brown, Melrose, Watson A. Remis, West Medford, und Frank A. Monroe jr., Melrose, Mass., V. St. A., *Gewinnung von stabilem Dextrosesirup aus Reis- oder Weizenmehl durch Verzuckerung mit Säure in einem wss. Medium*, wobei auf 5 lbs. Mehl 1 gal. W. zugesetzt wird. Die Anfangstemp. beträgt 190° F (83° C). Die Verzuckerungstemp. wird bei 242—250° F (117—121° C) gehalten. Nach der Umwandlung des Stärkemehls in Zucker werden die unveränderten wasserunlös. Anteile von dem Dextrosesirup getrennt. Der Sirup wird danach sowohl mit Pflanzenkohle als auch mit Knochenkohle behandelt u. im Vakuum konzentriert. — Zeichnung. (A. P. 2 438 033 vom 24/11. 1943, ausg. 16/3. 1948.) 808.7449

Corn Products Refining Co., New York, übert. von: Ralph W. Kerr, Riverside, und Norbert F. Schink, Oak Park, Ill., V. St. A., *Herstellung von quellbarer Stärke aus Tapiokastärke, süßer Kartoffelstärke oder anderen Knollenstärken* (zum Unterschied von Getreidestärken) durch Horst. einer Stärkesuspension u. Ansäuern auf  $pH = 2,0-2,5$  durch Zusatz von *Formaldehyd* oder *Acetaldehyd* u. mehrstd. Erhitzen auf Temp. um  $100^{\circ} F (38^{\circ} C)$ . Danach wird neutralisiert auf  $pH 6,2-6,8$  u. filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wird mit W. verrührt, u. zu der erhaltenen Suspension wird  $NaHSO_3$  zugesetzt, welches mit dem freien Aldehyd reagiert. Die Temp. wird auf  $100^{\circ} F$  gesteigert, filtriert u. der Filterkuchen wieder mit warmem W. verrührt. Es wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. Die erhaltene Stärke wird für die Nahrungsmittelindustrie, z. B. zur Herst. von Pudding- u. anderen Stärkepräpp. verwendet. (A. P. 2 438 855 vom 25/2. 1942, ausg. 30/3. 1948.) 808.7449

Institute of Paper Chemistry, übert. von: John W. Swanson, Appleton, Wis., V. St. A., *Gewinnung von Mannogalaktansschleim (I)* (Polysacchariden aus Gemüsesamen). I besteht in der Hauptsache aus Mannose u. Galaktose in polymerer Form. Gepulverter Mannogalaktansschleim wird in einer ca. 20%ig. wss. Boraxlsg. suspendiert, gefiltert u. gewaschen, um daraus Farbstoffe u. Proteine zu entfernen, hierauf erneut in 1%ig. Boraxlsg. suspendiert u. in dieser Form bei Temp. nicht über  $40^{\circ}$  der Einw. von Na- oder K-Hypochloriten, Na- oder K-Peroxyden oder Na- oder K-Perboraten ausgesetzt. Nach der Behandlung wird der Schleim abfiltriert, erforderlichenfalls mit verd. Boraxlsg. gewaschen u. hierauf getrocknet u. gemahlen. (A. P. 2 444 412 vom 19/3. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 819.7461

## XV. Gärungsindustrie.

Siegfried Windisch, *Einiges über die technischen Wuchshefen*. Nach eingehender Beschreibung der morpholog. u. physiol. Eigg. der Holzzuckerwürzen u. Sulfitablaugen vergärenden Hefen *Torulopsis utilis* u. *Candida tropicalis* wird auf eine dritte Wuchshefe *Candida pseudotropicalis* verwiesen, die neuerdings bei der Verhefung von Molken Bedeutung erhalten hat. Es wurde ferner die Pentosenassimilation zahlreicher Hefen untersucht u. dabei eine ähnliche Gesetzmäßigkeit gefunden, wie sie KLUYVER für die Vergärung von Hexosen beschrieben hat. (Brauwelt 1948. 203—07. 13/5. Weihenstephan, Gärungsphysiol. Inst.) 163.7532

—, *Methoden zur industriellen Verwertung der Hefe*. Ausführliche Gegenüberstellung der Hefegewinnungs- u. -verarbeitungsmethoden in den Vereinigten Staaten, Großbritannien, Belgien u. Deutschland unter besonderer Berücksichtigung der Verwertung von Brauereiabfallhefe in der Zeit seit 1939. Ferner werden verschied. Einzelverff. näher beschrieben unter Angabe von Betriebszahlen u. Anwendung der Hefen oder Hefepräpp. als Nahrungsmittel oder Therapeuticum. (Brauerei 2. 85—86. 29/5. 90. 5/6. 1948.) 163.7532

B. Drews und H. Lantermann, *Das Gerstenschleimföhl und seine Verarbeitung auf Spiritus*. Nach Aufzählung der physikal. u. chem. Eigg. des Gerstenschleimföhles (I), dessen Rohproteingeh. im Durchschnitt etwas höher u. dessen Gesamtkohlenhydratgeh. etwas geringer sind als bei Gersten, wird vor allem das Kochverf. für die brennereitechn. Verarbeitung besprochen. Daneben kann auch das Dämpfverf. in Frage kommen, wenn während der Gärung zu hohe Säurezunahmen auftreten. Es werden sodann Wort u. Bedeutung der Schlempe u. die Beschaffenheit des erzielten A. besprochen. Letzterer kann sowohl im Original u. auf Trinkstärke verd. als auch nach der Birektifikation einem sogenannten Doppelkorn fast gleich an Aroma sein. Zahlreiche Tabellen über Versuchsergebnisse u. Arbeitsverfahren. (Brantweinwirtschaft 2. 129—37. 148—50. Mai 1948. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe.) 163.7536

Alfred Frey, *Verarbeitungsmöglichkeit von Kopra-Extraktionsschrot in der Brennerei*. Wenn auch nach der Analyse rund 47,5% N-freie Extraktivstoffe vorhanden sind, ergeben die Salzsäureinversionsmeth. wie auch die Verzuckerung mit Malzdiastase nur 8,2 bzw. 0,55 Liter reinen A. je 100 kg Rohstoff. Demnach ist dieser trotz zu erwartender sehr guter Schlempequalität zur Vergärung auf A. nicht geeignet. — Tabelle. (Brantweinwirtschaft 2. 147. Mai 1948.) 163.7536

Karl Fehrmann, *Über die Zwangsläufigkeit der Arbeitsverfahren in der Brauerei*. Es werden die bisher entwickelten Arbeitsverff. in Einrichtungen bei der Horst. untergäriger Biere ausführlich beschrieben u. in ihren Wrkgg., bes. hinsichtlich der Sterilität des fertigen Prod. einander gegenübergestellt. Eingehend werden das bisher Erreichte u. die noch zu lösenden Probleme beim Sedimentieren, Filtrieren, Zentrifugieren, Sterilisieren u. Pasteurisieren beschrieben, wobei auf die neuen Erkenntnisse über die

Schädlichkeit der Sauerstoffeinw. bes. hingewiesen wird. (Brauwelt 1948. 213—19. 27/5.) 163.7550

Fritz Windisch, *Infektionsfreies Bierbrauen im Stadium betrieblicher Planung*. Fortschrittsbericht. (Brauwelt 1948. 193—94. 13/5. Berlin, Inst. für Gärungsforschung.) 163.7550

Arnold Manski, *Einrichtung zum Filtrieren mittels bewegten Filtertuches*. Vf. beschreibt einige wesentliche Änderungen seiner vor Jahren konstruierten Filtervorr., die auf dem Prinzip beruht, der zu filtrierenden Fl. stets unbenutzte Stellen umlaufender Filtertücher darzubieten unter Ausnutzung des Eigendruckes des Filtergutes. Geeignet zur Filtration von Kühlschiffwürze. (Brauerei 2. 90. 5/6. 1948.) 163.7550

K. Schwabe, *Über einige Ursachen schlechter Haltbarkeit und deren Behebung*. Vf. verweist auf die chem. u. biolog. bedingten Ursachen der eingeschränkten Haltbarkeit heutiger extraktarmer Biere. Es wird sodann angegeben, nach welcher Richtung beanstandete Rückbiere zu untersuchen sind u. Richtlinien zur biolog. Betriebsanalyse einschließlich sachgemäßer Probenahme aufgezeigt. (Brauerei 2. 81—82. 22/5. 1948. Berlin, Schloßbrauerei.) 163.7550

Max Kessler, *Gedanken über die Behandlung von fertigem Bier auf dem Wege vom Lagerfaß zum Ausschank*. Vf. behandelt eingehend die Frage der Zweckmäßigkeit, fertiges Bier auf dem Wege vom Lagerfaß zum Abfüller statt zu filtrieren mit der Zentrifuge zu klären. Es wird auf viele Gefahrenmomente hingewiesen, so auf den CO<sub>2</sub>-Geh., die Druck- u. Temp.-Verhältnisse in der Zentrifuge, die das Bier erheblich verändern können. In diesem Zusammenhang wird auch die verschied. Art der CO<sub>2</sub>-Imprägnierung bei den heutigen Dünnbieren besprochen, u. es werden techn. Anweisungen gegeben. Als Ziel ist zu setzen, daß das Bier vom Gärbottich bis zum Trinkgefäß nur mit CO<sub>2</sub> u. zwar mit eigener in Berührung kommen darf. — Abbildung. (Brauwelt 1948. 105—09. 18/3.) 163.7550

M. G. Mathieu-Reverdy, *Beobachtungen über die alkoholische Gärung im Gebiet von Frontonais*. Bericht über eigentümliche Stockungen bei der Weingärung, die ihren Ursprung wahrscheinlich in plötzlicher Temp.-Steigerung (bis 40°) im Zusammenhang mit viel A. haben. Auch kann der rote Farbstoff von Einfl. gewesen sein. (C. R. hebdomadaire Acad. Agric. France 33. 711—13. 10/17. 12. 1947.) 163.7554

Gino Florenzano, *Die Wirkung einiger Weinbestandteile auf die Entwicklung des Kahms*. Die Kahmbldg. im gärenden Weine wird ausgelöst durch die Pilze *Pichia membranaefaciens* u. *Mycoderma*. Vf. hat in umfassenden Verss. den Einfl. der verschied. Gärungsprod. auf die Entw. genannter Pilze studiert. Hierbei ergaben sich keine festen Beziehungen zwischen dem Ablaufe der chem. Rkk. während der Gärung u. der Wachstumsintensität der Pilze. Auch ist bei den verschied. Pilzstämmen kein merkbarer Unterschied festzustellen; jedoch reagieren die Rassen merkbar auf die Zus. des Nährmediums. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 79—93. 1948. Florenz, Ist. di Microbiol. agrar. e Technica.) 182.7554

Soc. an. Usines de Melle, St.-Leger-les-Melle, übert. von: Firmin Boinot, Melle, und Jean Boige, La Noblette-Melle, Frankreich, *Hefefabrikation*. Die Vermehrung der Hefe z. B. in Molke wird unter starker Belüftung in der Weise durchgeführt, daß zunächst nur 2% einer 72% W. enthaltenden Stellhefe angesetzt u. schon nach kurzer Vegetationsdauer abgezogen werden. Von der abgetrennten Hefe werden der noch zuckerhaltigen Fl. außer Nährsalzen wiederum 0,2—0,3% zugesetzt u. die Fl. weiter vergoren. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis aller Zucker vergoren ist. Die Ausbeute beträgt 300 kg Hefe mit 72% W.-Geh. aus 100 kg in der Molke enthaltenem Milchzucker. (A. P. 2 446 737 vom 16/5. 1945, ausg. 10/8. 1948. F. Prior. 17/9. 1943.) 823.7533

Karl Fehrmann, *Phönix-Handbuch über neuzeitliche Einrichtungen für die Getränke-Industrie*, Abt. 1, Brauerei. 6. erw. Aufl. Nürnberg: Hans Carl. (424 S.) DM 6,—.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

R. Bessaritsch und I. Rikowski, *Untersuchung einiger einheimischer Früchte auf ihren Gehalt an Vitamin C*. II. Mitt. (I. vgl. Гласник Хемиског Друштва Краљевине Југославије [Bull. Soc. chim. Royaume Yougosl.] 10. [1939.] Nr. 3/4.) Maulbeeren (*Fructus Mori*) zeigen in Abhängigkeit von der Art große Unterschiede im Geh. an Vitamin C (I). In weißen finden Vff. beim Arbeiten nach TILLMANS durchschnittlich 0,01 mg/g, in rötlichen 0,16 mg/g, in kleinen schwarzen 0,12 mg/g u. in

den „Schan“-Maulbeeren 0,24 mg/g. Allein letztere, die angenehm süßsauerlich schmecken, kommen als Vitaminträger für die menschliche Ernährung in Betracht (40—50 Beeren täglich). Bei Granatapfeln (*Fructus punicae granati*) finden Vff. im saftigen Epithel nur 0,12—0,18 mg/g I, in der Fruchtschale 0,8—1,0 mg/g u. am meisten in den die Frucht unterteilenden Lamellen: bis 2 mg/g I. Frische Wacholderbeeren (*Fructus juniperus*) zeigen einen Geh. von 0,35 mg/g I, 1—2 Jahre alte von 0,19 bis 0,22 mg/g I. (Гласник Хемиског Друштва [Ber. chem. Ges.] 11. 95—107. 1947. Belgrad, Univ., Landwirtschaftl. Fak.) 146.7688

Keller & Römer, *Zusammenstellung erkannter und vermullicher Ursachen bei Beanstandungen von Essenzen und Grundstoffen für die Limonadenherstellung*. Richtlinien für die Verarbeitung natürlicher u. künstlicher Essenzen unter besonderer Berücksichtigung ihrer chem. Eig., die richtige Wahl des Transportmittels, der Misch- u. Füllgeräte u. gegebenenfalls eine Bearbeitung entmischter emulgierter Aromen bedingen. (Brauwelt 1948. 225—26. 27/5. Nürnberg.) 163.7706

F. Ss. Okolow, *Die Aktivität der Katalase als Faktor für die Beurteilung der Frische des Fleisches und einiger Fleischprodukte*. In nichtfrischem u. bes. in verdorbenem Fleisch u. Fleischprodd., desgleichen in fleischhaltigen Gemüsekonserven ist der Katalasegeh. bedeutend höher als in frischen Prodd. u. dient als Kriterium für die Frische der Produkte. Der Katalasegeh. wird nach der Meth. von Bach volumetr. nach der Menge von durch Katalase zers. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmt. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 8. 30—35. Aug. 1947.) 199.7750

Jack Baily, *Vom Geschmack und Geruch der Milch*. Es werden kurz die an sich bekannten Ursachen des Geschmackes u. Geruchs von roher Milch (Geschmack u. Geruch, verursacht durch Art u. Zeit der Fütterung, durch den Lipasegeh. der Milch bzw. durch Desinfektionsmittel) u. pasteurisierter Milch („metall.“, „fischiger“, „öliger“ u. „talgiger“ Geschmack bzw. Geruch) erörtert u. Wege zu ihrer Beseitigung gewiesen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 68. 193—94. 31/7. 1947.) 149.7756

