

Nr. 7/8
S. 361—460

1949. I.
23. Februar

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

I. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie	361	b) Organische Verbindungen	—
A ₁ Aufbau der Materie	363	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren	—
A ₂ Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie	367	d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	—
A ₃ Thermodynamik. Thermochemie	368		
A ₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie ..	370	H. Angewandte Chemie	416
B. Anorganische Chemie	—	I. Allgemeine chemische Technologie	416
C. Mineralogische und geologische Chemie	—	II. Feuerschutz. Rettungswesen	—
D. Organische Chemie	371	III. Elektrotechnik	—
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	371	IV. Wasser, Abwasser	—
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe ..	374	V. Anorganische Industrie	417
Kohlenhydrate	390	VI. Silicatchemie. Baustoffe	418
Glucoside	—	VII. Agrilkulturchemie. Schädlingsbekämpfung	419
Alkalolde	—	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallver- arbeitung	421
Terpen-Verbindungen	—	IX. Organische Industrie	432
Natürliche Farbstoffe	—	X. Färberei. Organische Farbstoffe	436
Gallensäuren	392	XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plasti- sche Massen	430
Sterine	392	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata	444
Hormone	393	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	—
Vitamine	397	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke	—
Proteine	398	XV. Gärungsindustrie	—
Andere Naturstoffe	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	447
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin ..	400	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw. ..	—
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	400	XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw.	450
E ₂ Enzymologie. Gärung	401	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle	455
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	402	XXI. Leder. Gerbstoffe	—
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	404	XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.	—
E ₅ Tierchemie und -physiologie	405	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spe- zialpräparate	—
E ₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene	408	XXIV. Photographie	—
F. Pharmazie, Desinfektion	410		
G. Analyse. Laboratorium	412		
a) Elemente und anorganische Verbindungen ..	413		

Bibliographie: 362. 368. 400. 404. 408. 410. 416. 419. 421. 432. 447. 455. 460.

Namenregister

- Abdel Kader 407.
Abel 369.
Abele 452.
Abramson 411.
Agatow 398.
Agicide Laboratories Inc. 419.
Alburger 365.
Aleksperow [460].
Allied Chemical & Dye Corp. 456.
Alpert 363.
American Cyanamid Co. 434, 436, 454.
Anderson 363.
Anfinsen 364.
Armentrout 449.
Armitage 443.
Armstrong 408.
Artemowa 437.
Atlantic Refining Co. 443.
- Bachman 379.
Bagsar 424.
Balozet 410.
Barbé 448.
Barnett, J. W. 381.
Barnett, O. T. 426.
Barnum 408.
Barry 403.
Bartz 428.
Basilios 383.
Baumberger 401.
Bavendamm [455].
Beath 407.
Beck 431.
Becker 451, [455].
Belenki 437.
Bell 371.
Bell Telephone Laboratories, Inc. 432, 443.
Benoist 364.
Benson, B. B. 365.
Benson, E. G. 454.
Benson, R. E. 454.
Bentley 447.
Bernen 410.
Berriman 365.
Berthier 374.
Billette 396.
Binet 409.
Bischof 426.
Bissell 405.
Bitter 363.
Bizouard 367.
Blörkman 451.
Blanchard 438.
Boake, A., Roberts & Co. Ltd. 434.
Bobeth 417.
Bobbow [447].
Bodmer 456.
Boegehold 423.
Boodberg 427.
Booth 447.
Boudet 371.
Boudouresques 410.
Brandenberger 405.
Brecht 452.
Bridge 363.
British Chemical Plant Manufacturers Ass. [416].
Broda 370.
Brooks 423.
Brüner 404.
- Bühler 406.
Bukowiecki 429.
Burstein 409.
Butler 418.
Buu-Hoi 383.
Bye 361.
Byrne 411.
- Campbell 446.
Canadian Industries Ltd. 442.
Carbide & Carbon Chemicals Corp. 455.
Carborundum Co. 418.
Caxon 419.
Carrière 361.
Carter 435.
Castelain 408.
Causseret 406, 407.
Celanese House 454.
Chakraborty 410.
Chamotte Unie N. V. 419.
Chevreil 405.
Chloppkin 437.
Christensen 410, 411.
Clark 437.
Coffmann 449.
Coleman 364.
Combined Metals Reduction Co. 430.
Conway 407.
Cook, A. H. 378.
Cook, L. J. 364.
Cooper 456.
Cormier 405.
Cornforth, J. W. 386.
Cornforth, R. H. 386.
Craig 403.
Cristol 383.
Cuke 426.
Cutler-Hammer, Inc. 431.
Czuha 413.
- Dahle 448.
Daniels 425.
Daudel 371.
David 369.
Davis 427.
Deepwater Chemical Co., Ltd. 457.
Delannoy 382.
Deringer 456.
Dessaux 401.
Dickinson 402.
Dittmer 383.
Dominion Tar & Chemical Co., Ltd. 434.
Dornow 397, 398.
Dow Chemical Co. 420, 454.
Drautz 452.
Drawert 405.
Dreyfus 425.
Duckert [416].
Dunkley 425.
Dunsmuir 366.
Dupont 381.
Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 417, 420, 432, 453, 441, 442, 447.
Duschinsky 384.
- Eastman Kodak Co. 438.
Eck 372.
Eckert 452.
Ellinger 407.
Enlund 421.
Erdmann 427.
Esch 446.
Euler, v. 400, 401.
- Falconbridge Nickel Mines, Ltd. 430.
Fanelli 370.
Fanto 369.
Fasstowski 417.
Fenner 428.
Finar 389.
Finholt 379.
Firestone Tire & Rubber Co. 446, 447.
Fischer 366, 367.
Fisher 364.
Fletcher jr. 391.
Fomitschew 451.
Fontana 428.
Forman 427.
Francis [416].
Franke 456.
Frendl 419.
Fresse 415.
Fried 401.
Frocht [362].
- Gabriel [410].
Garcia-Fernandez 370.
Gardner 425.
Geigy, I. R., A.-G. 439.
Geisler [410].
General Chemical Co. 420, 436.
General Electric Co. 431, 436.
Gensamer 424.
Germain 381.
Ginnings 374.
Girardet 388.
Givens 366.
Glage [408].
Gogoberidse 412.
Goldbeck, v. 367.
Goldstein 417.
Golowanowa 382.
Gorbunow [421].
Gordon 422.
Gottlieb 411.
Gould 364.
Graham 455.
Greer 447.
Gregg jr. 363.
Gribetz 402.
Grossman 423.
Grotlich 440.
Groves 426.
Grün [419].
Guénoche 369.
Günther 406.
Guerillot-Vinet 406.
Guiter 361, 362.
- Haase 361.
Hall 363.
Haller 450.
Halliday 365.
Hamelain 428.
Harkins 427.
Harris 378.
Hartmann 448.
- Hatch [400].
Havighorst 447.
Hawkins 386.
Heathcote 447.
Heer 393, 394, 396.
Heilbron 378.
Heimeran 453.
Heller 400.
Hellman 379.
Henshaw 456.
Hepting 441.
Herglitz [362].
Hermann [408].
Herr 452.
Herrmann [368].
Herz 383.
Hewitt 443.
Higuchi 413.
Hingerty 407.
Hipperson 426.
Hömben 422.
Hoffmann-La Roche Inc. 435, 436.
Holder 413.
Hopkins 429.
Horn [432].
Howland 365.
Hudson 391.
Hughes, D. E. 403.
Hughes, E. B. 421.
Hurworth 429.
Huston 374.
Hutchinson 447.
Hybinette and Cary 431.
- Karpen 367.
Kasanskaja 437.
Kaufman 401.
Keay 402.
Kemmerer 403.
Kenny 440.
Keohane 425.
Kerr 426.
Keschan 413.
Kiehl 361.
Kihlgren 426.
King 455.
Kirst 451.
Klebanski 446.
Klemm 425.
Klier 424.
Kneer 409.
Knötzel, H. 368.
Knötzel, L. 368.
Knox 363.
Koch 428.
Köster 367.
- Kohman 365.
Kosyrew 372.
Kotte 452.
Krantz 374.
Krause, H. 415.
Krause, W. W. 407.
Krol 409.
Kubaschewski 425, 428.
Kufman 437.
Kujakow [460].
- Labaw 365.
Lafitte 361.
Laitinen 413.
Ländolt 450.
Latiu 412.
Laurmann 367.
Lavatelli 363.
Lawrence 455.
Lay 408.
Lecoq 383.
Lehrer 425.
Leman 382.
Lemoine 415.
Lennert-Petersen 410.
Lichtenberger 374.
Lindblom 409.
Liwschitz 444.
Löbsack [408].
Logwin 417.
Long 363.
Low jr. 424.
Lyot 412.
- McCoubrey 387.
McDonald 407.
MacGregor 423.
Madens 397.
McIlwain 402, 403.
McMillan 364.
Makari 404.
Mandeville 365.
Mann 369.
Manon 379.
Manson 369.
Marles 422.
Marshak 403.
Marsters 408.
Martin 374.
Meeks 364.
Mercuradié 368.
Merz 439.
Messner 422.
Meyer 429.
Micheel 398.
Miel 415.
Miescher 392, 395, 394, 396, 399.
Milner 366.
Minz 408.
Molokow 437.
Monnot 369.
Monod 402.
Monsanto Chemical Co. 441, 442.
Moran 447.
Morris 427.
Mousseron 379, 380.
Müller 388.
Murex Ltd. 430.
Murgulescu 412.
- N. V. Bakkerol Exploitation Mij. 449.
Nachtman 432.
Nagle 363.
Neurath 401.
Neuß [400].