A. P. Georgijewski, *Über den Fluorgehalt in der Milch und seine hygienische Bedeutung*. Der F-Geh. in der Milch des Bezirkes Kirowsk, der über reiche Apatitvork. verfügt, schwankt zwischen 0,09 u. 0,35 mg/l, im Mittel  $0,22 \pm 0,07$  mg/l u. unterscheidet sich nicht von der Milch aus fluorarmen Gebieten. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 8. 35—39. Aug. 1947. Chabarowsk, Med. Inst.) 199.7756

S. C. Roy und D. P. Bhatnagar, *Änderung des Stickstoffgehalts der Milch während der Säuerung*. Der N-Geh. der Milch unterliegt Schwankungen, die von den Bedingungen, unter denen die Gerinnung verläuft, u. von der Ausgangsbakterienflora abhängen. Der N-Geh. der geronnenen Milch ist größer als der der Ausgangsmilch u. wechselt in den verschied. Stadien der Gerinnung; er strebt anfangs einem Maximum zu, um wieder abzufallen. Die auftretende Säuerung scheint kaum in Beziehung zum N-Geh. zu stehen. Die N-Zunahme ist durch bakterielle Tätigkeit verursacht. (Current Sci. 17. 25. Jan. 1948.) 130.7756

Josef Effern, *Der Vitamin B<sub>2</sub>-Gehalt der Allgäuer Milch*. Der Vitamin B<sub>2</sub>-Geh. wurde nach HAND bestimmt. 25 cem Milch wurden mit 50 cem Aceton versetzt, durchgeschüttelt u. filtriert. Im Filtrat wurde dann das *Lactoflavin* (I) colorimetr. ermittelt. Mittels einer Eichkurve wurde in einer größeren Versuchsreihe der I-Geh. von angelieferter Milch bestimmt. Der durchschnittliche Geh. der Allgäuer Milch an I betrug 2,2 mg/l, während n. Milch etwa 1 mg/l enthält. — 1 Diagramm, 2 Tabellen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 68. 24. 16/1. 1947. Wangen im Allgäu.) 149.7756

Josef Effern, *Der Vitamin C-Gehalt der Allgäuer Sommermilch*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1943. I. 2359.) Der Vitamin C-Geh. von Allgäuer Sommermilch, nach WILLBERG (C. 1939. I. 1275) bestimmt, steigt bei beginnender Weidefütterung langsam an, um einen durchschnittlichen Wert von 1,5—2,0 mg% zu erreichen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 68. 171. 3/7. 1947. Wangen im Allgäu, Staatl. Milchwirtschaftl. Lehr- u. Forsch.-Anst.) 149.7756

B. Ss. Gologorski, *Vitamin C in Marktmilch*. Der Vitamin C-Geh. in der Marktmilch von Dnjepropetrowsk schwankt zwischen 11,8 u. 16,1 mg/l, wobei im Sommer die Milch 36,4% mehr Vitamin C enthielt als im Winter. Desgleichen besteht ein Unterschied im Vitamingeh. bei verschiedenrassigen Kühen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 8. 39—43. Aug. 1947. Dnjepropetrowsk, Bakteriolog. Inst.) 199.7756

Food Concentrated Inc., New York, N. Y., übert. von: Robert T. Northcutt und Robert T. Northcutt jr., Westfield, N. J., V. St. A., *Trockenpräparate aus Früchten*. Die Früchte werden zunächst gemahlen u. der entstehende Brei in Trockentrommeln durch Erhitzen auf 170—220° F (77—104°C) auf 12—30% Feuchtigkeit gebracht. Die weitere Trocknung auf etwa 2% W.-Geh. wird in flachen Schalen ausgeführt. Das Verf. ist bes. für die Herst. von Präpp. aus Bananen, Pfirsichen u. Aprikosen anwendbar. (A. P. 2 435 842 vom 2/7. 1942, ausg. 10/2. 1948.) 805.7689

Lee Foundation for Nutritional Research, übert. von: Royal Lee, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Feste Präparate aus Fruchtsäften*. Zur Gewinnung von pulverförmigen, nichthygroskop. u. nicht klebrigen, festen Präpp. durch Eindampfen von Fruchtsäften, bes. solchen aus Citrusfrüchten, setzt man dem Saft vor Beginn des Konzentrierens Ca- oder Mg-Salze der *Phytinsäure* (*Inosithexaphosphorsäure*) zu. Es können auch Gemische u. Doppelsalze von Ca u. Mg verwendet werden, z. B. ein Ca-Mg-Phytat von der Formel  $MgCa_2C_6H_8O_{24}P_6$ , das meist als *Phytin* bezeichnet wird. Die Menge soll 60—100% des Gewichts der im Saft vorhandenen Citronensäure betragen, im allg. nimmt man so viel, daß die Lsg. an Phytat gerade gesätt. ist. Das Trocknen kann nach irgendeinem bekannten Verf. erfolgen, dabei soll jedoch die Temp. von 140° F (60° C) nicht überschritten werden. Das Trockenprod. enthält dann etwa  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts an Phytat u. ist restlos wasserlöslich. Das dazu benötigte Phytin wird aus Getreidekeimen durch Extraktion mit HCl gewonnen, nachdem die wasserl. Bestandteile entfernt worden sind. Man kann deshalb den Fruchtsaft auch unmittelbar auf die stark mit W. ausgewaschenen Getreidekeime einwirken lassen. (A. P. 2 437 104 vom 4/9. 1943, ausg. 2/3. 1948.) 805.7707

Industrial Patents Co., übert. von: Harry H. McKee, Herbert W. Keefer und Wm. J. McCue, Chicago, Ill., V. St. A., *Entwässerung von Fleisch*. Rind-, Schweine-, Hammel- u. Geflügelfleisch wird zunächst bei 165—175° F (74—79° C) gekocht, wobei die Proteine koaguliert u. etwa 25—35% W. aus den Zellen abgegeben werden. Die Fl. wird abgetrennt u. das Fleisch kleingehackt. Dann wird es nochmals eine Zeitlang auf Temp. bis zu 165° F erhitzt, wobei es weitere 55—65% seines W.-Geh. verliert. Der dabei abgegebene Fleischsaft wird im Vakuum auf 25% seines Vol. konz. u. dem Endprod. wieder zugesetzt. Während der 2. Trocknungsstufe können auch Konservierungsmittel, wie Nitrit oder Salz, zugegeben werden. — Beschreibung der benutzten Spezialapp., 2 Abb. (A. P. 2 439 180 vom 26/9. 1942, ausg. 6/4. 1948.) 805.7751

B. F. Beck and Doris Smedley, *Honey and your health: a nutritional, medicinal and historical commentary* London: Museum Press. 1947. (231 S. u. 21 Taf.) 12 s. 6 d.

E. M. Mraz and G. F. Stewart, *Advances in food research*. Vol. I. London: H. K. Lewis & Co. (495 S.) 41 s. 6d.  
Eiltsabth Schlemann, *Weizen, Roggen, Gerste*. Systematik, Geschichte und Verwendung. Jena: Gustav Fischer. 1948. DM 13,—.

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

Karl Braun, *Herstellung und Verwendung von Mersol und Mersolat*. Literaturübersicht über das techn. als „Mersol“ bezeichnete Sulfohalogenid mit dem Alkylrest  $C_{15}H_{31}$  u. die als „Mersolnatrium“ zur Herst. von Seife geeignete Mersolvorbinding. Die Frage, in welcher Form das synthot. Waschmittel Mersol auch zur Reinigung der menschlichen Haut verwendbar ist, ohne daß Hautreizungen zu befürchten sind, bedarf noch eingehender chem. Forschungen u. dermatolog. Prüfungen. (Pharmazie 3. 215 bis 217. Mai 1948. Berlin-Frohnau.) 149.7918

Paul Eichler, *Ist die bisherige Prüfung des Synthesefetts ausreichend?* Da die Ausgangsprod. synthet. Fette cancerogene Wrkkg. möglich erscheinen lassen, wird vorgeschlagen, vor Freigabe synthet. Fette für menschliche Ernährung in Vers. von genügend langer Dauer festzustellen, daß keine cancerogenen Wrkkg. vorhanden sind. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 108. April 1948. Wolfenbüttel.) 130.7933

General Foods Corp., New York, übert. von: Lucius W. Elder, Madison, und Harold S. Levenson, Orange, N. J., V. St. A., *Konservierung und Stabilisierung von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen* zum Schutz gegen oxydative Einfl., bes. Verhinderung des Ranzigwerdens von eßbaren Ölen u. Fetten durch Zusatz von geringen Mengen (etwa 0,04%) *Hydrocaffeesäure* u. *Alkylestern* davon, gegebenenfalls in Gemeinschaft mit einem äther. Öl. — Diagramm. (A. P. 2 437 731 vom 29/1. 1945, ausg. 16/3. 1948.) 808.7877

Lever Brothers Co., Cambridge, übert. von: William J. Paterson, Newton Highlands, Mass., V. St. A., *Katalytische Wasserstoffbehandlung von Ölen und Fetten* bei höheren Temp. u. Drucken unter gleichzeitiger Entfärbung u. Härtung der Fettstoffe. Der hierfür verwendete Katalysator besteht aus den Oxyden von Fe, u. Cu, Au oder Ag. — Zur Herst. des Katalysators werden z. B. 100 (Teile)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  u. 111  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 1000 W. gelöst u. die erhaltene Lsg. wird bei 75° mit einer Lsg. von 148  $\text{NaHCO}_3$  in 1500 W. langsam versetzt. Dabei entsteht ein Nd.-Gemisch der bas. Carbonate. Dieses wird filtriert, gewaschen, bei 105° getrocknet u. feingemahlen. Gegebenenfalls wird es noch auf 200—350° erhitzt, um die Oxydbildg. zu erreichen. — In einem anderen Beispiel werden 125 (Teile)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 139  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3,25  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 2000 W. gelöst u. mit  $\text{NaHCO}_3$  das Carbonatgemisch gefällt. Für den daraus erhältlichen Katalysator ist die Formel  $(\text{Ni}/40\text{-Fe-Cu-O})$  angegeben. Ebenso ist ein Co-Fe-Cu-Katalysator der Formel  $(\text{Co}/40\text{-Fe-Cu-O})$  beschrieben. — Mit diesen Katalysatoren wird z. B. gereinigtes *Baumwollsaatöl* oder *Palmöl* bei 200° u. einem H<sub>2</sub>-Anfangsdruck von 1800 lbs./sq. in. etwa 1/2 Stde. behandelt. (A. P. 2 437 705 u. 2 437 706 vom 19/2. 1943, ausg. 16/3. 1948.) 808.7881

Francis Michael Sullivan, North Bergen, N. J., V. St. A., *Behandlung von essbaren Pflanzenölen*. Die Öle werden zunächst mit W. gewaschen u. alle Feststoffe abgetrennt. Sodann wird auf mindestens 200° in Abwesenheit von O<sub>2</sub> nicht länger als 3 Stdn. erhitzt u. von den gebildeten Ndd. getrennt. Den behandelten Ölen können dann Fettsäuren zugesetzt werden, worauf mit Alkali unter 10° gewaschen wird. Auch Vakuumdampfdest. ist vorgesehen. Anwendbar für *Mais-*, *Soja-* u. *Baumwollsaamenöl*. — Vorr., Abb. (A. P. 2 441 923 vom 16/7. 1941, ausg. 18/5. 1948.) 823.7895

American Lecithin Co., Cleveland, O., übert. von: Albert Scharf, New York, N. Y., V. St. A., *Stabilisieren von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten*, wie *Baumwollsaatöl* (I), *Sojaöl* oder *Schweineschmalz*, durch Erhitzen auf etwa 400° F (204° C) u. durch Zusatz bis zu 1% eines Phosphatids, z. B. *Sojalecithin* oder *Maisölphosphatid*, bei einer Temp. nicht über 300° F (149° C), worauf unmittelbar danach gekühlt wird. — 50 g I werden auf 410° F (210° C) erhitzt, u. nach dem Abkühlen auf 300° F werden 0,1% von alkohollös. Phosphatiden, aus Sojabohnen gewonnen, zugesetzt. Nach drei Tagen hat das Öl einen Peroxydwert von 2,81. (A. P. 2 431 347 vom 5/1. 1943, ausg. 25/11. 1947.) 808.7897

Frederic H. Penn, Dallas, Tex., V. St. A., *Verbessern der Haltbarkeit von essbaren Fetten und Fettemulsionen* durch Zusatz einer aliphat. mehrbas. Oxysäure, wie Weinsäure, Citronensäure u. Äpfelsäure, u. eines aromat. p-Oxysäureesters, wie Propyl-, Butyl- oder Benzyl-oxybenzoat. Angewendet werden je 0,05% der beiden Stoffe, die z. B. der Butter oder Margarine unter leichter Erwärmung u. in Ggw. von Na-Alginaten einverleibt werden. Die Haltbarkeit ist bis zu 30 bzw. 40 Tagen ermittelt worden. (A. P. 2 444 307 vom 27/4. 1945, ausg. 29/6. 1948.) 823.7901

Colgate-Palmolive-Peet Co., übert. von: Martin Hill Ittner, Jersey City, N. J., V. St. A., *Hydrolytische Spaltung von Fetten mit Wasser in Autoklaven* in fl. Medium bei hohen Temp. u. Drucken im Gegenstrom, wobei sich das Glycerinwasser als untere Schicht von der oberen Fettsäureschicht trennt. Das zur Verseifung benutzte W. wird durch Einleiten von Wasserdampf hochehitzt, u. dabei wird gleichzeitig eine feine Verteilung des W. mit den zugeleiteten Fetten erreicht. — 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 435 745 vom 15/5. 1941, ausg. 10/2. 1948.) 808.7911

Matheson Chemical Corp., Va., übert. von: James Douglas MacMahon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines brikkettierten, harten, festen und nicht zerfließlichen Reinigungsmittels*, bestehend aus den folgenden Stoffen: ca. 30—50% W., zumindest einem Reinigungsmittel, wie Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Mono- oder Dekahydrat, dafür auch  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{NaOH}$ ) u. Trinatriumphosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), in einer Menge von  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$  Mol, ca. 1—30% Natriumborat (zweckmäßig in Form von Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), bis zu 50% Natriumpolyphosphat (davon nicht mehr als ca. 15% Natriumtetraphosphat u. -hexametaphosphat) u. ca. 0,25—5% eines nicht seifenartigen synthet. alkalibeständigen, organ. Reinigungsmittels. Polyphosphate sind Tetranatriumphosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), Natriummetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), Natriumtripolyphosphat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{16}$ ) u. Natriumhexametaphosphat ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ). Als organ. Reinigungsmittel kommen in Frage oberflächenakt., anionakt., kationakt. u. nichtionenakt. Stoffe, z. B. als anionakt.: Diacetylsulfosuccinat, Na-Sulfäthylstearamid, Na-Tetrahydronaphthalinsulfonat, Na-Butyldiphenylsulfonat, K-Triisopropylnaphthalintrisulfonat, das Na-Salz des sulfonierten Laurylalkohols u. Na-Alkylbenzolsulfonat; als kationakt.: Lauryldimethylbenzyl-, Octadecylmethylbenzylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Laurylpyridiniumchlorid, Benzyltrialkylammoniumchlorid; als nichtionenakt.: die Kondensationsprodd. von Alkylolaminen mit Fettsäuren mit 10—16 C-Atomen u. Poly-