- New Jersey Zinc 371.
Co. 430.
Niesen 440.
Nikoliew 453.
Norris 421.
Nossowa 391.
- Ochialini 366.
Osborne 374.
- Padmos 418.
Paetsch 446.
Pahl 448.
Parker 427.
Parry 448.
Pasternak 373.
Paterson 428.
Paul, H. E. 408.
Paul, M. F. 408.
Perktold 416. 428.
Permanente Metals Corp. 431.
Peterfalvi 408.
Peterson 364.
Petrolite Corp., Ltd. 457.
Petrowski 417.
Pillai 451.
Piontelli 431.
Pitzer 371.
Piwowsky 421.
Plakssin 438.
Plotka 401.
Pollard 365.
Pollock 460.
Pool 364.
Popper 414.
Poss 363.
Pouterman 388.
Powell 366.
Powling 411.
Preobrashenski 444.
Price 452.
Prokofjew [447].
Proske 427.
Pullman 371.
- Quade 365.
Quintin 367.
- Rabinowitz 411.
Rader 432.
- Rambsaud 371.
Ramsey 448.
Randoin 406. 407.
Rao 400.
Raquet 419.
Rauscher 367.
Rawlins 428.
Reimers 411.
Reiner 444.
Reitstötter 429.
Republic Steel Corp. 432.
Resinous Products & Chemical Co. 441.
Resistoflex Corp. 441.
Rhodes 405.
Riehm 414.
Rindfleisch 404.
Ripan 414.
Robinson 381.
Rodigin 421.
Roe 386.
Roger 410.
Rood 425.
Roper 402. 403.
Rosenfeld 407.
Ross 389.
Rosstowzew 438.
Rotenburg 409.
Rubin 384.
Rudolph 437.
Rühl 416.
Rzymkowski 429.
- Sabalitschka 406.
Saiaas-Lambert 385.
Sartorius jr. 410.
Satlow 453.
Sauerbrey 418.
Schacht 398.
Scheiber 440.
Scherb 365.
Schikorr 429.
Schimpke [432].
Schinz 405.
Schischanow 437.
Schkitin 438.
Schläpfer 429.
Schlittler 388.
Schoedler 456.
Schramek 453.
- Schroeder 365.
Schudel 456.
Schulze 451. [455].
Schuster 416.
Schwarze 406.
Schwert 401.
Scott 422.
Searle [362].
Seeliger 423. 424.
Seguin, de 408.
Semuel 422.
Sewell 364.
Shapiro 403.
Shelene 371.
Shell Development Co. 444. 458.
Shipman jr. 365.
Shoenberg 367.
Stebel 451.
Simpson jr. 365.
Sips 370.
Smith 404.
Snoko 401.
Snyder, H. S. 365.
Snyder, T. 363.
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 434.
Socony Vacuum Oil Co., Inc. 435. 457. 460.
Solomon 364.
Sowden 390.
Spacu, G. 406. 414.
Spacu, P. 406. 414.
Spayne 366.
Ssadow 437.
Ssalichow 372.
Ssamsonowa 450.
Ssokolow 416.
Ssorokin 366.
Staesche 428.
Standard Oil Development Co. 457. 458. 459. 460.
Stokes 368. a
Stolper 417.
Subrahmanyam 451.
Süe 367.
Sittinger 452.
- Sun Chemical Corp. 433.
Sutton 363.
Syreen 436.
- Tandura 412.
Tantram 371.
Tarajan 414.
Tarnopol 425.
Taylor 408.
Tchoubar 385.
Templeman 405.
Tennenbaum 416.
Texas Co. 457. 459.
Tiffeneau 385.
Tipper 424.
Tischtschenko 391.]
Torriani 402.
Troitzki 397.
Troxell 427.
Tschewytschalow 446.
- United Gas Improvement Co. 434.
United States of America, Secretary of Agriculture 420. 449.
United States of America, Secretary of War 432.
United States of America, United States Atomic Energy Commission 417.
U.S. Gypsum Co. 419. 455.
United States Rubber Co. 443.
U.S. Vitamin Corp. 411.
Universal Oil Products Co. 440. 457.
- Vanick 423.
Velluz 401.
Viillard 369.
Vick Chemical Co. 411.
- Villa 369.
Viltee 405.
Vogel 427.
Vosskühler 423. 431.
- Wagener [368].
Wagner 424.
Wahl 383.
Walker, E. T. 404.
Walker, W., and Sons Ltd. 441.
Wassermann 429.
Wassiljew 445.
Watson 363.
Webster 387.
Weil-Malherbe 401.
Weingraber, v. 424.
Wenderoth 451.
Wenger [416].
Werner 399.
Wernick [432].
Werth, van der 452.
West, C. J. 452.
West, E. G. 426.
Westinghouse Electric Corp. 429. 432.
Wettstein 399.
Wieland 392.
Wilkinson 389.
Williams, R. J. [400].
Williams, R. W. 363.
Willigen, van der 425.
Wilson 381.
Wingfoot Corp. 433.
Winston 423.
Winter 400.
Wintemitz 380.
Wire, De 363.
Woldman 422.
Wolfe 448.
Wyjassnowski 409.
Wyman 423.
Wyngeart, de [404].
- Zahn 450.
Zehe [410].
Zener [432].
Zeno 423.
Zeyen 425.
Ziembra 448.

Chemisches Zentralblatt

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

Ergänzungsbände und Register

Es sind bisher erschienen:

- Vierteljahresband 1945/2. Quartal
- Vierteljahresband 1945/3. Quartal
- Vierteljahresband 1945/4. Quartal
- Formelregister 1943 u. Sachregister 1943
- Autorenregister 1944/II

AKADEMIE - VERLAG · BERLIN

FÜLLRINGE

aus besten Rohstoffen für:

GASKÜHLER
WÄSCHER
ABSORBER
ENTÖLER
ENTSTAUBER
WASSER-RÜCKKÜHLER
KOLONNEN-MISCHER
FLÜSSIGKEITSKLÄRER
WÄRMEAUSTAUSCHER



Dr. SCHLIEBS & Co.

Hoch-säure- u. temperaturbeständige Steinzeugfabrikate

BAUMBACH / WESTERWALD

**DURCH LEISTUNG
ZUM VERTRAUEN**

*75 Jahre
Pharmazeutische
Spezialpräparate
Heyden*

CHEMISCHE FABRIK von Heyden RADEBEUL-DRESDEN

Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr

Nr. 7/8

23. Februar

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Haase, *Entmischung bei ternären Flüssigkeitsgemischen*. Es werden die bei tern. Flüssigkeitsgemischen auftretenden Entmischungerscheinungen besprochen. Der für prakt. Zwecke wichtigste Fall, daß nur eines der drei möglichen bin. Gemische begrenzte Mischbarkeit zeigt, wird mit Hilfe der Dreieckskoordinaten dargestellt. Die experimentelle Ermittlung des Entmischungsdiagrammes wird beschrieben unter besonderer Berücksichtigung der Verff. von OTTNER u. Mitarbeitern. Die Möglichkeiten zur Analyse bin. u. tern. Flüssigkeitsgemische mittels der Daten für Entmischungerscheinungen in tern. Systemen werden angegeben. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 4—6. Jan. 1948. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 350.23

Jean Bye und Jean Georges Kiehl, *Untersuchung des binären Systems Calciumsulfat-Natriumchlorid*. Die Mischungen von CaSO_4 u. NaCl verhalten sich wie ein bin. System. Es findet kein Ionenaustausch zwischen den festen Phasen statt. Das bin. Syst. weist keine Verb., sondern lediglich ein Eutektikum bei 37 Gew.-% CaSO_4 auf, welches bei 725° schmilzt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 847—48. Juli/Aug. 1948. Strasbourg, Labor. de Chim. Minérale de la Fac. des Sci.) 397.23

Emile Carrière, Henri Guiter und Maurice Lafitte, *Untersuchung der Hydrolyse des Quecksilber(II)-chlorids*. Über die Versuchsordnung vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. [1945.] 833. Eine 0,2058n HgCl_2 -Lsg. wird auf das doppelte, vierfache, achtfache usw. verd.; die Normalität, der pH - u. der pH_{Hg} -Wert (d. h. der negative Logarithmus der Normalität) der einzelnen Lsgg., sowie die Unterschiede dieser Werte von je 2 aufeinander folgenden Normalitäten sind leicht zu ermitteln. Die pH -Werte werden graph. als Ordinaten, die pH_{Hg} -Werte als Abszissen eingetragen. Die Kurve weist 4 Knickpunkte auf; es vollziehen sich also 4 verschied. Arten der Hydrolyse. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich:

Normalität der Lsgg.	Mögliche Art der Hydrolyse	% Hydrolyse
0,2058—0,0008	$\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOHCl} + \text{Cl}' + \text{H}'$	0,096—4
0,0008—0,0001	$2\text{HgCl}' + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOHCl})_2 + 2\text{H}'$	
	oder	4—8
	$2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOHCl}')_2 + 2\text{H}'$	
0,0001—0,000025	$\text{HgCl}' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOHCl} + \text{H}'$	8—16
0,000025—0,000006	$\text{Hg}'' + 3\text{Cl}' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOHCl}_2)'' + \text{H}'$	16—0

Die stärkste Hydrolyse (16%) weist eine 0,000025n Lsg. auf; sowohl stärkere als auch verdünntere Lsgg. sind weniger hydrolysiert; die Hydrolyse beträgt in Lsgg., die stärker als 0,002n sind, weniger als 1%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 23—25. Jan./Febr. 1948.) 397.29

Emile Carrière, Henri Guiter und Maurice Lafitte, *Untersuchung der Hydrolyse des Quecksilber(II)-bromids*. Mit einer 0,019n HgBr_2 -Lsg. wird genau so verfahren wie in vorst. referierter Arbeit. Die Kurve bildet eine Gerade ohne Knick; es vollzieht sich also nur eine einzige Art der Hydrolyse. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich:

Normalität der Lsgg.	Mögliche Art der Hydrolyse	% Hydrolyse
	Es spielen sich wahrscheinlich gleichzeitig die Rkk. ab:	
0,019	$2\text{Br}' + 2\text{Hg}'' + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOHBr})_2 + 2\text{H}'$	0,084
0,00095	$2\text{Br}' + 2\text{HgBr}'' + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOHBr}_2)_2 + 2\text{H}'$	0,067
0,00475	$? \text{Br}' + 2\text{HgBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOHBr}_3)_2'' + 2\text{H}'$	0,054
0,00237		0,042
0,00118		0,042

Die Hydrolyse beträgt unter 1% u. vermindert sich mit zunehmender Verdünnung der Lösung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 25—26. Jan./Febr. 1948.) 397.29

Henri Guiter, *Untersuchung der Hydrolyse des Kaliumcarbonats*. Zur Versuchsanordnung siehe C. 1948. I. 646. Eine 1,97nK₂CO₃-Lsg. wird auf das doppelte, vierfache, achtfache usw. verd.; die Normalität, der p_H-Wert u. der pCO₃-Wert (das heißt der negative Logarithmus der Normalität) der einzelnen Lsgg., sowie die Unterschiede dieser Werte von je 2 aufeinander folgenden Normalitäten sind leicht zu ermitteln. Die p_H-Werte werden graph. als Ordinaten, die pCO₃-Werte als Abszissen eingetragen. Die Kurve weist 5 Knicke auf; es vollziehen sich also 5 verschied. Arten der Hydrolyse. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich:

Normalität der Lsgg.	Mögliche Art der Hydrolyse	% Hydrolyse
1, 97—0,25	(CO ₃ '') ₃ + 3 H ₂ O ⇌ 3 HCO ₃ ' + 3 OH'	0,63—3,55
0,125—0,062	CO ₃ ' + K' + H ₂ O ⇌ KHCO ₃ + OH'	5
0,062—0,002	2 CO ₃ ' + 2 H ₂ O ⇌ (HCO ₃ ') ₂ + 2 OH'	5—15,9
0,002—0,00025	CO ₃ ' + 5 K' + H ₂ O ⇌ (K ₅ HCO ₃)' + OH'	15,9—0,25
0,000125—0,000031	CO ₃ ' + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ' + OH'	0,25—0,5

Die stärkste Hydrolyse (15,9%) weist eine 0,007n Lsg. auf. Die erste Umsetzung zwingt zur Annahme einer polymerisierten Verbindung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 26—29. Jan./Febr. 1948.) 397.29

Henri Guiter, *Untersuchung der Hydrolyse der Soda*. (Vgl. vorst. Ref.). Eine 1,6nNa₂CO₃-Lsg. wird auf das doppelte, vierfache, achtfache usw. verdünnt. Die p_H-Werte werden graph. als Ordinaten, die pCO₃-Werte als Abszissen eingetragen. Die Kurve weist 4 Knicke auf; es vollziehen sich also 4 verschied. Arten der Hydrolyse.

Normalität der Lsgg.	Mögliche Art der Hydrolyse	% Hydrolyse
1,6 —0,05	(CO ₃ '') ₃ + 3 H ₂ O ⇌ 3 HCO ₃ ' + 3 OH'	0,32—5,6
0,05 —0,0031	2 CO ₃ ' + 2 H ₂ O ⇌ (HCO ₃ ') ₂ + 2 OH'	5,6—14,1
0,0016—0,0002	CO ₃ ' + 5 Na' + H ₂ O ⇌ (Na ₅ HCO ₃)' + OH'	12,5—0,2
0,0002—0,000025	CO ₃ ' + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ' + OH'	0,2—0,56

Die stärkste Hydrolyse (15,9%) weist eine 0,002nLsg. auf; Lsgg., die schwächer als 0,05n sind, entsprechen denen des K₂CO₃, stärkere Lsgg. zeigen eine einfachere Hydrolyse als K₂CO₃-Lösungen. Die erste Umsetzung zwingt zur Annahme einer polymerisierten Verbindung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 29—31. Jan./Febr. 1948.) 397.29

Henri Guiter, *Untersuchung der Hydrolyse des Lithiumcarbonats*. (Vgl. vorst. Ref.). Eine durch mehrtägige, durch Schütteln beschleunigte Einw. von dest. W. auf Li₂CO₃ erhaltene 0,204nLsg. dieses Salzes wird auf das doppelte, vierfache, achtfache usw. verdünnt. Die p_H-Werte werden graph. als Ordinaten, die pCO₃-Werte als Abszissen eingetragen. Die Kurve weist 4 Knicke auf; es vollziehen sich also 4 verschied. Arten der Hydrolyse.

Normalität der Lsgg.	Mögliche Art der Hydrolyse	% Hydrolyse
0,204 —0,051	(CO ₃ '') ₃ + 3 H ₂ O ⇌ 3 HCO ₃ ' + 3 OH'	1,6—5
0,051 —0,0032	2 CO ₃ ' + 2 H ₂ O ⇌ (HCO ₃ ') ₂ + 2 OH'	5—12,5
0,0016—0,0004	CO ₃ ' + 5 Li' + H ₂ O ⇌ (Li ₅ HCO ₃)' + OH'	10—0,63
0,0002—0,000025	CO ₃ ' + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ' + OH'	0,2—0,56

Die stärkste Hydrolyse (14,6%) zeigt eine 0,0018n Lösung. Die Hydrolyse entspricht im allgemeinen der der Soda; sie ist in bezug auf die beiden ersten Umsetzungen jedoch etwas schwächer als die entsprechenden Sodahydrolysen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 31—33. Jan./Febr. 1948.) 397.29

Max Mark Frocht, Photoelasticity. V. 2. New York: Wiley. (522 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 10,—.

Heribert Herglotz, Raney-Metalle als Entschwefelungs-Katalysatoren. (101 gez. Bl. m. 14 Taf.) 4^e. (Maschinenschr.) Freiberg, Bergak., Diss. vom 22/3. 1948.

V. H. L. Searle, Physics revision course. London: E. Arnold & Co. (VIII+120 S. m. 75 Diagr.) 6s. 6d.

A₁. Aufbau der Materie.

K. M. Watson, *Die Erzeugung eines Positron-Elektron-Paares in dem elektrostatischen Felde eines Elektrons*. Vf. berechnet mit Hilfe des Matrizenkalküls den Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines Positron-Elektron-Paares in dem elektrost. Feld eines Elektrons (sogenannte Tripletterzeugung) (vgl. PHILLIPS u. KRÜGER, C. 1949. I. 269). Der absol. Querschnitt σ_t ist gegeben durch $\sigma_t = (58 e^6/9 m^2) \ln(2 k/m)$, wobei $k =$ Energie des einfallenden γ -Strahles ist. Diese Tripletterzeugung ist ganz ähnlich der gewöhnlichen Paarerzeugung; sie unterscheidet sich in zwei Einzelheiten von ihr: 1. Ein bestimmbarer Betrag der Energie des γ -Strahles kann durch das ursprüngliche Elektron fortgetragen werden, 2. der Prozeß wird kompliziert durch die Gleichwertigkeit der beiden beteiligten Elektronen, deren Rollen vertauscht werden können. Für den Grenzfall hoher Energie des γ -Strahles variiert das Verhältnis der Tripletterzeugung zu der Paarerzeugung wie $1/Z$ ($Z =$ Kernladungszahl). Der asymptot. Wert $2/Z$ für das Verhältnis σ_t/σ_{op} wird sehr langsam erreicht. Für $hr/mc^2 < 30$ ist $\sigma_t/\sigma_{op} < 1$ für alle Werte von Z . Es hat sich weiter ergeben, daß im allg. (mit Ausnahme in der Nähe der γ -Strahlen-Energieschwelle von $4 mc^2$) das Positron u. das eine Elektron eine relativ hohe Energie im Vgl. zu dem zweiten Elektron haben. (Physic. Rev. [2] 72. 1060. 1/12. 1947. Iowa City, Ia., Univ. of Iowa, Physics Dep.) 333.80