ätheralkohole, Diäthylaminoäthylolyleylamidoacetat usw. Das Beispiel einer Zus. ist: 20(%)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 13  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 31,5  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 35 W., 0,5 Benzylalkyldimethylammoniumchlorid, worin die Alkylgruppe aus Resten von Handelslaurylalkohol besteht. Das Reinigungsmittelbrikett bietet den Vorteil einer gut lenkbaren Dosierung in der Waschlöslichkeit. (A. P. 2 444 836 vom 18/3. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 819.7921

Mathieson Chemical Corp., Va., übert. von: James Douglas MacMahon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Herstellung eines brikettierten, harten, festen und nicht zerfließlichen Reinigungsmittels, bestehend aus den folgenden Stoffen: ca. 30—50% W., zumindest einem Reinigungsmittel, wie Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Mono- oder Dekahydrat, dafür auch  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{NaOH}$ ) u. Trinatriumphosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), in einer Menge von  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$  Mol u. ca. 1—30% Natriumborat (zweckmäßig in Form von Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Natriumphosphate können gleichzeitig zugegen sein. Das Beispiel einer Zus. ist: 20(%)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 13  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 32 Borax u. 35 Wasser. Eine gut lenkbare Dosierung ist durch solches Brikett im Waschmittel gewährleistet. (A. P. 2 444 837 vom 21/7. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 819.7921

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

Liga, Infrarotstrahlentrocknung, das moderne Verfahren zum direkten Schnell-trocknen von Textilgut. Kurzer Überblick über die Entw. der Infrarottrocknung u. allg. gehaltene Ausführungen über deren techn. Anwendung. Erwähnt wird auch das Trocknen mit Kurzwellen. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 117—18. Juni 1948.) 104.7966

—, Weiteres über Infrarotstrahlentrocknung in der Textilindustrie. (Vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden die bei der Infrarottrocknung verwendeten Glühlampen u. Heizvorr.; deren Energieverbrauch sowie deren Anwendung auf den verschiedensten Gebieten der Technik werden beschrieben. Auch einige theoret. Hinweise hinsichtlich der Physik der Infrarotstrahlen werden gegeben. — 9 Abb. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 171—73. Aug. 1948.) 104.7966

E. Elöd und H. Zahn, Zur Kenntnis von Querverbindungen in Wolle. II. Mitt. (Vgl. C. 1948. I. 1063.) Ausführungen über die Bldg. von Querverbb. in Wolle durch Behandlung mit Chlormethyläthern nach der Arbeitsweise von ORTHNER-WAGNER-KIRST. Ferner wird im Anschluß an frühere Verss., die von S-freien Brückengliedern in Wollproteinen handelt, von S-haltigen Brückenverb., bes. auch von der Best. des Cystins gesprochen. (Melliand Textilber. 29. 269—70. Aug. 1948.) 104.7992

H. W. Hohls, Über das Wärmehaltungsvermögen von Angorakaninchenwolle und anderen Faserstoffen. Es wird über eine einfache Anordnung zur Messung der Wärmeisolation von Angorawolle u. über die mit diesem App. gefundenen Ergebnisse, die tabellar. u. kurvenmäßig wiedergegeben werden, berichtet. (Melliand Textilber. 29. 221—25. Juli 1948. Celle, Reichsforschungsanst. für Kleintierzucht, Physikal.-chem. Inst.) 104.7992

David E. Gould, Vorrichtung zur Herstellung homogener kolloider Tonerdesuspensionen und deren Verwendung bei der Papierfabrikation. Es wird die Herst. dauerhafter homogener Suspensionen aus Feststoffen, bes. Tonerde, behandelt. Beschrieben werden ferner mehrere Typen von für diese Zwecke geeigneten Vorrichtungen. (Paper Trade J. 126. Nr. 21. 63—67. 21/5. 1948.) 104.8030

E. G. Partridge, Latex bei der Papierherstellung. Besprochen werden die verschied. Latexarten, Latexemulsionen u. deren Anwendung in der Papierindustrie. (Paper Trade J. 127. Nr. 6. 45—48. 5/8. 1948.) 104.8030

Gerald Haywood, Beschichten von Papier auf der Papiermaschine mittels des Rotogravure-Offselverfahrens. Die Ausrüstung u. die Durchführung des Verf. werden geschildert. (Paper Trade J. 127. Nr. 3. 59—61: 15/7. 1948.) 104.8030

W. S. Nilson, Mechanismus der Wasserbeständigkeit. Es wurden zahlreiche Unterss. über die Wasserbeständigkeit verschieden hergestellter Papiersorten sowie Gleichgewichtsprüfungen von W. u. Dampf an Papier durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die äußere Schicht der Zellstoffaser prakt. hydrophobiert werden kann. Die an der Oberfläche gebundene Luft blockiert die Capillaren zwischen den Fasern, so daß das W. nur durch die Fasern selbst in das Innere des Papierblattes gelangen kann. Um die Festigkeit des Papiers auf diese Weise zu schädigen, sind mehrere Stdn. erforderlich. Belastungsverss. an angefeuchteten Papierstreifen in Abhängigkeit von der Zeit u. unter Berücksichtigung der verwendeten Tonerden werden besprochen. — 10 Diagramme. (Paper Trade J. 126. Nr. 21. 45—50. 20/5. 1948.) 104.8030

Hans Kotte, Neuartige Papiere in USA. und ihre Anwendung im letzten Kriege. Beschreibung einiger Sonderpapiere, wie solche von hoher Naßfestigkeit usw., fluores-



cierende Landkarten- u. Dokumentenpapiere u. a. m. (Neue dtsh. Papier-Ztg. 2. 527—28. 2. Sept.-Heft 1948.) 104.8030

Gordon G. Halvorsen, *Diatomeenerdefilter, eine Hilfe für die Papierfabriken bezüglich der Zu- und Abwässer*. Die Vorteile dieses Filtertyps werden geschildert. (Paper Trade J. 125. Nr. 18. 37—41. 30/10. 1947.) 104.8030

P. M. Kretschmer, *Papierstrukturuntersuchungen mittels der Chemilumineszenz des Wasserstoffperoxyds*. Kurze Ausführungen über das Sichtbarmachen der Papierstruktur auf einer Photoschicht. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 35—37. Febr. 1948.) 104.8097

C. K. Raitz und F. J. Sillay, *Die Anwendung statistischer Methoden bei der Papierprüfung*. I. Mitt. *Falzfestigkeit*. Vergleichsprüfungen eines MIT- mit einem SCHOPPER-Falzfestigkeitsprüfer sowie Falzfestigkeitsprüfungen verschied. MIT-Prüfgeräte an demselben Papier u. an verschied. Papiersorten. (Paper Trade J. 126. Nr. 17. 54—58. 22/4. 1948.) 104.8097

P. M. Hoffmann Jacobsen, *Steifigkeitsprüfung von Papier*. Behandelt werden ein Gerät sowie die Arbeitsweise zur Ermittlung der Biegefestigkeit von Papier. Die Prüfung erfolgt an einem einseitig eingespannten, waagerechten Streifen, dessen freies Ende belastet wird. Die Ermittlung der Biegefestigkeit erfolgt auf mathemat. Grundlage. Die Best. der Biegefestigkeit gestattet einen Vgl. der verschiedenartigsten Papiere mit Flächengewichten von 200—1200 g/qm. Bei Pappen kann die Biegebruchgrenze festgestellt werden. Das Verf. soll sich auch für die Prüfung von Textilerzeugnissen u. Garnen eignen. — Tabellen u. Diagramme. (Papier 2. 170—77. 17/8. 1948.) 104.8097

Je. Ss. Choroschaja, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des  $p_{\text{H}}$  im Pergament*. Wie Vf. zeigt, läßt sich das früher (vgl. C. 1948. I. 381) beschriebene Bleistiftcolorimeter mit Vorteil zur schnellen Best. des  $p_{\text{H}}$  von Pergament verwenden, dieses ist vorher nur anzufeuchten. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 22. Nr. 7. 34. Nov./Dez. 1947. Moskau.) 146.8097

J. C. Parsell, *Die Prüfung plastischer Massen in dem Laboratorium einer Papierfabrik*. Behandelt wird die Prüfung harzartiger Materialien sowie die von Harzen für die Papierfabrikation. Erwähnt werden die Harze, die zum Naßfestmachen u. zum Beschichten von Papier geeignet sind. Einzelheiten hierüber werden angeführt. (Paper Trade J. 126. Nr. 16. 55—57. 15/4. 1948.) 104.8097

G. Widmer, *Nachweis von Melamin- und Harnstoffharzen in naßreißfestem Papier*. Melamin- u. Harnstoffharze können durch spezif. kristalline Derivv. voneinander unterschieden werden: Melaminharze werden zu Melamin zers. u. dieses entweder durch Sublimation isoliert oder mikrochem. als Pikrat identifiziert. Harnstoffharze werden in Dixanthylharnstoff übergeführt. Ein Schema der Analyse von naßreißfestem Papier wird vorgeschlagen. (Textil-Rdsch. [Schweiz] 3. 236—41. Juli 1948. Basel, Ciba A. G.) 285.8097

E. F. Kurth, *Chemische Analyse westlicher Hölzer*. 4 Arten westlichen Hartholzes u. 3 Arten westlichen Weichholzes werden auf Ac.-, A.- u. W.-Extrakt, Holocellulose, Lignin, Methoxylgruppen u. Cellulose nach der TAPPI-Meth. untersucht. Die Pentosanbest. erfolgt nach dem Verf. der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMIST. (Paper Trade J. 126. Nr. 6. 56—57. 5/2. 1948.) 104.8099

Leopold Skark, *Zur Kenntnis der Fasergestalt*. Vf. führt zur Erfassung der Fasergestalt den Begriff der Filterdurchlässigkeit ein u. bedient sich zu deren Ermittlung eines App., der in Aufbau u. Arbeitsweise beschrieben wird. Die Filterdurchlässigkeit wird mit Hilfe der Durchflußgeschwindigkeit an Faserfiltern gemessen. Der Zusammenhang zwischen Fasergestalt u. Reaktionsfähigkeit wird gezeigt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabellen u. Kurven ersichtlich. Schemat. Darst. des Apparates. (Papier 2. 186—90. 17/8. 1948.) 104.8099

Robert Steinlin und Karl Heinz Klemm, *Der gegenwärtige Stand der Siebanalyse und der Produktionsüberwachung in Holzschleifereien*. Einleitende Ausführungen über den gegenwärtigen Stand der Siebanalyse (vgl. C. 1939. I. 4139; 1943. I. 2742). In einer Tabelle werden übersichtlich die Zusammenhänge zwischen der Siebanalyse, den Festigkeitseigg. u. den Schleifbedingungen wiedergegeben u. mit den bisher bekannt gewordenen Arbeiten auf diesem Gebiet verglichen. Behandelt wird ferner die prakt. Anwendung dieser Kenntnisse bei der Produktionsüberwachung in Holzschleifereien. — Mikroaufnahmen u. Diagramme. (Papier 2. 130—38. April 1948. Weisenbachfabrik.) 104.8099

W. Brecht und M. Holl, *Splittergehaltsbestimmung und Faserfraktionierung in einem Gerät*. Beschrieben wird ein Gerät (Abb.), das sowohl für die Splittergehaltsbest. von Holzschliffen als auch für die Siebanalyse von Holzstoffen, Zellstoffen u. Papierregeneraten geeignet ist (vgl. C. 1948. I. 639). Das Gerät ist auf dem Prinzip eines Membran-

sortierers aufgebaut. Behandelt werden die günstigsten Arbeitsbedingungen. Die Versuchsergebnisse werden an Hand von Tabellen u. Diagramme diskutiert. (Papier 2. 85—92. März. 138—42. April 1948. Darmstadt, TH, Inst. für Papierfabrikation.)

104.8099

Robert Steinlin und Karl Heinz Klemm, *Untersuchung in der Praxis an dem von Brecht und Holl entwickelten Faserfraktionierungsgerät*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Eignung des Laboratoriumsplitterfängers nach BRECHT u. HOLL für die Siebanalyse von Holzschliff überprüft u. mit dem Research-Florida-Tester u. dem H-S-Gerät verglichen. Es wurde festgestellt, daß das Gerät nach BRECHT u. HOLL sich ebenso zur Faserfraktionierung, auch hinsichtlich der Genauigkeit der Einzelmessungen, eignet wie die beiden anderen Geräte. (Papier 2. 92—94. März 1948.)

104.8099

C. O. Seborg und F. A. Simmond, *Beitrag über die Erholung von Zellstoff bei der Druckverformung*. Beschrieben werden eine App. zur Best. der Druckverformung sowie deren Handhabung. Die Versuchsergebnisse werden behandelt. (Paper Trade J. 125. Nr. 15. 63—67. 9/10. 1947.)

104.8099

G. Jayme und L. Rothamel, *Versuche zur Schaffung einer Einheitsschleudermethode für die Bestimmung des Quellwertes von Zellstoffen*. Es wird auf die Bedeutung hingewiesen, die der Best. der Quellwerte zur Beurteilung der Zellstoffe zukommt, u. die Abhängigkeit des Quellwertes von der Eigenart der Zellstoffe am Beispiel seiner Änderung durch Kaltveredelung u. Trocknung dargetan. Quellwert u. Mahlgrad werden miteinander verglichen. Ferner finden sich Hinweise hinsichtlich der Abhängigkeit des Quellwertes vom Medium, von der Temp. u. der Behandlungsdauer. Die Zentrifugierbedingungen (Gerät, Drehzahl, Schleuderradius u. Zentrifugalbeschleunigung) werden angegeben. (Papier 2. 7—18. Jan. 1948. Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechem.)

104.8099

Walter Brecht, *Technologische Kennzeichnung eines Sulfitzellstoffes für Feingarnspinnpapiere*. Es werden an Hand von Verss. die noch fehlenden Vergleichsgrundlagen für die prüftechn. Eignungsermittlung von Sulfitzellstoffen für Feingarnspinnpapiere gegeben. — 4 Abb. (Papier 1. 216—18. Dez. 1947. Darmstadt, TH, Inst. für Papierfabrikation.)

104.8099

A. S. O'Boien, L. K. Reitz und R. C. Bloom, *Vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der  $\alpha$ -Cellulose*. Vff. weisen an Hand vergleichender Unterss. auf die bei der Durchführung der  $\alpha$ -Cellulosebest. auftretenden Fehlermöglichkeiten hin. Besondere Beachtung finden die Best. des Trockengewichtes u. die Behandlung des Zellstoffs mit Natronlauge. (Paper Trade J. 127. Nr. 6. 51—54. 5/8. 1948.)