E. C. Gregg jr., *Angaben über ein vormagnetisiertes Betatron für 30 MeV*. Da bekanntlich durch die Vormagnetisierung des Führungsfeldes ca. $1/2$ statt $1/4$ der Periode ausgenutzt werden kann, sind auch bei diesem Betatron Ausmaße, Kondensatorbatterie u. aufgenommene Leistung geringer als sonst üblich. Durch richtige Dimensionierung der Kompensationswicklung werden die magnet. Nichtlinearitäten im Augenblick des Elektronenaustritts auf etwa 0,1% herabgesetzt. (Physic. Rev. [2] 73. 95. 1/1. 1948. Case Inst. of Technol.) 431.81

Kenneth M. Watson, *Die Polarisierbarkeit des Neutrons im elektrostatischen Feld*. In einem elektrost. Feld soll die Mesonenladungswolke um ein Neutron polarisiert sein. Das Dipolmoment eines Neutrons im elektrost. Feld E wird zu $(e^2 g^2/\mu^2)E$ angegeben, wobei e die Elektronenladung, g eine dimensionslose Konstante, die das Mesonenfeld mit dem Feld des schweren Teilchens koppelt (etwa $= 0,2$), u. μ die Mesonenmasse ist. Dieses Dipolmoment verursacht die Anziehung zwischen einem Neutron u. einem geladenen Teilchen. (Physic. Rev. [2] 73. 125—26. 15/1. 1948. Iowa City, Univ., Dep. of Physics.) 286.82

F. Bitter, N. L. Alpert, D. E. Nagle und H. L. Poss, *Eine Messung des Verhältnisses des magnetischen Momentes des Deutons zu dem des Protons*. Vff. haben Messungen zur experimentellen Best. des Verhältnisses des magnet. Momentes des Deutons zu dem des Protons mit dem Magnetcyclotron in fl. Wasserstoff u. Deuterium vorgenommen, wobei sie die Kernabsorption ähnlich wie bei früheren Verss. (vgl. Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 738) benutzten. Mit einem Oscilloskop wurden die beiden Resonanzkurven gleichzeitig aufgenommen. Nachdem die Einw. der Feldgradienten experimentell eliminiert werden konnte, ergaben 8 Messungen in guter Übereinstimmung den Wert: $\mu_D/\mu_H = 0,307021 \pm 0,000005$. (Physic. Rev. [2] 72. 1271. 15/12. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) 333.82

R. B. Sutton, T. Hall, E. E. Anderson, H. S. Bridge, J. W. DeWire, L. S. Lavatelli, A. E. Long, T. Snyder und R. W. Williams, *Streuung langsamer Neutronen durch Ortho- und Parawasserstoff*. Für Neutronen des Energiebereiches von $10-30^\circ K$ ($10^\circ K \sim 0,0008 eV$) sind von den Vff. Messungen der Wirkungsquerschnitte der Streuung bei Ortho- u. Parawasserstoff durchgeführt worden, Unter Benutzung der Theorie von SCHWINGER u. TELLER (vgl. C. 1938. I. 9 u. Physic. Rev. [2] 58. [1940.] 1004) sind die Ergebnisse in Beziehung gesetzt zu dem Verh. bei freien Protonen. Die gemessenen Querschnitte zeigen die von der Theorie erwartete Energieabhängigkeit; sie bedingen einen Querschnitt von 19,7 barns [$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ qcm}$] u. einen Wirkungsradius der Kraft von $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$. Der erste Wert stimmt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit dem angenommenen Bilde überein, während der zweite bedeutend unter dem Ergebnis von $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ liegt, das durch BREIT, THAXTO u. EISENBUD (C. 1940. II. 1545) für die p-p-Kraft erhalten wurde. Weiter zeigen die Ergebnisse, daß der Neutronenspin $1/2$ sein muß, da der Wert $3/2$ für ein freies Proton einen Querschnitt von nur 7 barns fordern würde. (Physic. Rev. [2] 72. 1147. 15/12. 1947. Santa Fe, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) 333.82

William J. Knox, *Relative Wirkungsquerschnitte von Reaktionen, die durch Neutronen mit hoher Energie in C, N, O und F induziert worden sind*. Um die relativen Wirkungsquerschnitte bestimmter Kernrkk., die beim Bombardement durch Neu-

tronen auftreten, zu erhalten, hat Vf. verschied. Proben von C, Be₃N₂, BeO u. LiF mit hochenerg. Neutronen (vgl. HELMHOLZ, McMILLAN u. SEWELL, Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1003 u. SERBER, Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1114) aus dem 184-in.-Cyclotron bombardiert. Be- u. Li-Verbb. wurden gewählt, da diese Elemente radioakt. Prodd. mit gut beobachtbaren Halbwertszeiten liefern. Die Energieverteilungskurve der benutzten Neutronen hatte eine Spitze bei etwa 90 MeV. Die Breite der Kurve in der Höhe des halben Maximums betrug 27 MeV. Die nach dem Bombardement beobachteten radioakt. Prodd. waren die bekantnen Isotope ¹²C (20,5 Min.), ¹³N (9,93 Min.), ¹⁵O (2,1 Min.), ¹⁷F (70 Sek.) u. ¹⁸F (112 Min.). Bei ¹⁷F ist die Halbwertszeit unsicher. Die in einer Tabelle angegebenen relativen Wirkungsquerschnitte sind bis 10% sicher. (Physic. Rev. [2] 72. 1254. 15/12. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor., Dep. of Physics.) 333.82

Leslie J. Cook, Edwin M. McMillan, Jack M. Peterson und Duane C. Sewell, *Gesamtwirkungsquerschnitte von Kernen für 90-MeV-Neutronen*. Mit dem 184-in.-Cyclotron als Neutronenquelle u. C-Scheiben als Detektoren haben Vff. die Gesamtwirkungsquerschnitte folgender Elemente experimentell bestimmt: H, D, Li, Be, C, N, O, Mg, Al, Cl, Cu, Zn, Sn, Pb, U. Die Werte für H wurden durch Differenzmessungen zwischen C u. Paraffin ermittelt. Der mittlere statist. Fehler betrug 1%, bei den Differenzmessungen war er etwas größer. Der Gesamtfehler der Messungen lag bei etwa 3%. Setzt man Querschnitt $\sigma = 2\pi R^2$, ergibt sich die empir. Formel $R = (0,5 + 1,37 A^{1/3}) [1 - \exp -0,49 A^{1/2}] \cdot 10^{-13}$ cm, wobei $A = Z + N$ ist (vgl. SHERR, Physic. Rev. [2] 68. [1945.] 240; SERBER, Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1007). Die Werte für Li bis U stimmen sehr gut mit denen der Formel überein. Wenn auch die Formel keine theoret. Bedeutung besitzt, ist sie doch brauchbar für Zwecke der Interpolation. Die σ -Werte von Li bis O wachsen nahezu proportional mit A. (Physic. Rev. [2] 72. 1264. 15/12. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.) 333.82

Pierrette Benoist, *Über den Einfluß der Ionisation auf den Grad des Elektroneneinfangs*. Der u. a. von SEGRÉ (vgl. Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 274) in Betracht gezogene Einfl. der Ionisation auf den Grad des Elektroneneinfangs durch Atomkerne wird theoret. untersucht. Der Einfl. der Kernladungszahl u. des Ionisationsgrades wird zahlenmäßig berechnet, ferner der der Massendifferenz zwischen Anfangs- u. Endkern. Es werden auch verbotene Übergänge in Betracht gezogen. Zu einer experimentellen Bestätigung wäre eine dauernde Ionisation bis zur M-Schale erforderlich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 243—45. 19/1. 1948.) 194.83

F. A. Jenkins, *Kernspin der Kohlenstoffisotope*. Kurzbericht über die Best. des Kernspins von ¹³C zu $\frac{1}{2}$ aus dem Intensitätswechsel der C₂-Banden. (Physic. Rev. [2] 72. 169. 15/7. 1947. California Univ.) 214.83

Wilkinson Meeks und Russell A. Fisher, *Magnetisches Kernmoment von Niob aus der Hyperfeinstruktur*. Kurzbericht: Die Hyperfeinstruktur von 32 Nb-Linien gibt 5,3 Magnetonen für das Kernmoment. (Physic. Rev. [2] 72. 169. 15/7. 1947. Northwestern Univ.) 214.83