104.8099

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Wm. I. Burke, *N-(Acylmercaptomethyl)-carboxamide*. Man behandelt eine monobas. Carbothiolsäure mit einem N-(Alkoxy-methyl)-carboxamid. — Man gibt 380 (Teile)  $\text{CH}_3\text{COSH}$  unter Rühren zu 148, 1,3-Bis-(methoxymethyl)-harnstoff in 20 Dioxan, das 1 konz. HCl enthält. Aus der nach wenigen Minuten erhaltenen klaren Lsg. scheiden sich beim Abkühlen Krystalle ab, die filtriert, mit PAe. gewaschen u. aus Dioxan umkrystallisiert, 190 1,3-Bis-(acetylmercaptomethyl)-harnstoff (I), F. 162°, ergeben. Die Verb. ist lösl. in warmem Dioxan, A. oder wss. Alkali u. unlösl. in Wasser. Sie besitzt die Eig., die Disulfidbindungen der Wolle zu reduzieren. Solche Wolle kann mit Alkylendihalogenid behandelt werden u. besitzt dann eine wesentlich verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Alkali. — In ähnlicher Weise wie I erhält man: das entsprechende Adipamid, F. 142°; N-(Acetylmercaptomethyl)-polyhexamethylendipamid; das entsprechende Benzamid, F. 72—74°; u. Athoxy-methyl-bis-(acetylmercaptomethyl)-melamin, F. 134—136°. (A. P. 2 418 497, ausg. 8/4. 1947.)

813.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, West Orange, N. J., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Man erhitzt Wolle in einer wss. Emulsion bei Temp. zwischen 40° u. dem Kp. des Behandlungsbades, welches ein 100%ig. polymerisiertes Butadien, ein nicht kationakt. Emulgiermittel in einer Menge von wenigstens 25 Gew.-% (bezogen auf das Polymere) u. ein neutrales wasserlösl. Alkalisalz als Elektrolyten enthält u. dessen  $\text{pH}$  sich unter 7 befindet. Die Behandlung erfolgt unter solchen Bedingungen, daß 1—25 Gew.-% des Polymeren auf der Wolle niedergeschlagen werden. Die Wolle wird dadurch schrumpffest gemacht, ohne ihre natürliche Beschaffenheit zu verlieren. (A. P. 2 447 538 vom 26/5. 1944, ausg. 24/8. 1948.)

819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Um Wolle widerstandsfähiger gegen die mechan. Beanspruchung beim Filzen u. Walken zu machen u. ihre Schrumpfung herabzusetzen, behandelt man Rohwolle, Garn, Wirk- oder Webware daraus bei Temp. zwischen 40° u. dem Kp.

des Bades mit einer wss. Emulsion eines 100%ig. polymerisierten Zwischenpolymeren aus Butadien-1.3 u. 5—50% (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren) eines Methylacrylsäureesters der allg. Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)\text{-COOR}$ , worin R ein Aryl- oder Alkylradikal mit weniger als 8 C-Atomen, z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl u. Benzyl, bedeutet. Dabei verwendet man die polymere Verb. in solcher Menge, daß man unter den gegebenen Behandlungsbedingungen eine Wolle erhält, die nach der Behandlung 1—25 Gew.-% (bezogen auf ihr Gewicht) von diesem Butadienpolymeren aufweist. Außerdem sind noch emulgiert: 25% (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren) eines nicht kationakt. Emulgiermittels u. ein wasserlösl. Alkalisalz als Elektrolyt, der pH-Wert des Bades befindet sich unter 7. (A. P. 2 447 539 vom 16/11. 1944, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Die Wolle wird mit einer stabilen wss. Emulsion behandelt, die ein 100%ig. polymerisiertes Zwischenpolymer aus Butadien-1.3 u. 10—60 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren) Acrylsäureester enthält, wobei die esterifizierende Aryl- oder Alkylgruppe nicht mehr als 8 C-Atome enthält. Die polymere Verb. wird in solcher Menge angewendet, daß 1—25 Gew.-% des Copolymeren auf der Wolle niedergeschlagen werden. Das Bad enthält außerdem noch wenigstens 25 Gew.-% eines nicht kationakt. Emulgiermittels u. ein wasserlösl. neutrales Salz als Elektrolyt, der pH-Wert der Fl. ist unter 7. (A. P. 2 447 540 vom 18/5. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Montclair, N. J., und Charles W. Pfeifer, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Man behandelt Wolle, um sie schrumpffest zu machen, mit einer stabilen wss. Emulsion aus einem Butadienpolymeren unter solchen Bedingungen, daß 1—25 Gew.-% auf der Wolle niedergeschlagen werden, wobei in der Emulsion noch ein nicht kationakt. Emulgiermittel, wie Na-Laurylsulfat, amylnaphthalinsulfonsaures Na, Na-Laurat u. Na-Stearat, u. zumindest 25 Gew.-% (bezogen auf das Polymere) wasserlösl. Alkalisalz, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl, Na-Phosphat, -Sulfamid, -Sulfit, -Bisulfat, -Bisulfit, -Nitrit u. Acetat, als konditionierender Elektrolyt zugegen sind. Der pH-Wert des Bades befindet sich unter 7. (A. P. 2 447 772 vom 5/7. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Eine schrumpffeste griffige Wolle erzielt man, wenn man sie mit einem 100%ig. polymerisierten Butadienpolymeren unter solchen Bedingungen behandelt, daß 1—25 Gew.-% Polymeres auf der Wolle niedergeschlagen werden, wobei in der Emulsion noch eine Seife, welche ein Alkalisalz einer Fettsäure mit mindestens 10 C-Atomen ist, u. zumindest 25 Gew.-% (bezogen auf das Polymere) eines wasserlösl. neutralen Alkalisalzes als konditionierender Elektrolyt zugegen sind. Der pH-Wert des Bades liegt unter 7. An Stelle des Butadienpolymeren können z. B. auch Butadien-Butylmethacrylat-Copolymere bzw. Butadien-Styrol-Copolymere Verwendung finden. (A. P. 2 447 876 vom 3/4. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Eine schrumpffeste griffige Wolle erzielt man durch Behandlung mit einer stabilen wss. Emulsion, die ein 100%ig. polymerisiertes synthet. Copolymer aus Butadien-1.3 u. 10—80 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) 2-Methylbutadien-1.3 u. 2.3-Dimethylbutadien-1.3 enthält, wobei unter solchen Bedingungen gearbeitet wird, daß 1—25 Gew.-% des Copolymeren auf der Wolle niedergeschlagen werden. Zur Stabilisierung der Lsg. sind noch ein nicht kationakt. Emulgiermittel u. ein konditionierender Elektrolyt in Form eines neutralen wasserlösl. Alkalisalzes zugegen. Der pH-Wert der Lsg. liegt unter 7. (A. P. 2 447 877 vom 28/8. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Wolle*. Zur Behandlung von Wolle dient, um sie schrumpffest zu machen, eine stabile wss. Emulsion, die ein 100%ig. polymerisiertes Copolymer aus Butadien-1.3 u. 10—60 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) eines Bzl. mit ungesätt. Seitenkette mit 2 C-Atomen, z. B. Styrol,  $\alpha,\beta$ -Dimethylstyrol, Dichlorstyrol u. Phenylacetylen, enthält, wobei die Behandlung so von statten geht, daß 1—25 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) auf der Wolle niedergeschlagen werden. Außerdem Polymerisationsprod. sind noch ein nicht kationakt. Emulgiermittel u. wenigstens 25 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) eines neutralen wasserlösl. Alkalisalzes als konditionierender Elektrolyt zugegen, der pH-Wert des Bades liegt unter 7. (A. P. 2 447 878 vom 28/8. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, East Hanover, N. J., *Behandlung von Wolle*. Zur Behandlung verwendet man eine Fl., die eine stabile wss. Emulsion aus einem 100%ig. polymerisierten synthet. Copolymeren aus Chloropren

u. einem Alkylmethacrylat darstellt, dessen Alkylgruppen 1—4 C-Atome tragen u. das 5—50 Gew.-% des Copolymeren ausmacht, wobei das Copolymer in der Emulsion in solcher Menge vorhanden ist, daß auf der Wolle 1—25% davon niedergeschlagen werden. Außer dem Polymerisationsprod. sind in der Emulsion noch ein nicht kationakt. Emulgiermittel u. wenigstens 25 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) eines neutralen wasserlös. Alkalisalzes als konditionierend wirkender Elektrolyt vorhanden, der p<sub>H</sub>-Wert der Emulsion liegt unter 7. (A. P. 2448004 vom 26/3. 1946, ausg. 24/8. 1948.)

819.7993

**Montclair Research Corp.**, übert. von: John B. Rust, East Hanover, N. J., V.St.A., *Behandlung von Wolle*. Man behandelt Wolle mit einer stabilen wss. Emulsion, die ein 100%ig. polymerisiertes Copolymer aus Chloropren u. 5—60 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) Alkylacrylat, dessen Alkylgruppe nicht mehr als 4 C-Atome enthält, Styrol, Dimethylstyrol, Dichlorstyrol, Acrylnitril oder Methacrylnitril enthält, wobei das Copolymer in der Emulsion in solcher Menge vorhanden ist, daß 1—25 Gew.-% davon auf der Wolle niedergeschlagen werden. Die Emulsion enthält außerdem ein nicht kationakt. Emulgiermittel u. wenigstens 25 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) eines wasserlös. neutralen Alkalisalzes als konditionierenden Elektrolyten. Der p<sub>H</sub>-Wert des Bades liegt unter 7. (A. P. 2 448 005 vom 26/3. 1946, ausg. 24/8. 1948.) 819.7993

**St. Regis Paper Co.**, New York, N. Y., übert. von: Nelson Richard Yorke, Trenton, N. J., V.St.A., *Rißfreie Kunstharzüberzüge*. Der Kunstharzlg. werden 2—12 (Gew.-%), zweckmäßig 3—10, optimal 6—8 feiner Glasfasern von 1  $\mu$  Durchmesser u. der etwa 100 fachen Länge (z. B. Owens-Corning  $\frac{1}{8}$  in. textile glass fiber) zugesetzt. — Eine  $\alpha$ -Cellulosepapiertafel wird mit einem Melaminharz (Melmac 402) zu 50% Harzgeh. imprägniert u. folgende Mischung (nachdem sie 16 Stdn. in der Kugelmühle gemischt wurde) aufgesprüht: 115 (Gew.-Toile) Melamin-HCHO-Harz (Melmac 402), 144 W., 144 Isopropanol, 85 ZnS-Pigment, 13,3 Glasfaser. Das so behandelte Material kann mit anderem imprägnierten Papiermaterial unter Hitze u. Druck verpreßt werden. Solche Überzüge sind gegen Temp.-Änderungen u. Feuchtigkeit unempfindlich u. eignen sich als Unterbrecherstreifen für elektr. Kühlschränke, da sie nicht zur Haarrißbildg. neigen. (A. P. 2 437 799 vom 22/6. 1945, ausg. 16/3. 1948.)

811.8037

**United Gas Improvement Co.**, übert. von: Frank J. Soday, Baton Rouge, La., V. St. A., *Weichmacher für Celluloseester und -äther*, bestehend aus Indanol- oder Methylindanolestern wie die Essig-, Propion-, Butter- oder Valeriansäureester von 1- u./oder 2-Indanol oder -Methylindanol. — 900 cem einer Leichtölindefraktion (I) vom mittleren Kp. 181° mit 88,4% Inden werden mit 2% Methanol gemischt, auf 0° gekühlt u. mit HCl gesätt., das Reaktionsprod. mit 1,5 Liter W. u. etwas überschüssigem CaCO<sub>3</sub> 2 Stdn. bei 60° verseift, die Ölschicht abgetrennt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. bei 10 mm dest., 1-Indanol, Kp. 115—125°. — 1 Liter I mit 20 cem Methanol bei 0° mit HCl behandelt, dann mit 500 cem CH<sub>3</sub>COOH u. 10% über den berechneten Betrag wasserfreiem K-Acetat versetzt, wird 5 Stdn. am Rückfluß gekocht, das Gel abfiltriert, das Filtrat bei 10 mm dest., 1-Acetoxyindan, Kp.<sub>10</sub> 110—121°, angenehmer Fruchtgeruch. — Diese Plastiziermittel sind gut lösl., chem. indifferent, haben verhältnismäßig hohen Kp., sind farblos, leicht einmischbar in die plast. MM. u. niedrigviscos. (A. P. 2 445 642 vom 9/2. 1944, ausg. 20/7. 1948.)

811.8047

**Soc. Des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, übert. von: Joseph Edouard Gustave Lahousse, Lyon, und Albert Renouprez, Le Peage-de-Rousillon, Frankreich, *Lichtstreuende Celluloseplatten*. Man mischt in plast. Cellulosematerial, wie acetone-lösl. Celluloseacetat, Körner oder Flocken von 0,05—0,1 mm Durchmesser eines anderen Cellulosematerials (Cellulosetriacetat, -äther wie Methylcellulose) mit abweichendem Brechungsindex. Beide Materialien können auch gefärbt sein. Platten aus solchem Material erscheinen gegen durchfallendes Licht gesehen leuchtend. (A. P. 2 443 918 vom 25/6. 1945, ausg. 22/6. 1948. F. Prior. 19/6. 1944.)

811.8047

\* **Celanese Corp. of America**, übert. von: George W. Seymour und Mervin E. Martin, *Herstellung von Celluloseestern*. Ein Celluloseacetat von sehr hoher Stabilität wird erhalten, wenn man nach beendeter Veresterung soviel Mg-Acetat zusetzt, daß die vorhandene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis auf einen Rest von 0,5% neutralisiert wird. Dann wird die Temp. durch Erwärmung von außen zunächst auf 30—40° gebracht u. schließlich durch Einleiten von Dampf auf 90°. Die erhitzte Lsg. wird durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder sauer gemacht, die Temp. innerhalb von 15 Min. auf 100° gesteigert, die freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nunmehr restlos neutralisiert u. die Lsg. bei 100° bis zum gewünschten Acetatgeh. gereift. Dann wird schnell auf 35° abgekühlt, ausgefällt, gewaschen u. getrocknet. Das Verf. kann auch mit anderen Celluloseestern durchgeführt werden. (A. P. 2 432 341, ausg. 9/12. 1947.)

805.8047

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Joseph L. Quinn, Matawan, und Ewald G. Spader, Roselle Park, N. J., V. St. A., *Herstellung von Formpulver aus Celluloseestern und -äthern*, wie Celluloseacetat, -acetatbutyrat u. Äthylcellulose. Man mischt die Cellulosederivv. mit einem Plastiziermittel, sonstigen Zusatzstoffen u. einem in der Wärme wirksamen Lösungsm., kühlt die Mischung unter die Lösungstemp. u. zerkrümelt die M., z. B. indem man die Schaufeln des Mixers rückwärts laufen läßt. Besser spritzt man die Mischung zu dünnen Bändern, die beim Austritt aus der Düse in gleichmäßige Körner zerschnitten u. dann getrocknet werden oder umgekehrt. Man kann das Mischen auch in der Spritzvorr. (screw stuffer) selber vornehmen. — 100 (Gew.-Teile) Celluloseacetat (Acetatzahl 57), 8 Dimethylphthalat, 24 Diäthylphthalat, 36 Methylacetat u. 20 A. werden 15 Min. im Werner-Pfleiderer bei 75° mastiziert, abgekühlt, durch entgegengesetzte Drehung der Schaufeln zu Körnern von durchschnittlich  $\frac{1}{8}$  in. Durchmesser zerteilt. Man spritzt sie bei 82° zu Bändern von  $\frac{3}{16}$  in. Durchmesser, die sogleich in  $\frac{1}{8}$  in. Länge zerschnitten u. bei 80° 20 Stdn. getrocknet werden. (A. P. 2 419 035 vom 25/7. 1942, ausg. 15/4. 1947.) 811.8047

—, Textile Microscopy in Germany. Textile Series-Report No. 13. New York: Textile Research Institute. 1947. (147 S.) \$ 3,50.

—, Whole Cotton. A Source for Oils and Pulps. Raleigh, N. C.: North Carolina State Planning Board. 1947. (66 S.)

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Franz Langecker, *Die Verwendbarkeit schälender Gewinnungsmaschinen im oberbayrischen Pechkohlenbergbau*. Bezugnehmend auf die Arbeit von KUHLMANN (vgl. Glückauf 81/84. [1948.] 35) wird über die Schälmaschine „Westfalia“, die Kohlenhobel sowie die selbsttätige Rückvorr. für Strebefördermittel im oberbayr. Pechkohlenbergbau berichtet. (Glückauf 81/84. 83—87. 31/1. 1948. Hausham, Oberbayern.) 139.8126

A. A. Agroskin, Ss. M. Grigorjew und I. G. Petrenko, *Der Einfluß des Schüttgewichts der Beschickung auf die Eigenschaften des gewonnenen Kokes*. Die in Blechkästen vorgenommene Verkokung von Kohlebeschickungen mit verschied. Schüttgewicht (verschied. Siebanalyse) ergibt eine mit steigendem Schüttgewicht zunehmende Verfestigung u. Verdichtung bzw. Porenverminderung des erhaltenen Kokes. Mit abnehmender Stückgröße des Kokes nimmt dessen Schüttgewicht zu. Man kann bei Auswahl von Kohlen mit höherem Schüttgewicht auch andere Kohlesorten als Gaskohlen in brauchbaren Koks überführen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 205—14. Febr.) 185.8144

A. C. F. Macadam, *Industrielle Anwendung der Infrarotstrahlung mit Gas*. Industrielle Möglichkeiten der Trocknung mit Infrarotstrahlen. Vgl. der Trocknungszeiten bei bisher üblicher Trocknung u. Infrarottrocknung. Techn. Einrichtung von Infrarottrocknern. (Gas J. 254. (100.) 272. 275—76. 281. 5/5. 1948.) 252.8156

André Pignot und Jules Pellieux, *Betrachtungen über die Herstellung von hochwertigem Treibgas*. Zur Gewinnung eines für Treibzwecke geeigneten Reichgases gibt es theoret. folgende Möglichkeiten: gesonderte Abtrennung des Kohlendampfes der ersten Entgasungsstdn., stufenweise Verflüssigung nach LINDE, Methanisierung, Anreicherung mit Äthan nach DUPONT durch katalyt. Hydrierung von beigefügtem Acetylen, Anreicherung mit Äthylen durch katalyt. Umwandlung von A., Carburierung mit Propan, Carburierung mit Crackprodd. von Propan u. Butan. Der an sich aussichtsreichste Weg der Methanisierung scheidet in vielen Fällen aus, weil das Gas zu viel Inerte enthält u. das Verhältnis von H<sub>2</sub>:CO zu niedrig ist. Bei Carburierung treten ungesätt. Verb. auf, die zu Harzbdg. führen. (C. R. 64 Congr. Ind. Gaz 1947. 299—312.) 252.8158

R. W. Thomas und K. W. Rugh, *Die Versorgung mit Flüssiggasen in USA im Jahre 1947*. Verbrauch an Flüssiggasen von 1922—1947 für Haushalt, Gewerbe, Industrie, Gasherst. u. chem. Zwecke sowie insgesamt. Neue Anlagen. (Amer. Gas Assoc. Monthly 30. 11—13. Jan. 1948. Bartlesville, Okla.) 252.8162

Ss. L. Sax, *Das Restwasser in Erdölkollektoren*. Aus verschied. Proben von erdölbaltigem Gestein wird durch Dest. mit Toluol oder einer Benzinfraction das W. übergetrieben u. bestimmt. Die ermittelten W.-Geh. betragen (auf das Gewicht bezogen) 0,15—4,27% bzw. (auf das Vol. bezogen) 1,4—28,8%. Die Unters. sollen als Grundlage einer Bewertung von Gesteinen bzgl. der Beziehung zwischen Durchlässigkeit u. W.-Geh. dienen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 787—94. Juli.) 185.8188

P. P. Awdussin, *Die Ablagerungen der kohlehaltigen Schicht des unteren Carbon aus dem Molotowschen Voruralgebiet als Erdölkollektoren*. Vff. gibt eine ausführliche Tabelle der schweren Mineralien (D. > 2,75) von Sandstein- u. Aleuritfraktionen unter den Gesteinen der untersuchten Schichten u. der physikal. Eigg. der Erdölkollektoren. In einer Kartenskizze wird die Erdölhöffigkeit des Gebiets dargestellt. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 769—79. Juli.) 185.8188

Bernhard, *Die Bohr- und Aufschlußmethoden im Naturgasfeld von Saint-Marcel*. Beschreibung der angewandten techn. Methoden. (C. R. 64 Congr. Ind. Gaz 1947. 43—46.) 252.8190

E. G. Kisster, *Über die Quellung von Tonen*. Da für die Erdölindustrie die capillare Saugfähigkeit von Ton wichtig ist, bestimmen Vff. in einer einfachen, näher beschriebenen App. die W.-Aufnahme u. Quellung einer Anzahl russ. Tone. Bei Quarz war die W.-Aufnahme in 40 Sek. beendet, während sie bei Kaolinen 2—3 Tage, bei Subbentoniten bis 7 Tage u. bei den quellungsfähigsten Bentonitonen (Akwaschell u. Dschebelit) sogar 18—25 Tage dauert. Die aufgenommene W.-Menge u. Vol.-Zunahme entsprechen einander u. sind bei den Bentonitonen am größten. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 12. 23—27. Dez. 1947.) 295.8190

Horst Brückner und Wilhelm Zankl, *Zur Kenntnis der Beschaffenheit des Destillationsrückstandes von raffinierten Benzolerzeugnissen*. Der Rückstand bei der Dest. des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> raffinierten Bzl.-Vorprod. zerfällt durch Dest. in etwa 15—20% Naphthalin, 40% naphthalinfreie Öle vom Siedebereich 200—300° u. in 30—35% nicht mehr destillierbares Pech. Die naphthalinfreien Öle enthalten viel Alkylbenzole, Phenylcyclohexan u. KW-stoffe unbekannter Konstitution. Sie können als Dieselzusatzöle verwendet werden u. geben durch katalyt. Entalkylierung u. Spaltung erhebliche Anteile von Bzl.-KW-stoffen, die bis 200° sieden. Der pechartige Rückstand, das Cumaronharz, geht mit Wasserdampf zu etwa 70—75% in destillierbare Öle über, die durch Druckhydrierung zu etwa 40% in Bzl.-KW-stoffe, die bis 100° sd., zu etwa 30% in Mittellöle u. zu etwa 20—25% in wasserstoffgesätt. KW-stoffe von Schmierölcharakter umgewandelt werden. Die Druckhydrierung des gesamten Rückstandes liefert etwa 30—40% Xylole, 20% Dekahydronaphthalin, 10% Tetrahydronaphthalin u. 10% schmierölarartige Produkte. (Gas- u. Wasserfach 89. 97—100. April 1948. Trostberg u. Karlsruhe.) 252.8202

G. Friedlander und L. Grunberg, *„Tiefemperatur“-Oxydation höherer Kohlenwasserstoffe bei Atmosphärendruck*. Bei Temp. zwischen 300 u. 500° werden in einem App. nach MOORE Zündvers. bei gewöhnlichem Druck mit *n*-Heptan allein u. im Gemisch mit Bzl. (1:1) durchgeführt. Mit Heptan allein geht der Zündung ein „Vorzündungsimpuls“ mit Druckanstieg voraus, bei 316—400° innerhalb meßbarer Zeit, bei 300 bis 316° folgt ihm keine Zündung mehr. Beim Gemisch mit Bzl. wird der Vorzündungsimpuls (ohne nachfolgende Zündung) bei 305—370° beobachtet, bei 370—425° nur langsame Oxydation ohne Impuls oder Zündung, oberhalb 425° einstufige Zündung. Vermutlich entstehen zunächst sek. Alkyl-H-Peroxyde, durch deren Zers. Aldehyde nach (R·CH·R)—O—O—H → RCHO + R + ·OH. Der Druckimpuls erfolgt beim Abfall des Peroxydmaximums. Zusatz von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zu Heptan verhindert nicht die Peroxydbldg. u. die Druckimpulse, wohl aber die Zündung bei Temp., bei denen sie n. eintritt. Eine Erklärung der Kettenrkk. nach Zers. der Peroxyde im „Tiefemp.“-Gebiet steht noch aus. (Nature [London] 161. 360—61. 6/3. 1948. Wembley, Dr. Rosin Industrial Res. Co.) 185.8206

Wolfgang Siebert, *Der Ultratransmissionschreiber und seine Verwendung im Bergbau*. I. Mitt. *Das Gerät und die Untersuchung seiner Einsatzmöglichkeit*. Das selbsttätige Analysengerät besitzt hohe Anzeigegeschwindigkeit, Empfindlichkeit u. Selektivität. Es ist bes. geeignet zur Best. von sehr geringen CO-Geh. u. von CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in unterschiedlich zusammengesetzten Gasgemischen. Die Empfindlichkeit für CO<sub>2</sub> läßt sich soweit steigern, daß Änderungen des CO<sub>2</sub>-Geh. der Größenordnung 10<sup>-4</sup>% nachweisbar sind. (Glückauf 81/84. 113—18. 14/2. 1948. Ludwigshafen a. Rh.) 112.8242

Eberhard Linsel und Karl Winter, *Der Ultratransmissionschreiber und seine Verwendung im Bergbau*. II. Mitt. *Der Einsatz des Geräts im Grubenbetrieb*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Erörterung des Entwicklungsstandes der Grubengasmeßgeräte werden die Verwendung des „Uras“ über Tage im Hauptausziehstrom u. unter Tage im Abwetterstrom beschrieben, seine Vor- u. Nachteile bei der CH<sub>4</sub>-Messung u. -Überwachung erläutert u. ein Ausblick auf die Entw. gegeben. (Glückauf 81/84. 318—27. 8/5. 1948. Bochum.) 112.8242

O. H. Dawson, *Volumetrische Bestimmung von freier Schwefelsäure in rohen Sulfonsäuren*. Der Geh. an freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den beim Behandeln von Petroleumölen mit starker

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehenden öllöslichen Sulfonsäuren läßt sich bestimmen durch Extraktion mit W. (u. Titration) der Mineralsäure aus einer Lsg. der rohen Sulfonsäuren in n-Amylalkohol + Benzol. (Analytic. Chem. 20. 383—84. April 1948. Baytown, Tex., Humble Oil and Refin. Co.) 101.8252

J. S. Powell, K. C. Edson und E. L. Fisher, *Bestimmung von Cyclopentadien und Methylcyclopentadien in Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen*. Bei der Pyrolyse von KW-stoffen bei hoher Temp. entstehen unter vielen anderen Prodd. Cyclopentadien (I) u. Methylcyclopentadien (II) in Form der individuellen u. des Mischdimeren. Zu ihrer Best. wird zunächst davon Gebrauch gemacht, daß die Dimeren beim Leiten durch ein Rohr bei 340—360° quantitativ zu I u. II depolymerisieren. Nun reagiert II langsamer als I mit Aceton u. Benzaldehyd in alkohol. KOH unter Bldg. der entsprechenden Fulvene, u. die Reaktionsgeschwindigkeiten von I u. II mit Aceton sind kleiner als die mit Benzaldehyd, was es ermöglicht, aus der opt. Dichte (nach Neutralisation mit Eisessig) der mit Aceton nach 15 Min. u. mit Benzaldehyd nach 20 Min. gebildeten Fulvene spektrometr. die Konz. an I u. II zu errechnen. Paraffine, arom. KW-stoffe, Naphthene, Monoolefine u. aliph. Diolefine stören nicht. (Analytic. Chem. 20. 213—16. März 1948. Los Angeles, Calif., Southern Calif. Gas Co.) 101.8254

Herbert C. McKee, L. Kermit Herndon und James R. Withrow, *Bestimmung von Thiophen in Gasolin*. Zur Unters. der verschied. Verff. der Entfernung von Thiophen aus Gasolin erwies sich ohne vorherige Entfernung anderer S-Verbb. als bes. brauchbar die blaue Färbung, die durch die Indopheninrk. (SCHWALBE, J. Soc. chem. Ind. 24. [1905.] 988) zwischen Thiophen u. Isatin in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzeugt wird. Obwohl nicht allzu genau, ist die Meth. sehr einfach u. leicht durchzuführen. Man kann entweder die Färbungen visuell feststellen oder für genauere Messungen ein Spektrophotometer oder anderes photoelektr. Colorimeter verwenden. (Analytic. Chem. 20. 301—04. April 1948. Columbus, Ohio State Univ.) 101.8254

\* Pure Oil Co., übert. von: Donald C. Bond, *Entfernung des abgesetzten Bohrschlammes von den Wänden von Mineralölböhrlöchern*, bes. in den öltragenden Formationen durch Behandlung mit einer 2nHBF<sub>4</sub>-Lsg. u. Zerkleinerung. Ein Schlamm, welcher positiv geladen ist, durch Zusatz eines bas. Farbstoffs, z. B. von Methylblau, reagiert leichter als ein negativ geladener Schlamm. Gute Ergebnisse werden erzielt mit einem Schlamm, welcher aus W., einem bas. Farbstoff, einem Zusatzmittel wie Bentonit oder Diglykolaurat, Baryt, Stärke, Weizengluten u. Casein besteht. (A. P. 2 425 456, aug. 12/8. 1947.) 808.8191

Lester C. Manning und Ralph L. Senter, Oklahoma City, Okla., V. St. A., *Entwässern von Rohöl*, welches W. in emulgierter Form enthält, durch Schleudern, wobei das Öl vorzentrifugiert u. danach einer Endzentrifugierung unterworfen wird. Die Zentrifugen besitzen eine Drehtrommel mit gelochter Wandung u. außerdem eine Heizkammer. Öl u. W. werden getrennt abgelassen. — Zeichnung. (A. P. 2 439 177 vom 25/1. 1946, aug. 6/4. 1948.) 808.8191