K. D. Coleman und M. L. Pool, *Röntgenstrahlen emittierende Isotope des radioaktiven Sb und Sn*. Zu der großen Zahl radioakt. Isotope des Sb u. Sn (vgl. LIVINGOOD u. SEABORG, C. 1939. II. 317; HALES u. JORDAN, C. 1945. II. 1136; SEABORG, Rev. mod. Physics 16. [1944.] 1; RISSER, LARK-HOROVITZ u. SMITH, C. 1940. I. 3887) haben Vff. drei neue Röntgenstrahlen emittierende mit den Halbwertszeiten von 2,8; 5,1 u. 39 Stdn. durch photograph. Aufnahmen gefunden. Das Ergebnis wurde mit einem Paar CAUCHOIS-Kameras, die mit einem gebogenen Glimmerkristall vom Radius 15 in. ausgestattet waren (vgl. EDWARDS, POOL u. BLAKE, Physic. Rev. [2] 67. [1945.] 150), erhalten. Es sind die Isotope ¹¹⁷Sb, ¹¹⁸Sb u. ¹¹⁹Sb. Alle drei zerfallen durch Einfang von K-Elektronen u. geben dabei die charakterist. Sn-Röntgenstrahlen. ¹¹⁷Sb emittiert auch 0,46 MeV-Elektronen, während ¹¹⁸Sb 0,20 MeV-Elektronen u. 1,5 MeV- γ -Strahlen aussendet. Röntgenstrahlperioden von 1,25 Tagen u. 9 Stdn. wurden bei Sn gefunden. Das mitgeteilte Zerfallsschema für ¹¹⁹Sb wurde bestimmt, jedoch wurde der 0,085 MeV γ -Strahl nicht gefunden. (Physic. Rev. [2] 72. 1070. 1/12. 1947. Columbia, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor.) 333.85

A. K. Solomon, R. G. Gould und Anfinson, *Energie der β -Strahlung bei ³⁵S und ¹⁴C*. Nach dem Vorbild der durch FEATHER (vgl. Proc. Cambridge philos. Soc. 35. [1938.] 399) techn. entwickelten Absorptionsmessungen, aus denen man genaue Werte für die Höchstenergie der β -Strahlung erhält, haben Vff. mit starken radioakt. ³⁵S- u. ¹⁴C-Quellen Absorptionsmessungen für Al durchgeführt, um die Maximalenergie bei diesen Elementen zu bestimmen. Eine genaue Beschreibung der experimentellen Einzelheiten ist angegeben. Aus den beigefügten Kurven ergeben sich für die Adsorbiergewichte (mg/

qcm) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FEATHER als Maximalwerte bei ^{14}C $28,5 \pm 0,3 \text{ mg/qcm}$ u. bei ^{35}S $31,4 \pm 0,6 \text{ mg/qcm}$, denen Energiewerte von $154 \pm 4 \text{ keV}$ bzw. $167 \pm 4 \text{ keV}$ entsprechen. Messungen der Selbstabsorption von

$\text{Ba}^{140}\text{CO}_3$ bestätigen die einfache Exponentialgleichung $I = \frac{I_0 e^{-\alpha d}}{\alpha d}$, wobei I_0 Intensität vor der Absorption, I nach der Absorption, d Flächendichte in mg/qcm u. α Absorptionskoeffizient sind. Die Verss. ergeben für α den Wert 0,29. Abschließend

vergleichen Vff. ihre Versuchsergebnisse mit den schon vorliegenden u. mit der Theorie. (Physic. Rev. [2] 72. 1097. 1/12. 1947. Boston, Mass., Harvard Medical School, Biophysical Labor. and Dep. of Biological Chem.) 333.85

Bruce B. Benson, *Protonen- und γ -Strahl-Koinzidenz-Messungen bei Cyclotronbestrahlung*. Die Technik u. Theorie einer App. zur Beobachtung des gemeinsamen gleichzeitigen Auftretens von Protonen u. γ -Strahlen aus einer dünnen Schicht, die mit Teilchen aus einem Cyclotron beschossen wird, wird beschrieben. Sie wird überprüft mit Hilfe der ^{27}Al (α , p) ^{30}Si -Rk., bei der 4 Gruppen von Protonen zu unterscheiden sind mit Energien bzw. 9,34; 6,98; 5,55 u. $\sim 4,4 \cdot 10^6 \text{ eV}$. Bei der letzten Gruppe wurde keine sie begleitende γ -Strahlung beobachtet, während die anderen im Gegensatz hierzu Koinzidenzen zeigten, die mit wachsender Anregungsenergie stark zunahmen. Vf. vermutet, daß es sich hier um verbotene Übergänge handelt, bei denen mehrere γ -Quanten gleichzeitig emittiert werden. Bei den Protonen geringster Reichweite (vierte Gruppe) treten außer den Protonen der (α , p)-Rk. zum großen Teil noch „Ionisationsprotonen“ aus der H-haltigen die bestrahlte Schicht umgebenden Schicht auf, die die Beobachtung erschweren. (Vgl. auch C. 1949. I. 269). (Physic. Rev. [2] 73. 7—15. 1/1. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 126.86

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Über die Auflösungszeit und die wahren Koinzidenzverluste für Geiger-Müller-Zähler*. Vf. beschreibt eine Zählrohr-Koinzidenz-App. mit einer Auflösungszeit kleiner als 0,1 Mikrosekunden. (Physic. Rev. [2] 73. 90—91. 1/1. 1948. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Found. of the Franklin-Inst.) 126.86

Truman P. Kohman, *Eine allgemeine Methode zur Bestimmung von Koinzidenzkorrekturen von Zählern*. Kurzbericht: Die wirklichen Werte werden durch eine Potenzreihe des vom Zähler angegebenen Wertes bestimmt. (Physic. Rev. [2] 72. 181. 15/7. 1947. Chicago, Univ.) 214.86

J. D. Shipman jr., B. Howland und C. A. Schroeder, *Ein Dioden-Koinzidenzkreis*. Kurzbericht über eine Dioden verwendende Anordnung zum Messen von Koinzidenzen. Die Kathoden sind getrennt über kleine Widerstände geerdet, die Anoden sind verbunden. (Physic. Rev. [2] 72. 181. 15/7. 1947. Naval Res. Labor.) 214.86

J. A. Simpson jr., *Eigenschaften von mit kleiner Spannung arbeitenden Ionenzählern*. Kurzbericht über die Arbeitsbedingungen von Zählern, die spezielle Gasmischungen mit anomalen Entladungserscheinungen benutzen, so daß man mit geringerem Potential auskommt. (Physic. Rev. [2] 72. 181. 15/7. 1947. Chicago, Univ.) 214.86

Hartland S. Snyder, *Schwankungen bei Proportionalzählern*. Kurzbericht: Theoret. Überlegungen über die mittlere quadrat. Abweichung von Proportionalzählern. (Physic. Rev. [2] 72. 181. 15/7. 1947. Northwestern Univ.) 214.86

L. W. Labaw, *Ein „Innenzähler“ für Substanzen, die weiche β -Strahlen emittieren*. Kurzbericht über die Konstruktion eines Zählers für weiche β -Strahlen. Mehrere (bis 18) feste Proben werden zugleich in den Zähler eingeführt, ihre Strahlung nacheinander gezählt. (Physic. Rev. [2] 72. 187. 15/7. 1947. National Inst. of Health.) 214.86

D. E. Alburger und E. C. Pollard, *Automatische Registrierapparatur für γ -Strahlen-Streuung*. Kurzbericht über eine experimentelle Anordnung zur langzeitigen Zählung gestreuter Photonen. Ein Motor wechselt die streuenden Platten in regelmäßigen Intervallen aus, damit der Einfl. von Störungen sich auf die Platten gleichmäßig verteilt u. vergleichbare Messungen erzielt werden. (Physic. Rev. [2] 72. 169. 15/7. 1947. Yale Univ.) 214.86

E. Quade und D. Halliday, *Ein β -Strahlen-Spektrometer mit magnetischen Linsen*. Kurzbericht über ein Fe-freies β -Strahlen-Spektrometer. Fokussierung durch magnet. Linsen. Meßbereich bis 4,5 MeV. Kammerausmaße 8 Zoll Durchmesser, 36 Zoll Länge. (Physic. Rev. [2] 72. 181. 15/7. 1947. Pittsburgh, Univ.) 214.86

R. W. Berriman, *Elektronenspuren in photographischen Emulsionen*. Eine von KODAK neu entwickelte Emulsion ist genügend empfindlich, um Elektronenspuren aufzeichnen zu können. Die Emulsion wurde geprüft durch Neutronenbombardement

aus einer Ra-Be-Quelle, wobei zwecks Zurückhaltung der γ -Strahlen 17 cm Pb diene. Die mkr. Prüfung der Platte nach der Entw. zeigte, daß der Untergrund der Protonenspuren heterogener war als bei Verwendung eines reinen α -Strahlers (z. B. Po). Bei großer Vergrößerung ($\times 2000$) zeigt sich, daß dieser Untergrund aus zahlreichen kurzen, stark gekrümmten Bahnen entwickelter Körner bestand. Es wird daher angenommen, daß diese Spuren zu den von γ -Strahlen ausgelösten Photoelektronen oder Rückstoßelektronen gehören. (Nature [London] 161. 432. 20/3. 1948. Wealdstone, Middlesex, Kodak, Ltd., Res. Labor.) 286.86