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Stephen P. Cauley, Garden City, N. Y., V. St. A., *Entfernung von Mercaptanen aus flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen*, bes. aus Petroleumfraktionen, welche niedrig- u. hochsd. Mercaptane enthalten, durch Waschen mit wss. Alkalilauge in Abwesenheit von sauerstoffhaltigen Gasen. Dabei gehen zunächst die niedrigsd. Mercaptane in Lösung. Danach wird das KW-stoff-Gemisch mit einer zweiten wss. Alkalilauge ebenfalls in Abwesenheit eines sauerstoffhaltigen Gases behandelt, welche einen Lösungsvermittler für die höhersd. Mercaptane enthält. Durch den ersten Laugenextrakt wird ein sauerstoffhaltiges Gas in Anwesenheit eines phenol. Oxydationsbeschleunigers geleitet, um die niedrigsd. Mercaptane in Disulfide überzuführen, wobei etwa 0,3 Gew.-% Mercaptanschwefel in Form von Mercaptiden unoxydiert bleiben. Die entstandenen Disulfide werden aus der Alkalilsg. entfernt. Durch den zweiten Laugenextrakt wird nach Zusatz eines phenol. Oxydationsbeschleunigers ebenfalls ein sauerstoffhaltiges Gas hindurchgeleitet. Dabei werden die höhersd. Mercaptane in Disulfide übergeführt, u. etwa 0,1—0,2 Gew.-% des Mercaptanschwefels bleiben im Form von Mercaptiden unoxydiert. Die Disulfide werden abgetrennt. Die beiden von den Disulfiden befreiten Alkalilaugen werden nacheinander wieder zur Entfernung der niedrig- u. hochsd. Mercaptane aus frischen KW-stoff-Gemischen benutzt. — Für die zweite Laugenextraktion wird z. B. eine 5nNaOH, welche 1,0n Na-p-Kresylat enthält, benutzt. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 446 507 vom 26/1. 1945, aug. 3/8. 1948.) 808.8191

Aktiebolaget Separator-Nobel, Stockholm, übert. von: Hans Olof Lindgren, Smedslätten, Schweden, *Entwachsen von Mineralölen, Teeren, Destillations- und Umwandlungsprodukten* davon durch Abkühlen unter Wärmeaustausch im Gegenstrom mit einer

wärmeaufnehmenden Fl., wobei gleichzeitig eine Trennung in Wachs u. wachsfreies Öl stattfindet. Das abgetrennte wachsfreie Öl wird als wärmeabsorbierende Fl. verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2 439 434 vom 26/4. 1946, ausg. 13/4. 1948.) 808.8193

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Raymond C. Archibald, Berkeley, und Bernard S. Greensfelder und Frank T. Eggertsen, Oakland, Calif., V. St. A., *Herstellung von anorganischen Oxydgelkatalysatoren*, bes. von Be, Mg, Zn, Al, Si, Zr, Sn, Th, V, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co u. Ni, aus den wasserhaltigen Hydroxydgelgen durch Erhitzen mit einem wasserfreien, an sich wasserlöslich. organ. Lösungsm., z. B. *Isopropylalkohol*, Methyl- u. Äthylalkohol, Propyl- u. Butylalkohol, niedrigs. aliph. Ketone u. Amine. — Ein  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Hydrogel, welches 8,85%  $\text{SiO}_2$ , 1,25  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 90 W. enthält, wird mit Isopropylalkohol behandelt, wobei sich aus dem Hydrogel das Alcolgel bildet. Dieses wird im Autoklaven bei 375 lbs./sq.in. u. 197° erhitzt u. dabei das Gel zum Aufbersten gebracht, wodurch die Oberfläche des erhaltenen *Crackkatalysators* ganz beträchtlich vergrößert wird. (A. P. 2438 379 vom 20/2. 1946, ausg. 23/3. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Gerald C. Connolly, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Gel enthaltenden Katalysators zum Cracken* sowie für andere KW-stoff-Umwandlungen. — Gleiche Vol.-Mengen einer 1,2nNH<sub>4</sub>-OH-Lsg. u. einer 1,0nTi-Sulfat-Lsg. werden kräftig gerührt. Dabei bildet sich ein voluminöses  $\text{TiO}_2$ -Gel. Nach dem Stehen über Nacht wird die Lsg. abgegossen u. das Gel gewaschen u. bei etwa 800° F (427° C) getrocknet. Durch dreist. Erhitzen bei etwa 1000° F (538° C) u. einer Teilchengröße von 4—12 Maschen wird der Katalysator aktiviert. — Das getrocknete  $\text{TiO}_2$ -Gel von 4—12 Maschen Teilchengröße wird mit einer *Borsäurelsg.* befeuchtet, so daß etwa 5%  $\text{B}_2\text{O}_3$  aufgenommen werden. Darauf wird die feuchte M. durch Erhitzen auf 800° F etwa 3 Stdn. u. länger aktiviert. Mit diesem Katalysator wird z. B. *Gasöl* bei 850° F (453° C) gecrackt. Man erhält *Gasolin* in einer Ausbeute von 26,5 Vol.-%. (A. P. 2 445 346 vom 27/7. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 808.8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: John Happel, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Thermische Spaltung von getrennten Strömen von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen* in Ggw. eines durch die Reaktionszone sich abwärts bewegenden gekörnten *Wärmeträgerstoffes*, wobei die gasförmigen KW-stoffe, z. B. *Propan*, im oberen Teil der Reaktionszone bei 1600—1700° F (871—927° C) in Olefine gespalten werden, während in dem etwas kühleren unteren Teil der Reaktionszone die fl. KW-stoffe, z. B. *Gasöl*, bei 1350—1650° F (732—899° C) gecrackt werden. Die gasförmigen Olefine werden aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt u. das restliche Prod. wird in die Crackzone zurückgeleitet. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 439 730 vom 16/7. 1946, ausg. 13/4. 1948.) 808.8197

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: Maurice H. Arveson, Flossmoor, Ill., V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffgasen* in Ggw. von erhitztem fein verteiltem Koks, welcher in Zeitabständen aus der Crackzone entfernt, wieder erhitzt u. zurückgeleitet wird, unter Bldg. von ungesätt. u. niedrigmol. KW-stoffen. Dabei wird vermieden, die notwendige Temp. durch indirekte Erhitzung der Metallwände zuzuführen, trotzdem kann auch bei Temp. von 2000° F (1093° C) u. höher gecrackt werden. An Stelle von Koks kann auch anderes kohlenstoffhaltiges Material, z. B. Steinkohle oder Braunkohle, verwendet werden. Die Temp. des erhitzten Kokes u. der zugeführten KW-stoffe in der Crackzone liegt bei 1100—1500° F (593—816° C), wobei eine Kontaktzeit von 0,5—50 Sek. eingehalten wird. Das Mengenverhältnis von Koks zu Gas liegt zwischen 1,5 zu 1 u. 40 zu 1. Aus der Crackkammer werden ununterbrochen Crackgase u. Koksteilchen abgezogen. Der Koks kommt danach in einer Erhitzungskammer mit sauerstoffhaltigen Gasen zusammen, wobei ein Teil verbrennt u. der übrige Teil des Kokes über die Cracktemp. erhitzt u. danach mit KW-stoffgasen gemischt wird, um diese auf Cracktemp. zu bringen. — Zeichnung. (A. P. 2 443 714 vom 31/12. 1940, ausg. 22/6. 1948.) 808.8197

Hydrocarbon Research, Inc., übert. von: Percival C. Keith, Peapack, N. J., V. St. A., *Thermisches Cracken von geloppten Petroleumrohölen* oder anderen schweren KW-stoff-Ölen in Ggw. von fein verteiltem Koks, welcher bei dem Verf. gebildet u. zur Entw. der notwendigen Hitze teilweise abgebrannt wird. Dabei entstehen wertvolle CO-reiche Gase u. Fil. u. weniger fester Koks. In die Reaktionskammer wird mit dem Öl zusätzlich Koks eingebracht u. durch Zuführung von wenigstens 80%ig. Sauerstoff die Verbrennung geregelt. Die Reaktionskammer besteht aus zwei Zonen, einer Umwandlungs- oder Kokungszone u. einer Brenn- oder Heizzone. Der verwendete hochprozentige Sauerstoff mit wenigstens 80% Geh. wird durch Verflüssigung von Luft gewonnen. — Zeichnung. (A. P. 2 445 328 vom 9/3. 1945, ausg. 20/7. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: John C. Zimmer, Union, und Gordon W. Duncan, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von wasserbeständigen*



*Mineralschmierölgemischen*, welche Reinigungs-, Rostschutz- u. Hochdruckmittel als beständige Zusätze enthalten, durch Zusatz von *Stabilisierungsmitteln* in Form von öllösl. organ. hydrophilen Verb.; dazu gehören z. B. aliph. oder cycloaliph. Alkohole mit 4—10 C-Atomen im Mol. oder öllösl. Phenole, Ester oder Ätherester davon. Genannt sind z. B. Amylalkohole, Methylcyclohexanol, Trimethylcyclohexanol, 2-Äthylhexylalkohol, Phenoxyäthanol, Phenoxyisopropanol, tert.-Amylphenoxyäthanol, 2-Äthylbutylmonoäther des Äthylenglykols, tert.-Amylphenol, Isooctylphenol, Oxalsäure-diamylester, Diäthylenglykolacetatmonomethyläther. — Geeignete öllösl. Reinigungsmittel sind z. B. Metallnaphthenate, Metallphenolate, Metallphenolsulfide u. -poly-sulfide, Metallcarbonate u. -sulfonate, Metallalkoholate, Metallsalze von Estern von Säuren u. Thiosäuren des Phosphors. Als Metallion kommen bes. Ca u. a. mehrwertige Metalle, wie Ba, Sn, Al, Zn, Mg, Sr oder Ni in Betracht. — Dem Mineralöl werden 0,5—5,0 Gew.-% von dem Reinigungsmittel in Form der organ. Erdalkaliverb., z. B. des *Ca-Salzes* von öllösl. *Mineralölsulfonaten*, u. 0,1—1,0% des öllösl. hydrophilen Mittels zugesetzt. (A. P. 2 447 607 vom 30/12. 1944, ausg. 24/8. 1948.) 808.8221

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von: John M. Musselman, South Euclid, O., V. St. A., *Stabilisierung* von *Mineralschmierölen* durch Zusatz einer geringen Menge der *Ba-Verb.* des Reaktionsprod. eines *Wachsesters*, bes. Degras, Sperml., Lanolin, Car-nauba- oder Japanwachs mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. — *Degras* wird mit 20 Gew.-% P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bei 275—350° F (135—177° C) geschwefelt, ohne daß eine Phosphorierung eintritt. Nach etwa 1 Stde. wird filtriert oder geschleudert, um das POCl<sub>3</sub> abzutrennen. Das Reaktionsprod. enthält etwa 20% S, aber keinen Phosphor. Durch Erhitzen mit 5—15% BaO oder 10 bis 30% Ba(OH)<sub>2</sub> bei etwa 210° F (99° C) 2 Stdn. lang wird die Ba-Verb. gebildet. — Ein S. A. E. 20 Mid-Continent Oil, welches 5% der Ba-Verb. als Stabilisierungsmittel enthält, gibt mit 1% Ruß eine *Schmierölsuspension*, die noch nach 250 Stdn. beständig war. (A. P. 2 439 821 vom 19/8. 1942, ausg. 20/4. 1948.) 808.8221

—, *Reviews of Petroleum Technology*, 1941—45. Vol. VII. London: Institute of Petroleum. 21s.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

K. H. Gustavson, *Experimentelle Beweise gegen die Annahme, daß die Chromgerbung ein Adsorptionsprozeß ist*. Nach CAMERON u. McLAUGHLIN (C. 1938. I. 2823) soll bei der Chromgerbung das Kollagen zuerst Säure aus der bas. Chromsulfatlg. binden u. dadurch unlösl. 66%ig. bas. Chromisulfat entstehen, das von der Faser adsorbiert wird. Die Chromgerbung soll ein reversibler Prozeß sein. Vf. weist nach, daß diese Hypothese mit der prakt. Chromgerbung nicht übereinstimmt. Die Chromgerbung ist, wie Vf. zeigt, kein reversibler Prozeß. Die Adsorptionshypothese führt zu unannehmbaren Werten für die proteingebundene Säure u. läßt die Bedeutung der chem. Konst. der Chromkomplexe außer Acht. Wäre die Chrombindung eine Funktion des Säurebindungsvermögens des Kollagens, so müßte die Chromgerbung temperatur-unabhängig sein. Vf. zeigt jedoch den Einfl. der Temp. auf die Komplexbldg. u. die Wrkg. von Konzentrationsänderungen. Die Wrkg. von Neutralsalzen kann durch die Theorie nicht erklärt werden. Lsgg. bas. Chromisulfate, die gewisse komplexbildende Na-Salze organ. Säuren (Ameisen-, Oxal-, Phthalsäure) enthalten, binden bei p<sub>H</sub> 5—7 u. im alkal. Gebiet große Mengen Cr, obschon unter diesen Bedingungen Säurebindung ausgeschlossen ist. Der Einfl. einer Vorbehandlung des Hautproteins mit Lsgg. lyotroper Stoffe oder die Hitzedenaturierung des Hautproteins bewirken stark erhöhte Chromaufnahmen, die mit der Ansicht, daß die Chrombindung ein durch Säurebindung eingeleiteter Prozeß sei, in Widerspruch stehen. (J. physic. colloid. Chem. 51. 1181—88. Sept. 1947. Valdemarsvik, Schweden, C. J. Lundbergs Läderfabriks A. B.) 210.8336

C. H. Brieskorn, *Die Gerbstoffe und ihre Umwandlungsprodukte*. Übersicht. (Pharmazie 2. 489—92. Nov. 1947.) 152.8344

R. Hünlich, *Ersatzprodukte für Leder*. Allg. Ausführungen. Als Ersatzprodd. werden genannt: Buna, Mepolan, auch Acetylcellulose, häufig auf Textil- oder Pappgrundlage. *Decalit* ist ein mit *Vinylpolymerisaten* überzogenes Gewebe, *Lederett* u. *Melvopappe* sind mit Kunstharzen imprägnierte Pappen, sogenannte Lederpappen. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 45—46. März 1948.) 104.8358

I. U. Mischusstin, *Infrarote Strahlen in der Industrie der Lederersatzstoffe*. Überblick auf Grund der Literatur: Theorie; Technik der Forschungsarbeit; industrielle Anwendung infraroter Strahlung; Prinzip der infraroten Erhitzung; Anordnungen für Wärmestrahlungslampen; Gelatinierung von Polyvinylchloridpasten; andere Erhitzungsquellen mit infraroten Strahlen. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 7. Nr. 4. 36—39. April 1947. Nr. 5. 23—26. Mai 1947.) 185.8358

I. N. Golowashtikow, *Bestimmung der Alkalität von Chromextrakten und -brühen*. Es werden folgende Abänderungen der Meth. WEM („Kontrolle der Häuteherst. der Chromgerbung“, Ausgabe 1937, S. 123) vorgeschlagen: 1. vorherige Neutralisation des 2—3 Min. gekochten dest. W. mit 1—3 Tropfen  $\frac{1}{10}$  n-Lauge bis zur schwachen Rosafärbung; 2. weitere Zugabe von  $\frac{1}{10}$  n Lauge bis auf 0,2 ccm vor der völligen Neutralisation gegen Phenolphthalein; 3. anschließend Titration der Analysenslg. mit nachfolgendem 1—2maligem Kochen bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung. (Леткая Промышленность [Leichtind.] 7. Nr. 10. 21. Okt. 1947.) 240.8362

Ss. A. Pawlow und I. Ss. Schesstakowa, *Chemische Reaktionen, die die Qualität der Rohstoffe Leder, Fell und Schafszwanz charakterisieren*. Neben der histolog. u. organolept. Unters. wenden Vff. zur Charakterisierung von Leder die Rkk. von FOLIN-DENIS (I) auf Tyrosin u. Tryptophan, von MACLEAN (II) auf Milchsäure u. von SCHIFF (III) auf Aldehyde zum Nachw. von Schädigungen an: Blaufärbung nach I u. schwache Färbung nach III zeigen geringe Änderungen, blaugrüne Farbe nach I, Färbung nach II u. stärkere Färbung nach III tieferegehende an, u. Grünfärbung nach I u. sehr deutliche Rkk. nach II u. III weisen auf starke Schädigung hin. Die Rkk. werden mit einem durch mehrfaches, längeres Schütteln erhaltenen wss. Extrakt aus dem Leder ausgeführt. (Леткая Промышленность [Leichtind.] 7. Nr. 2. 24—25. Febr. 1947.) 185.8364

\* M. Stern, *Verhütung oder Entfernung von Flecken auf eingesalzene Häuten*. Die Häute werden vor, während oder nach dem Einsalzen mit Citronensäure oder Weinsäure behandelt. Z. B. bespritzt oder beschmiert man die Haut mit einer Lsg. von 0,5 kg Citronensäure u. 0,5 kg NaCl in 1—1,5 kg W. oder sprüht diese Lsg. über 100 kg Salz. (Holl. P. 59 996, ausg. 15/10. 1947.) 809.8337

Trinity Holding Corp., Beacon Falls, übert. von: Albert Frank Bowles, Nangatauck, Conn., V. St. A., *Beizmittel*. Zum Beizen von Fellen verwendet man ein Mittel, das außer HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lösl. Salze der beiden radioakt. Metalle U u. Th u. daneben noch ein lösl. Sr-Salz enthält, wobei die 3 Salze in solcher Menge vorhanden sind, daß das mittlere At.-Gew. der 3 Metalle U, Th u. Sr ca. 195—220 beträgt, ihr Mengenverhältnis z. B. 21 U, 9 Th u. 6 Sr ist. Als Hydrolysiemittel dienen in dem Gemisch HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Essigsäure u. ein lösl. K-Salz. Beansprucht wird z. B. die folgende Zus.: Eine wss. Lsg. von HNO<sub>3</sub> u. HNO<sub>2</sub> mit einer Konz. von 30—50 Gew.-%, 2—4 Gew.-% lösl. Salze des U, Th u. Sr in solcher Menge, daß das mittlere At.-Gew. ca. 200 ist, 0,25—0,5 Gew.-% der hydrolysierenden wirkenden Mineralsäuren HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2—0,5 Gew.-% Essigsäure u. 0,25—0,5 Gew.-% KNO<sub>3</sub>. Man verwendet z. B. eine Lsg. mit 35 lbs. W., 19,7 oz. K-, 14 oz. U-, 6 oz. Th-, 4 oz. Sr-Nitrat, 28 oz. Essigsäure, 28 oz. konz. HCl, 8 oz. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 101,5 lbs. HNO<sub>3</sub> von 40° Bé. Diese Beizlsg. hat 32° Bé. (A. P. 2 438 738 vom 19/2. 1947, ausg. 30/3. 1948.) 819.8337

Graton & Knight Co., übert. von: Sherman D. Lesesne, Worcester, Mass., V. St. A., *Herstellung von Treibriemen aus kurzen Lederstücken*. Die kurzen Stücke werden an den Enden schräg geschnitten u. mit einer Lsg. von synthet. Kautschuk u. Harz zu langen Streifen vereinigt u. diese mit dem gleichen Bindemittel zu einem endlosen Mehrschichtenriemen verklebt. Das Bindemittel besteht z. B. aus 1 (Teil) Butadien-Acrylsäurenitril-Copolymer, 1 Phenol-Formaldehyd- oder Resorcin-Formaldehydharz, 2,5 Äthylendichlorid u. 3,5 Methyläthylketon. Außerdem können noch Weichmachungs-, Antioxydations- u. Alterungsmittel zugesetzt werden. Nach dem Auftragen auf die Klebestellen läßt man das Lösungsm. bei n. Temp. verdampfen, erhitzt das Bindemittel nur oberflächlich u. preßt die Teile zusammen. Die vollständige Härtung tritt bei dem angegebenen Gemisch bei n. Temp. nach einiger Zeit von selbst ein. (A. P. 2 441 970 vom 2/7. 1945, ausg. 25/8. 1948.) 805.8341

\* Kurt Schüller, *Entfernung von Gerbextrakten aus konzentrierten Sulfitcelluloseablagen*. Man macht die Ablage mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal., verdampft das in Freiheit gesetzte NH<sub>3</sub>, neutralisiert mit einer Säure, mischt mit Methanol oder A. in einer Konz., die ausreicht, um die anorgan. Salze auszufällen, trennt den Nd. von der Fl. u. dest. aus dieser den Alkohol ab. Man erhält ein zu 60% u. mehr aus Gerbextrakt bestehendes Erzeugnis. (E. P. 590 907, ausg. 31/7. 1947.) 809.8345

L. Ss. Chasskin, *Die Abgänge der Lederindustrie*. Ein Nachschlage- und Handbuch. Gislepprom 1947. 21 Rbl. [In russ. Sprache].

Eugen Franke, *Jahrbuch der Schuh- und Lederwirtschaft*. (1.) 1948. Düsseldorf-Grafenberg: E. Franke. 1948. (69 S.) 4<sup>o</sup>. DM 12,50.

Adolf Künzler, *Colloquialberichte des Instituts für Gerberechemie der Technischen Hochschule Darmstadt*. H. 1. Darmstadt: Roether. 1947. (Ausg. 1948.) (67 S.) 8<sup>o</sup>. DM 7,50.

M. Ss. Ljuxseburg, *Fragen der Verbesserung der Eigenschaften des Lederrohstoffes*. Gislepprom 1947. 4 Rbl. [In russ. Sprache].

D. Wudroff, *Die Grundlagen der Wissenschaft vom Leder*. Gislepprom 1947. 8 Rbl. [In russ. Sprache].

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**Adolphans Schirmann, Klebstoffe.** — *Die Brauchbarkeit der synthetischen Leime.* Vf. bespricht die Möglichkeiten des Ersatzes von Stärkekleister u. Heißleim im Buchbindereigewerbe. Kleister ist durch zahlreiche synthet. Prodd. in jedem Falle ersetzbar. Auch Heißleim ist meistens ersetzbar, so daß für die restlichen Fälle die Kontingente ausreichen. Für zahlreiche synthet. Markenprodd. werden Bezugsmöglichkeiten angeführt sowie ihr Verh. unter Transport- u. Lagerbedingungen (bes. bei extremen Temp.) besprochen. (Druckgewerbe 1. 216—17. 21/5. 1948.) 212.8388

\* **Koppers Co.**, übert. von: Philip H. Rhodes, *Herstellung eines Klebfilms* zum Verkleben von Schichten wie Furnierholz. Man imprägniert dünnes Seidenpapier mit einem in der Wärme reagierenden Klebstoff aus einem Dioxybenzol-Aldehyd-Kondensationsprod., das genügend Hexamethylentetramin zur Härtung des Harzes enthält. (A. P. 2 429 369, ausg. 21/10. 1947.) 811.8389

**Gummed Products Co.**, übert. von: Donald S. Bruce und Howard L. Heise, Troy, O., V. St. A., *Herstellung eines Leimes aus Ligninsulfonsäure und Polyvinylacetat* (I), z. B. aus 25 (Teilen) I, 300 eines trockenen Pulvers aus Sulf. tablauge, 15 Weichmacher u. 325 W., gegebenenfalls unter Zusatz von Dinatriumphosphat. Allg. Zus. auf trockner Basis: wenigstens 75% eines im wesentlichen aus Ligninsulfonsäure bestehenden Konzentrates aus entzuckerter Sulfitablauge, wenigstens 3% I u. wenigstens 5% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Bevorzugte Weichmacher sind Glycerin u. Glykole. (A. P. 2 443 889 vom 20/8. 1946, ausg. 22/6. 1948.) 819.8389

\* **Compo Shoe Machinery Corp.**, übert. von: Lee L. Blyler, *Verkleben von Vinylharzen mit anderen Stoffen*, z. B. Kleben von Sohlen aus plastiziertem Vinylharz an Schuhoberteile aus Leder oder Gewebe. Man überzieht die Oberfläche eines plastizierten Vinylharzes mit einem ein Cr-Salz enthaltenden Bindemittel auf Vinylbasis, z. B. aus 20% Vinylit VMCH, 70% Methyläthylketon u. einer 10%ig. gesätt. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in A. u. die Oberfläche des anderen Harzes mit einem Klebstoff auf Butadien-Acrylnitril-Basis, z. B. aus 16,5% Hycar CR-25, 7,6% Phenol-HCHO-Harz, 4,2% Füllstoff u. 71,7% Methyläthylketon u. preßt die so überzogenen Oberflächen zusammen. (A. P. 2 427 519, ausg. 16/9. 1947.) 811.8389

**Genesee Research Corp.**, übert. von: Chester M. White, Rochester, N. Y., V. St. A., *Härtender Dichtungskitt* aus 2 Teilen Polyvinylbutyral (I) u. 1 Teil Polyvinylacetat (II) in Cellosolvlg. (Monoäthyläther des Äthylenglykols) (III). Man verwendet z. B. eine Mischung aus 9(%) I, 4,5 II, 35 III, 1,5 Terpinyläthylglykoläther als Plastiziermittel, 10 A., 40 Asbestine. (A. P. 2 443 998 vom 23/12. 1944, ausg. 22/6. 1948.) 811.8389

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: Horace C. Thuline, William F. Parsons und George P. Waugh, Rochester, N. Y., V. St. A., *Klebmittel für Linsen aus Poly-n-butyl- $\alpha$ -methacrylat* oder dessen Mischpolymeren mit Methyl-, Äthyl- oder n-Propyl- $\alpha$ -methacrylat zusammen mit chloriertem Biphenylharz (mit wenigstens ca. 68 Gew.-% Cl u. bes. einem n 1,66) u./oder hydrierter Abietinsäure. Man mischt die Stoffe durch Polymerisation oder Verschmelzen. Für große Linsen (115 mm Durchmesser), die hierzu auf 300—360° F (149—182° C) erwärmt werden, werden teilweise polymerisierte Stoffe angewandt. — Man mischt 3 (Teile) Benzoylperoxyd, 70 Glycerinester von hydriertem Kolophonium u. 27 n-Butylmethacrylat u. erwärmt auf 160° C, bis die Viscosität 3000 cP beträgt. Die Linsen werden im Ofen auf 200° F (93° C) erwärmt, mit dem Polymeren verklebt, 2 Stdn. geheizt, opt. korrigiert, worauf man abkühlen läßt. (A. P. 2 438 953 vom 8/6. 1943, ausg. 6/4. 1948.) 811.8389

\* **American Optical Co.**, übert. von: John T. Rooney, *Klebstoff zum Verbinden optischer Elemente* aus 85—99% Canadabalsam u. 1—15% Äthylcellulose; er ist gegen relativ große Temp.-Schwankungen unempfindlich. (A. P. 2 421 436, ausg. 3/6. 1947.) 811.8389

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: Wm. H. Charch und Francis B. Cramer, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Alkoxy-methyl-derivate der Cellulose*. Organ. Cellulosederiv., die noch 1 freie OH-Gruppe enthalten, reagieren mit Formaldehyd u. aliph. Alkoholen, die nicht mehr als 8 C-Atome besitzen, in inerten organ. Lösungsmitteln in Ggw. von aromat. Sulfonsäuren als Katalysatoren unter Bldg. von *Alkoxy-methyläthern*, die die Gruppe OCH<sub>2</sub>O-Alkyl enthalten. Dabei verwendet man auf 1 (Teil) Celluloseester 1,25 (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> u. 0,1 p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (I), u. als Lösungsm. Dioxan, Dioxolan, Ketone oder Ester. Die Reaktionstemp. soll zwischen 10 u. 120°, vorzugsweise bei 50°, liegen. Aus 10 Celluloseacetat, 23 Methanol, 12,4 (CF<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>, 0,99 I u. 100,2 Dioxan entsteht nach 12 Stdn. bei 50° ein Reaktionsprod. mit 2,88% CH<sub>3</sub>O-Gruppen. Bei Verwendung von Isopropylalkohol erhält man ein Reaktionsprod. mit 1,78% Isopropoxygruppen. Die Prodd. sind als *Klebmittel* für Sperrholz, Papier, Cellophan usw. verwendbar. (A. P. 2 430 911 vom 17/11. 1943, ausg. 18/11. 1947.) 805.8389

\* Adhesive Products Co., übert. von: Donald V. Redfern, *Kunstharz* durch Kondensation von 1 (Mol) *Kresylsäure*, 1 *Furfural*, 0,025 Alkali u. einem alkalidispersierbaren Material wie Protein als Modifizierungsmittel. Das Harz wird in alkal. Medium zusammen mit Proteinfüllstoff dispergiert. Verwendung als therm. härtender *Klebstoff*. (A. P. 2 430 736, ausg. 11/11. 1947.) 811.8389

### XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate.

August Noll, *Die chemische Zusammensetzung der Tinte und ihr Einfluß auf die Faserschädigung des Papiers*. Behandelt wird die Frage der Faserschädigung des Papiers durch Tinte. Ferner werden die Möglichkeiten der Herst. nicht faserschädigender Tinten erörtert. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 3—7. Jan. 1948.) 104.8420

Carl Ebel, *Über Homogenisatoren und deren Verwendung in Wachslösungspasten*. Man erhält brauchbare Wachslösungspasten (z. B. Schuhcremes), wenn man gute Homogenisatoren (Ozokerit, Petrolate, Candelillawachs, I.G.-Wachse) verwendet u. diese auf minderwertige Bestandteile (Paraffin u. bes. Rohmontanwachs) prüft, welche die Pastenqualität sehr beeinträchtigen (Zorbröckeln). Zur Beurteilung der Wachse dienen folgende Hauptunters.: Best. des E. am rollenden Thermometer. Hierbei stellt es sich sehr häufig heraus, daß kein echter E. vorliegt. Man wendet dann die sogenannte fraktionierte Aufteilung in bes. ausgewählten Lösungsmitteln (I) an. Um den Charakter genauer zu bestimmen, behandelt man das Pulver in einem GRÄFE-App. mit sd. Essigester. Zur weiteren Charakterisierung dienen nicht nur die nachgewiesenen EE., sondern auch Krystallisationsversuche. Zur Best. des Quellungsgrades dient ein ziemlich langwieriges, zum Schluß rechner. Verfahren. Ferner bestimmt man die Zurückhaltung der I. Voraussetzung hierfür ist größte Gleichmäßigkeit beim Durchführen der Bestimmungen. Zur endgültigen Beurteilung des Wachses ist jedoch unbedingt das Verh. bei der fraktionierten Aufteilung heranzuziehen. Das Auftreten zum Teil absichtlich zu Täuschungszwecken hergestellter Körper zwingt jedoch zu sehr vorsichtiger Beurteilung. Man muß bei der Komposition von Pasten sehr vorsichtig vorgehen, da sogenannte butterweiche Pasten durch Zusatz von weichen Bestandteilen immer temperaturempfindlich u. dementsprechend staubansaugend sind u. schlechter u. weniger I halten. Bei weichen Pasten ist der größte Wert auf eine richtige Auswahl der Homogenisatoren zu legen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 15—19. Jan. 41—44. Febr. 63—65. März. 87—89. April 1948. Oberursel i. Taunus.) 315.8436