C. F. Powell und G. P. S. Occhialini, *Die Kernphysik in Photographien. Die Spuren geladener Teilchen in photographischen Emulsionen.* Übersetzung der 1947 in Oxford in Buchform erschienenen Arbeit unter Wiedergabe von 50 photograph. Aufnahmen. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35. 213—36. Juni. 384 bis 411. Juli 1948.) 146.86

M. P. Givens, *Eine experimentelle Untersuchung der Quantennatur von Röntgenstrahlen.* Kurzbericht: Röntgenstrahlen fallen senkrecht (100) auf einen Steinsalzkrystall, werden gebrochen an den (130)- u. (130)-Ebenen u. durchlaufen dann einen von zwei in Koinzidenz geschalteten GEIGER-MÜLLER-Zählern. Es trat keine Koinzidenz ein, wie es sein muß; denn die Quantenmechanik liefert eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Röntgenquant von dem einen oder dem anderen Zähler (aber nicht von beiden Zählern) gezählt wird. (Physic. Rev. [2] 72. 186—87. 15/7. 1947. Pennsylvania State Coll.) 214.110

R. Dunsmuir, C. J. Milner und A. J. Spayne, *Lochkammerradiographie von Magnetrans.* Beim Studium der Formen u. Größen von Brennflecken an Röntgenröhren wird diese Radiographie weitgehend benutzt. Mit einer Kamera, die an Stelle einer Linse ein Loch in der für Röntgenstrahlen undurchlässigen Wand besitzt, können Bilder von den bombardierten Flächen aufgenommen werden. An einem Magnetron von 2000 kW Leistung für 10 cm, das mit 47 kV Anodenspannung betrieben wurde, wurden Röntgenstrahlen beobachtet u. die Brennflecke durch Verschieben des einen Polschuhs mit einer Lochkammer, die in dem entstandenen Zwischenraum angeordnet war, photographiert. Es wurde eine ungleichmäßige Verteilung der Brennflecke an den verschied. Sektoren festgestellt. (Nature [London] 161. 244—45. 14/2. 1948. Rugby, Warwickshire, Brit. Thomson-Houston Co., Ltd., Res. Labor.) 286.110

I. Infeld, *Rekursionsformeln für die Coulombschen Wellenfunktionen.* Unter demselben Titel hat POWELL (Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 626) in einem kurzen Bericht eine Ableitung der Rekursionsformeln für die Coulombschen Wellenfunktionen gegeben. Diese Formeln, die bei der Behandlung der diskreten u. kontinuierlichen Spektren (PRESON, Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 865) benutzt werden, sind schon 7 Jahre früher als Spezialfälle der Faktorisationsmeth. (multiplikative Zerlegung des Differentialoperators) vom Vf. hergeleitet worden. Dabei ist die explizite Lösung ganz unnötig, da die Formeln bereits aus der Struktur der Differentialgleichung selbst folgen. (Physic. Rev. [2] 72. 1125. 1/12. 1947. Toronto, Canada, Univ.) 333.133

W. Ssorokin, *Über den Charakter der Instabilität isothermer Gaskugeln.* Vf. behandelt mathemat. das astronom. Problem der adiab. Störungen in der M. eines idealen Gases, das sich im Zustand eines instabilen thermodynam. Gleichgewichts innerhalb einer kugelförmigen Hülle mit konstanter Temp. befindet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1003—06. 21/11. 1947. Iwanowo, Pädagog. Inst.) 185.134

Hellmut Fischer, *Zusammenhänge zwischen Entstehungsbedingungen und Form elektrolytisch gewachsener Metallkristalle.* I. Mitt. *Entstehung von Blockstrukturen.* Nach einer vom Vf. entwickelten, den Erfahrungstatsachen angepaßten Modellvorstellung entstehen die Wachstumsschichten bei der Elektrokrystallisation in 2 Abschnitten. Zunächst bildet sich durch Aufeinanderlagerung von Atomschichten eine Stufe aus. Nach dem Passivwerden der obersten Atomschicht breitet sich sodann die Wachstumsschicht seitlich aus, u. zwar solange, bis die zeitweilig passive Oberfläche der Wachstumsschicht (reaktivierbare Fläche) wieder akt. geworden ist. Alsdann bildet sich auf ihr in gleicher Weise wie vorher wieder eine neue Wachstumsschicht aus. Unter ständigem Wechsel der Wachstumsrichtung lagern sich so viele Schichten übereinander u. führen zu den sogenannten Blockstrukturen. Ebenso wie die Änderungen der Stromstärke u. der Elektrolytkonz. die Dicke u. seitliche Ausbreitung der Schichten beeinflussen, ist auch die Größe der strukturbedingten, freien Anlagerungsenergie auf der reaktivierbaren Fläche maßgebend für die Abmessungen der Wachstumsschicht. (Z. Metallkunde 39. 161—70. Juni 1948.) 399.144

Hellmut Fischer, *Zusammenhänge zwischen Entstehungsbedingungen und Form elektrolytisch gewachsener Metallkristalle*. II. Mitt. *Die Rolle der Inhibitoren bei mäßiger Inhibition*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß Inhibitoren (alle nicht abscheidbaren Bestandteile des Elektrolyten) während der Entw. der Wachstumsschichten nicht die aktivsten Wachstumsstellen belegen, sondern weniger akt. Stellen, namentlich auf der reaktivierbaren Fläche blockieren. Mit wachsender (aber mäßig bleibender) Inhibition vergrößert sich die reaktivierbare Fläche der Wachstumsschicht, während sich die akt. Flächen verkleinern. Die Wachstumsschichten werden also dünner u. breiten sich weiter aus. Polare Inhibitoren wirken in der Weise, daß Kationeninhibitoren vorzugsweise Ecken u. Kanten, Anioneninhibitoren Flächen blockieren. (Z. Metallkunde 39. 204—10. Juli 1948.) 118.144

Ortrud von Goldbeck, *Phasengrenzen in binären metallischen Systemen*. Die Ergebnisse auf Grund des neuere metallkundlichen Schrifttums des Auslandes werden tabellar. oder graph. wiedergegeben. Eingegangen wird bes. auf die Löslichkeit von Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb u. Hg in Au u. von C in Cu sowie auf die Systeme Bi-In, Ni-Nb, Pb-Al, Pt-Hg, Zn-Cu, Zn-Fe, Zn-Mn, Zn-Ti, In-Zn, In-Sn u. Pb-Sb. (Z. Metallkunde 39. 213—16. Juli 1948.) 118.148

Werner Köster und Walter Rauscher, *Beitrag zum System Nickel-Mangan*. Mit Hilfe von therm. Analyse, Gefügebetrachtung, röntgenograph. Strukturbest. sowie magnet. u. elast. Messungen wurde der Aufbau der Ni-Mn-Legierungen überprüft. Unterhalb der Soliduslinie ist eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Das kub. flächenzentrierte Gitter des Ni geht stetig in das kub. flächenzentrierte Gitter des γ -Mn über. (Z. Metallkunde 39. 178—84. Juni 1948. Stuttgart, KWI für Metallforschung.) 399.148

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

E. Laurmann und D. Shoenberg, *Das Eindringungsvermögen eines magnetischen Feldes in Supraleiter*. Die Notiz berichtet über die Wiederholung der Verss. von CASIMIR, die Veränderung der Eindringtiefe eines magnet. Feldes in einen massiven Supraleiter mit der Temp. zu messen: In der Umgebung der Sprungtemp. werden mit Wechselstrom von 75 Hz die Gegeninduktivitäten zweier Spulen bestimmt, die einen supraleitenden Kern umschließen; dringt das Feld der Primärspule in den Kern ein, so ist die Gegeninduktivität erhöht, wobei das Erdfeld kompensiert ist. Die Ergebnisse bei Sn stimmen mit den von CASIMIR erlangten u. den von PIPPARD u. von DESIRANT u. SHOENBERG bei anderer Gelegenheit erzielten überein. Bei Hg machen sich Anisotropieeffekte bemerkbar. Dieser Einfl. wie der von Art u. Größe des magnet. Feldes sollen weiter untersucht werden. (Nature [London] 160. 747—48. 29/11. 1947. Cambridge, Royal Society, Mond-Labor.) 235.166