Interchemical Corp., New York, N. Y., übert. von: William E. Berry und Melville M. Wilson, Cincinnati, O., V. St. A., *Holzpolitur*. Das Holz wird zunächst mit einer stark verd. Lsg. oder Dispersion eines alkohollösl. Harnstoff-Formaldehyd-Harzes u. eines öllösl. Glycerin-Polycarbonsäure-Harzes vorbehandelt, wobei das aufgetragene Harz nicht gehärtet wird. Dann wird eine Lsg. aus 3 Komponenten aufgetragen, die ein alkohollösl. Harnstoff-Formaldehyd-Harz, ein Gemisch aus pflanzlichem Öl u. einem Glycerin-Polycarbonsäure-Harz u. einem Glycerinester des Reaktionsprod. aus Kolophonium u. einer Dicarbonsäure vom Typus der Maleinsäure enthält. Die erste Lsg. wird z. B. hergestellt durch 12std. Erhitzen von 1520 (Teilen) 37%ig. Formaldehyd, 446 Harnstoff, 30 NH<sub>3</sub>, 3,38 saurem Ammonphosphat, 1104 Butanol, 500 Solvesso 3, 90 Octylalkohol u. 1950 nichtwss. Destillat vom vorhergehenden Ansatz auf 200° F (93° C). Das hierbei entstehende nichtwss. Destillat wird zum nächsten Ansatz verwendet u. der Rest zur Holzimprägnierung. Die 2. Lsg. enthält z. B. 19,40 (Teile) Phthalsäureanhydrid, 10,57 Glycerin, 15,07 Leinölsäuren, 6,8 Chinaholzöl u. 48,16 Solventnaphtha. Das Gemisch wird 1 1/3 Stde. auf 475° F (246° C) erhitzt u. dann das Lösungsm. zugesetzt. Nach dem Auftragen auf das Holz wird bei 150—250° F (66—121° C) gehärtet. (A. P. 2 441 953 vom 18/3. 1942, ausg. 25/8. 1948.) 805.8441

### XXIV. Photographie.

W. Selle, *Stand und Aussichten des stereoskopischen Films*. Z. Zt. werden folgende Verff. prakt. angewandt, ohne daß sich eines davon entscheidend durchgesetzt hat: 1. Das Anaglyphenverf. („Koppelfarb“- oder „Kofa“-Verf., nur für Schwarzweißbilder anwendbar). 2. Das Polarisationsverf. (auch für farbige Bilder verwendbar). Wenn hierbei die Teilbilder selbst aus polarisierenden Elementen bestehen, so wird es als „Vektographenverf.“ bezeichnet. 3. Das Blendenverf. (mit Nacheinanderprojektion der Rechts- u. Linksbilder u. Abdeckung durch Blenden vor den Augen des Betrachters u. dem Projektor). Diese 3 Verff. erfordern Brillen vor den Augen des Beschauers. Das einzige „freisichtige“ Verf. ist das Rasterverf., bei dem Raster in den verschiedensten

Ausführungsformen vor die Bildwand gesetzt werden. Es ist am besten von Iwanow durchgearbeitet worden. Die neueste Entw. dieses Verf. besteht darin, daß man keinen stofflichen Linsenraster, sondern wie bei der Elektronenoptik nichtstoffliche, z. B. durch Ultraschall erzeugte dazu verwendet. (Foto-Kino-Techn. 2. 95—100. April 1948.) 121.8622

**General Aniline & Film Corp.**, New York, übert. von: Fritz W. H. Mueller, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Schlierhindernde Zusätze für Halogensilberemulsionen*, die Sulfin- oder Selenisäuren enthalten, können in ihrer Wrkg. verbessert werden, wenn man sie zusammen mit geringen Mengen von Cystin oder Cystinderivv. anwendet, z. B. 0,00025—0,0050 Mol Cystin auf 1 Mol Na-Sulfinat. Der Zeitpunkt des Zusatzes zur Emulsion hat keinen Einfl. auf ihre Wirksamkeit. Verwendbare Cystinderivv. sind:  $\alpha$ -Diguanylcytin, Dibenzylidencystin u. Diguanylcystinanhydrid. Es ist hierbei nicht sicher, ob sich eine Verb. zwischen den beiden Komponenten bildet, oder ob nur eine katalyt. Wrkg. des Cystins vorliegt. (A. P. 2 438 716 vom 6/10. 1944, ausg. 30/3. 1948.) 805.8609

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: Frederic R. Bean, Rochester, N. Y., V. St. A., *Neue Entwickleralkalien*. Zur Herst. von Entwicklergemischen in fester Form, die bei der Lagerung nicht zusammenbacken, werden als Alkalien Dinatriumsalze von Monocarbon- oder Monosulfonsäuren einwertiger Phenole verwendet. Es kommen hierfür bes. die Dinatriumsalze von Salicyl-, p-Phenolsulfon-, 2,3-Naphtholcarbon-, 2-Naphthol-7-sulfon-, 2,3-Kresol- u. 4-Chlorphenol-2-sulfonsäure in Frage. Die Verbb. bilden weiße, nichthygroskop., leicht wasserlös. Pulver, die mit den übrigen Entwicklerbestandteilen verträglich sind. Die Carbonsäuren geben in äquivalenten Mengen dieselbe Alkalität wie NaOH, die Sulfonsäuren eine etwas geringere. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B.: 20 (g) Dinatriumsalicylat, 20 Sulfit, 1 KBr, 6 Hydrochinon u. 1,5 p-Methylaminophenolsulfat. (A. P. 2 444 803 vom 27/8. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 805.8611

**Ilford Ltd.**, übert. von: Wilfred H. Dimsdale und Richard R. Robinson, Ilford, England, *Photographische Hilfsschichten*. Zur Verbesserung des Tones des entwickelten Bildes werden Halogensilberschichten, bes. AgCl-Emulsionen auf Papier, mit einer besonderen Gelatineschicht überzogen, die wasserlös., durch Licht zersetzbare Verbb. von Metallen der Gruppen Ib u. VIII des Period. Syst. mit 5-Mercaptotetrazolen, 5-Mercapto-1,2,4-triazolen, heterocycl. Verbb. mit 2 N-Atomen im Ring u. 1, 2 oder 3 S-Atomen am  $\alpha$ -C-Atom zum N, Mercaptoxydiazolen, Dimercaptomonazolen u. Monomercaptomonazolen enthalten. Als Beispiele werden genannt: 2-Mercapto-4-phenyl-5-oxy-1,3,4-thiadiazol u. 2,4-Dimercaptochinolin. Zur Herst. einer erfindungsgemäßen Schicht mischt man z. B. gelatinehaltige Lsgg. von 0,1n 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (I) u. 0,1n Metallsalz in solchen Mengen, daß 5—10% Metallionen im Überschub vorhanden sind u. das Endprod. 1 Teil I in 5000 Teilen 2,2%ig. Gelatinelsg. enthält. (A. P. 2 432 865 vom 27/6. 1945; ausg. 16/12. 1947. E. Prior. 26/1. 1945.) 805.8615

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: John A. C. Yule, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Masken bei Farbkorrekturen für Reproduktionszwecke*. Eine lichtempfindliche Schicht wird unter einem Negativ eine sehr kurze Zeit, z. B. 0,001 Sek., sehr stark belichtet, so daß der sogenannte CLAYDEN-Effekt eintritt, u. dann unter einem andern Farbauszug des gleichen Objekts einer n. Belichtung ausgesetzt, die ein entwickelbares Bild gibt. Die Erstbelichtung muß dabei so gewählt werden, daß sie das 4—1000fache der „CLAYDEN-Effekt-Belichtungsschwelle“ der Schicht beträgt. (A. P. 2 444 867 vom 26/7. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 805.8615

**General Aniline & Film Corp.**, New York, übert. von: Richard M. Haff, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Farbstoffgemische für die Farbenphotographie*. Zur Herst. von farbigen Kopien von Schwarzweißnegativen, zu Farbkorrekturen, Retuschen u. für verschied. andere Zwecke in der Farbenphotographie werden Lsgg. von Farbstoffen mit scharf begrenzter spektraler Absorption angewandt, deren Lsgg. man eine 15—35%ig. Lsg. von komplexem Na-Borophosphat („Abopon“) zusetzt. Angewandt werden z. B. für Rot ein Gemisch von Anthrachinonrubin + Anthrachinonlartrazin (durchlässig jenseits 600  $m\mu$ ), für Grün ein Gemisch von Anthrachinonblau SE + Tartrazin (durchlässig für 500—600  $m\mu$ ), für Blau ein Gemisch von Anthrachinonblau SE (I) + Säureviolett B (II) (durchlässig für 400—500  $m\mu$ ), für Orange Pyrazolorange (durchlässig über 500  $m\mu$ ), für Purpur Anthrachinonrubin (durchlässig für 400—500  $m\mu$  u. über 600  $m\mu$ ), für Blaugrün Anthrachinonblau SE (durchlässig für 400—600  $m\mu$ ). In einer 15%ig. Lsg. von „Abopon“ löst man z. B. 3,0 g I (SCHULTZ, Farbstofftabellen, Nr. 861), u. 1,5 g II (SCHULTZ, Farbstofftabellen, Nr. 580). Das komplexe Na-Borophosphat „Abopon“

wird durch Zusammenschmelzen von 2 Mol Na-Hexametaphosphat mit 3 Mol Borax u. plötzliches Abkühlen der Schmelze hergestellt. Die so erhaltene glasige M. löst sich leicht in Wasser. (A. P. 2 433 811 vom 31/8. 1944, ausg. 30/12. 1947.) 805.8617

Eastman Kodak Co., übert. von: Henry D. Porter, Arnold Weissberger und Walter A. Gregory, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler für die Farbenphotographie* stellen Pyrazolonderivv. mit einer Alkoxygruppe in 3-Stellung am Pyrazolring dar. Sie werden durch Erhitzung von Hydrazin oder Hydrazinderivv. mit einem Äthyl- $\beta$ , $\beta$ -dialkoxyacrylat bis zur vollständigen Umsetzung u. Zugabe von Na-Äthylat hergestellt. Auf diese Weise können die folgenden Pyrazolone (1) gewonnen werden: 1-Phenyl-3-äthoxy-1, F. 116°; 1-Phenyl-3-butoxy-1, F. 59°; 1-(p-Nitrophenyl)-3-äthoxy-1, F. 197°; 1-(2-Benzothiazolyl)-3-butoxy-1, F. 200°; 1-(p-Sulfamylphenyl)-3-äthoxy-1, F. 197°; 1-(2-Benzothiazolyl)-3-butoxy-1, F. 59°; 1-[6-(p-tert.-Butylphenoxy)-2-benzothiazolyl]-butoxy-1, F. 185°; 1-(2-Benzoxazolyl)-3-äthoxy-1, F. 152°; 1-Thiocarbamyl-3-äthoxy-1, F. 171°; 3-Äthoxy-1, F. 177°. Ein Teil der Farbkuppler ist diffusionsfest, die übrigen können durch Zusätze diffusionsfest gemacht werden, die eine feste Adsorption oder Adsorption an das Halogensilber bewirken. (A. P. 2 439 098 vom 23/12. 1944, ausg. 6/4. 1948.) 805.8617

Eastman Kodak Co., übert. von: Arnold Weissberger und Henry D. Porter, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler für Rot bis Gelb* stellen Methylenverb. mit offener Kette von der allg. Formel  $\text{RCOCH}_2\text{CONHCOR}'$  dar, in der R eine Aryl- oder Benzofuroylgruppe u. R' ein Alkyl- oder Arylradikal bedeuten. Haben R' u. R niedriges Mol.-Gew., so sind die Verb. wasserlös. u. eignen sich als Zusatz zu farbgebenden Entwicklern, bei hohem Mol.-Gew. von R u. R' sind die Verb. wegen ihrer Diffusionsfestigkeit besser als Emulsionszusätze brauchbar. Sie werden hergestellt durch Rk. zwischen Imidoestern u. Säurechloriden in Ggw. von Pyridin u. anschließende Hydrolyse des Reaktionsprod. nach folgendem Reaktionsschema:  $\text{RCOCH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{:NH}\cdot\text{HCl} + \text{R}'\text{COR}' = \text{RCOCH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{:N}\cdot\text{COR}'\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RCOCH}_2\text{CONHCOR}'$ . Zur Herst. von N-Acetylderivv. benutzt man Essigsäureanhydrid statt Acetylchlorid. Beispiele sind: N-(Benzoylacetyl)-benzamid, N-(Benzoylacetyl)-acetamid, N-[m-(p-tert.-Amylphenoxy)-benzoyl]- $\alpha$ -[p-(p-sek.-amylphenyl)-benzoyl]-acetamid, N-(2-Naphthoylacetyl)-benzamid u. N-Benzoyl- $\alpha$ -2-benzofuroylacetamid. (A. P. 2 439 352 vom 21/3. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 805.8617

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: Herbert W. Morreall, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Entwicklung von Mehrschichtenfarbfilmern*. Zur Erzielung einer vollständigen Durchentw. der untersten Schicht bei der Erstentw. von Mehrschichtenfarbfilmern u. zur Vermeidung der durch ihre ungenügende Entw. verursachten übermäßigen grünen Spitzlichter werden dem Entwickler Verb. von der allg. Formel  $\text{NHX}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  zugesetzt. Hierin bedeutet X ein H-Atom, eine gesätt. oder ungesätt. aliph. KW-stoff-Gruppe oder CN. Vorzugsweise werden Harnstoff selbst oder Methyl- oder Allylharnstoff verwendet. Die Verb. werden entweder dem Entwickler in Mengen von 65—75 g auf 1 Liter (bei stark gehärteten Schichten 100—150 g im Liter) oder der gießfertigen Emulsion in einer Konz. von 4—6 g auf 1 kg zugesetzt. Ein erfindungsgemäßer Entwickler enthält z. B. im Liter 5 g Amidol, 50 g kryst.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 2 g KBr u. 75 g Harnstoff; die Entwicklungszeit beträgt bei n. Temp. 20 Minuten. (A. P. 2 442 930 vom 29/9. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 805.8617

Walter Nurnberg, *Lighting for photography; means and methods*. New York: Pitman. (177 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 4,—.

C. F. Powell and G. P. S. Oeschlani, *Nuclear physics in photographs: tracks of charged particles in photographic emulsions*. Oxford, Engl.: Clarendon Press; New York: Oxford Univ. Press. 1947. (XII+124 S.) \$ 6,—.

Max Schiel, *Tontrennungverfahren der bildmäßigen Fotografie*. Halle a. d. Saale: Knapp. 1948. (94 S. m. 66 Abb.) Gr.-8°. DM 5,80.

G. de Vaucouleurs, *Éléments théoriques et pratiques de photographie scientifique*. Paris: Libr. de la revue d'optique. 1946. (64 S. m. 15 Fig.) 60 fr.

Clifford Mason Willy, *Practical photo-lithography*. 3rd ed. New York: Pitman. (321 S. m. Abb.) \$ 4,76.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 24, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanien-Allee 35. Fernsprecher: Potsdam 5979. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19. Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/1-2 I. 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. 1296. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.