Vasileco Karpen, *Wasserstoffketten, die ihre Energie der Umgebung entnehmen*. (Vgl. C. I. 1365 u. früher.) In C. 1944. II. 623 wurde eine Kette beschrieben, die aus einer Pt, Pt-Schwarz-Elektrode u. einer polierten Pt-Elektrode besteht, die in W. tauchen u. mit der Luft im Kontakt stehen. Sie zeigt ein Potential von 0,25 V. Vf. leitet formelmäßig ab, daß nicht nur die Ionenumladung, sondern auch freie Elektronen an den Grenzschichten wirksam sind, so daß hier einmal eine Sauerstoffkonzentrationskette vorliegt, weil die platierte Elektrode die Sauerstoffmoll. stärker anzieht, außerdem aber eine Elektronenkonzentrationskette. Nach Ansicht des Vf. stehen derartige Ketten im Widerspruch zum 2. Hauptsatz. Während in jener Kette die platierte Elektrode positiv ist, ist sie hier, wo an Stelle von O₂ unter den gleichen Bedingungen in einer Umgebung von H₂ gearbeitet wird, negativ. Diese Wasserstoffkette zeigt jedoch nur ein meßbares Potential, wenn man den umgebenden Gasraum auf kleinen Druck bringt. So wurde bei $\frac{3}{1000}$ at ein Potential von 0,16 V gemessen. Mit Au- u. Hg-Elektroden wurde der gleiche Effekt erzielt. Das Potential stellt sich erst dann eindeutig als Folge des H₂-Druckes ein, wenn die letzten Spuren O₂ im Syst. am Pt-Schwarz katalyt. red. worden sind. Vf. sieht auch in diesem Element eine Bestätigung für seine eingangs berichteten Behauptungen u. kann gerade aus der Tatsache, daß dieses Element nur bei minimalen Drucken ein meßbares Potential zeigt, seine Gleichung über die EK. als Funktion einer Elektronenverschiebung stützen. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Konzentrationsketten erholen sich diese Gaskonzentrationsketten wieder, wenn sie verbraucht sind, u. erreichen nach einer gewissen Ruhezeit automat. ihr Ausgangspotential. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1273—75. 19/4. 1948.) 381.171

Marguerite Quintin, Pierre Süe und Marie Bizouard, *Wechselwirkung zwischen einer Platte radioaktiven Kupfers und einer Lösung von Kupferionen*. Die Wechselwrkg. zwischen den Atomen eines bestimmten Metalles u. seinen gelösten Ionen ist nach

Angabe der Vff. bisher noch wenig studiert worden. So die Grenze Pb/PbNO₃ von HEVESY (Physik. Z. 16. [1915.] 52) u. Radiosilber gegen verschied. Lsgg. von ROLLIX (C. 1940. I. 2758). Hier wird das Syst. Cu/CuSO₄ untersucht, u. zwar unter Verwendung einer Platte radioakt. Kupfers ⁶⁵Cu von bekannter homogener Aktivität. In verschied. Verss. werden Oberflächen geprüft, die verschied. Vorbehandlungen unterworfen waren: Einerseits kalt ausgewalzt u. mit verschied. Fll. gewaschen oder elektrolyt. geglättet, andererseits aus radioakt. CuSO₄ elektrolyt. auf Pt niedergeschlagen. In der nicht akt. 0,5 mol. CuSO₄-Lsg. vom pH 4,5 rotiert die akt. Kupferplatte. Das Anwachsen der Aktivität in der Lsg. mit der Zeit wird gemessen. Wie bei ähnlichen physikal.-chem. Prozessen der Diffusion von Teilchen hängt die Geschwindigkeit von der Konz. u. der Gestalt der Oberfläche ab. Außerdem ermöglichen die Messungen Rückschlüsse auf die Zahl der Atomschichten, die je nach Vorbehandlung der Metalloberfläche chem. wirksam sind. Bei rauhen Oberflächen, wie sie durch Anätzen mit HNO₃ oder galvan. Abscheidung erhalten werden, ergeben sich naturgemäß die größten Werte. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1723—25. 24/5. 1948.) 381.171

Jean Mercadié, *Beitrag zur Theorie der anodischen Glättung*. Die Möglichkeit, anod. zu glätten, beruht auf den ersten Anschein auf der Tatsache, daß bei Auflösung eines Metalles in einem elektrolyt. Bad die Kraftlinien sich zunächst auf die überhöhten Mikrounebenheiten konzentrieren u. diese beschleunigt abgetragen werden. Jedoch spielen sich der Mechanismus der Ionenumladung u. die augenblicklichen Sekundärkrk. in einer so dünnen Schicht der Elektrode ab, daß die wesentlich größere Krümmung der Unebenheiten keine Bevorzugung bedingen kann. Ferner hat Vf. festgestellt, daß die Konz. der Elektrolysenprodd. unabhängig von den Unebenheiten konstant über den gesamten Bereich der Elektrodenoberfläche ist u. damit bewiesen, daß die Polarisation an allen Punkten der Anode gleich schnell vor sich geht. Theoret. dürfte also in einem vollkommen dissoziierten Bad keine Glättung erfolgen. Anders wäre es, wenn man beweisen könnte, daß das aufgelöste Metall zu wenig dissoziierten Komplexen verdichtet ist. Damit wäre die Möglichkeit zu verschiedenartiger räumlicher Wrkg., etwa verschied. schneller Abwanderung der Elektrolysenprodd. gegeben. Eine schnellere Abtragung der aus der Elektrode herausragenden Teile erscheint dann möglich. Experimentell wurde festgestellt, daß in einem konz. Bad von NaH₂PO₄ nach anod. Auflösung von Cu- u. Cd-Elektroden sich das gelöste Metall nur zu kleinen Teilen in Form freier Kationen befindet. In diesem Zusammenhang wird auf Arbeiten von STOKES (Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 685) verwiesen, welcher feststellte, daß in konz. Lsgg. von Monometallphosphaten diese bes. geringe mittlere Aktivitätskoeffizienten aufweisen. Aus dieser Erscheinung unvollständiger Dissoziation der gelösten Metalle folgt, daß die entsprechenden Anionen H₂PO₄' das Bestreben zeigen, sich an die Metallkationen. anzulagern. Merkbarer Zusatz von Stoffen wie A. u. Essigsäureanhydrid zu den Glättungsbädern verkleinert die mittlere DE. u. begünstigt so die Bldg. der Komplexe (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1519—20. 10/5. 1948.) 381.172

G. Herrmann und S. Wagener, Die Oxydkathode. T. 1. Physikalische Grundlagen. Leipzig: J. A. Barth. 1948. (VIII+131 S. m. 76 Abb.) Gr.-8°. DM 14,40.

A₃. Thermodynamik, Thermochemie.

Helmut Knötzl und Lore Knötzl, *Schallabsorption und Dispersion in Sauerstoff*. Mit einer Resonanzmeth. werden in reinem (99,6%) O₂ u. in O₂ mit H₂O- u. NH₃-Zusätzen Absorptions- u. Dispersionsmessungen bei 19° u. Atmosphärendruck ausgeführt. Durch passende Fremdgaskonz. wird das Dispersionsgebiet in den hörbaren Meßbereich (0,6—4,5 kHz) verschoben. Die Absorptionsmessungen ergeben für reinen O₂ eine Einstelldauer des therm. Gleichgewichts, die sicher nicht kleiner als 3 Millisek. ist. Für die Abhängigkeit der Frequenz maximaler Absorption von dem Feuchtigkeits- bzw. Ammoniakzusatz wird ein funktioneller Zusammenhang aufgestellt. Die Dispersionsmessungen, die mit großer Präzision ausgeführt werden konnten ($\pm 3 \cdot 10^{-5}$), ergeben in voller Übereinstimmung mit der Theorie die Werte $K(0) = 1,3955$ u. $K(\infty) = 1,4000$. [$K(0)$ bzw. $K(\infty)$ bedeuten das durch Reduzieren auf den Druck $p = 0$ zu berechnende, auf die Frequenzen Null bzw. Unendlich extrapolierte Verhältnis c_p/c_v der spezif. Wärmen.] (Ann. Physik [6] 2. 393—403. 1948. Bremen, Richard-Wagner-Str. 36.) 283.182

R. H. Stokes, *Der Dampfdruck von Natrium- und Kaliumbisulfatlösungen bei 25°*. Die Dampfdrucke wss. Lsgg. von Na- u. K-Bisulfat werden in der Weise bestimmt, daß sie mit wss. NaCl-Lsgg. über die Dampfphase ins Gleichgewicht gebracht werden, wobei dann aus der resultierenden NaCl-Konz. auch der Dampfdruck für die Bisulfate

folgt (vgl. C. 1948. I. 1085). Die relativen mol. Dampfdruckerniedrigungen sind für NaHSO_4 im Konzentrationsbereich von 0,1—6,0 mol., für KHSO_4 von 0,1—2,5 mol., beide für 25°, tabuliert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 874. Febr. 1948. Nedlands, Australien, Univ.) 205.183

Helmut Villa, *Thermodynamische Daten metallurgisch wichtiger Stoffe*. Tabellar. Zusammenstellung der Daten auf Grund ausländ. Arbeiten aus den Jahren 1943—1947. Aufgeführt werden die Bildungswärmen, spezif. Wärmen, Schmelzwärmen, Umwandlungswärmen, Schmelz- u. Umwandlungstemp. von Fe, Mn, Ti, U u. deren Verb. sowie von Verb. des Al, Ba, Ca, K, Mg, Na, Ti, V, W u. Zr. (Z. Metallkunde 39. 221 bis 224. Juli 1948.) 118.188

E. Abel und J. M. Fanto, *Thermodynamik der Umwandlung $\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ mit Hilfe von CaSO_4* . Es wird die Thermodynamik der Umwandlung von KCl in K_2SO_4 über die intermediäre Bldg. von $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ untersucht. Es wird die theoret. Ausbeute in ihrer Abhängigkeit von der Temp. ermittelt, ferner die Abhängigkeit von der Art des benutzten CaSO_4 ; Gips ist über einen weiten Temp.-Bereich die am wenigsten günstige Form. Das Ausmaß der Umwandlung in dem ganzen Bereich fällt mit steigender Temperatur. Die Ausbeute an K_2SO_4 steigt mit steigender Löslichkeit des CaSO_4 u. mit fallender Löslichkeit des Doppelsalzes $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$. Metastabile Formen geben gegenüber Gips mehrfach bessere Ausbeuten. (Trans. Faraday Soc. 44. 97—108. März 1948.) 205.189

R. Viillard, *Zündung explosibler Gasgemische durch elektrische Funken*. Minimale Zündungsenergien. **BLANC, GUEST, LEWIS** u. **VON ELBE** haben den Schluß gezogen (J. chem. Physics 15. [1947.] 798), daß für die Zündung in explosiblen Gasgemischen absol. minimale Werte für die Energie der Zündfunken existieren. Dem widersprechen andere Unters. (C. 1939. II. 3046). Diese zeigen, daß zwischen der an die Funkenstrecke angelegten Spannung u. der Kapazität des Syst. die Beziehung $\text{CV}^x = \text{const}$ besteht, mit $x = 3$ für spitze, $x = 9$ für ebene Elektroden u. $x = 6$ für eine spitze u. eine ebene Elektrode. Die Unters. sind aber unter der Annahme zu vereinbaren, daß die maximale in der Zündungszone erzeugte Energie direkt von der Energie der schnellsten Elektronen abhängt, die einen lawinenartigen Prozeß bei Beginn der Funkenentladung auslösen, u. daß die Kettenträger in der Zone geladene Partikel sind, die mit einer mittleren Geschwindigkeit durch die Funkenstrecke fliegen, die der von den Elektroden abfliegenden Teilchen etwa proportional ist. Beide Elektroden erzeugen Kettenträger. (J. chem. Physics 16. 555. Mai 1948. Paris, Fac. des Sci.) 205.190

Henri Guénoche, Numa Manson und Gustave Monnot, *Die gleichmäßige Flammenbewegung in einer glatten zylindrischen Röhre*. Wie von verschied. Experimentatoren gezeigt, können die Schwingungen einer Flamme beim Abbrennen eines Gas-Luft-Gemisches in einer einseitig geschlossenen langen Röhre weitgehend unterdrückt werden, wenn man die Entflammung an das offene Ende verlegt u. dieses teilweise schließt. (Coward, Hartwell u. Georgeson, C. 1938. I. 562, dort weitere Angaben.) Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Fall, daß als Abschluß der Röhre vom Querschnitt S ein Diaphragma mit dem Durchlaßquerschnitt s verwandt wird. Im Anschluß an eine frühere Mitt. der Vff. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 69) werden unter Verwendung des BERNOULLISCHEN Gesetzes u. von Gesetzen der Schallausbreitung Bedingungen abgeleitet, die ein ruhiges Abbrennen der Flamme auf fast ihrem ganzen Weg gewähren, indem Effekte an der Flammengrenze ausgeschaltet bleiben, die für das Auftreten von Schwingungen verantwortlich sind. Die für den Fall des Diaphragmas abgeleitete Beziehung bestätigt schon bekannte Erfahrungen, daß die Verbrennung ruhig verläuft, wenn $3 < \frac{\varphi}{d} < 4$, worin φ der innere Durchmesser des Rohres u. d der Durchmesser der Mündung ist. Dies wird an Hand einer Tabelle bei einem CH_4 -Luft- u. verschied. C_2H_2 -Luft- u. C_2H_2 - O_2 -Gemischen gezeigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 163—64. 12/1. 1948.) 224.190

W. T. David und J. Mann, *Ungewöhnliche Flammengase*. Flammengase, die beim Verbrennen von H_2 -Luft-Gemischen mit weniger als 20% H_2 (Schlitzlänge des Brenners $\frac{1}{16}$ in.) entstehen, weisen auf zwei sehr verschied. Verbrennungsarten hin. Die Temp. wurden mit sehr feinen Pt-Rh-Drähten u. mit Quarz überzogenen Pt-Drähten an etwa 200 Punkten in den Flammengasen gemessen. Die zentralen Gase unmittelbar über der Spitze der Verbrennungszone haben eine Temp. von weniger als 600° (berechnete Temp. 1140°). Die Temp. nimmt nach oben allmählich bis zur stationären Temp. von 1010° zu, bei der die Flammengase einen Gleichgewichtszustand erreicht haben. Die niedrige Temp. der Flammengase scheint nicht auf der Bldg. von H_2O_2 zu beruhen

sondern auf einer zeitweiligen Verkettung von Wassermolekülen. Bei den seitlichen Flammgasen ist die Temp. etwa 200° höher als die berechnete Temperatur. Es scheint, daß große Mengen atomaren Wasserstoffs in den Flammgasen vorhanden sind, wenn diese die Verbrennungszone verlassen, u. daß diese mit Sauerstoff unter Bildg. atomaren Sauerstoffs reagieren ($H + O_2 = OH + O$). Wird in den H₂-Luft-Gemischen ein Teil des H₂ durch CO ersetzt, so ändert sich die Temp.-Verteilung vollständig. (Nature [London] 160. 229—30. 16/8. 1947. Leeds, Univ.) 143.190

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Henri Garcia-Fernandez, *Photometrische Untersuchung einiger Reaktionen des natürlichen, freien kolloidalen Schwefels.* (Vgl. C. 1947. 1105.) Die alkal. Lsgg. des S in Aceton erreichen nach 3—5 Sek. nach den photometr. Messungen ihre maximale opt. Dichte, um dann langsam bis zur Farblosigkeit abzuklingen. Das Maximum der opt. Dichte wächst mit der Konz., folgt aber nicht genau dem BEERSchen Gesetz, sondern ist eine logarithm. Kurve. Diese Meth. ist zur Mikrobest. des freien S geeignet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1908—09. 7/6. 1948.) 338.194

R. Fanelli, *Der Einfluß von Schwefelfluoriden auf die Viscosität von Schwefel.* Im Anschluß an eine Arbeit, in der der Einfl. von Schwefelchloriden auf die Viscosität von S untersucht wurde, zeigte sich eine erhebliche Verringerung der Viscosität des S bei höheren Temperaturen. — Im Gegensatz zu den Chloriden zeigte sich, daß die Hexafluoride nur wenig wirksam sind, hingegen ergaben die niedrigen Fluoride eine ganz erhebliche Verringerung der Viscosität der Schwefelschmelzen, was auf das anomale Verh. der Fluoride gegenüber den übrigen Halogeniden zurückzuführen ist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1965—66. Mai 1948. New York, N. Y., Texas Gulf Sulfur Co. Inc.) 147.204

E. Broda, *Adsorptionsisotherme einer photographischen Emulsion für Uranyl- und Bleitionen.* Die Aufnahme von Uran durch „Ilford Concentrated Half-Tone“-Platten, bei. die Abhängigkeit von der Eintauchzeit, anschließenden Waschbedingungen, der Konz. der Uranylionen, pH u. der Ggw. anderer Salze wurde bereits untersucht (J. sci. Instruments 24. [1947.] 136). In dieser Arbeit wird die radioakt. Spurenzählmeth. auf einen größeren Konzentrationsbereich ausgedehnt, u. neben Uranylionen werden auch Bleitionen verwendet. Die unter dem Mikroskop beobachtete Fläche betrug etwa $7 \cdot 10^{-5}$ qcm. Die Spurenzahl T nach 24std. Exposition im Anschluß an eine Eintauchzeit von 1000 Min. wird als Funktion der Konz. c bestimmt. Trotz unvollständiger Sättigung u. der blockierten Vol.-Teile der Emulsion durch Silbersalz sind die absol. Aufnahme-werte größer als die aus dem Vol. der Emulsion berechneten Werte. Dieser Überschuß wird hauptsächlich durch Adsorption erklärt u. die Aufnahmefunktion von Uran durch eine „Adsorptionsisotherme“ beschrieben: $\log T = \log A + f \cdot \log c$ oder $T = A c^f$, wobei A eine numer. Konstante ist u. f den Wert 0,80 hat. Bei Urantesten kann die Konz. nicht unter gewisse Grenzen abnehmen, wenn allzu lange Expositionszeiten vermieden werden sollen. Um einen ausgedehnteren Konzentrationsbereich zu erhalten, wurde das Bleiisotop ThB, das mit inakt. Blei beliebig verd. werden kann, als Testsubstanz verwendet. Auf diese Weise wurde die Radioaktivität pro Vol.-Einheit Lsg. konstant gehalten, während die gesamte Bleikonz. geändert wurde. ThB emittiert nur β -Strahlen, die nicht auf der Platte registriert werden, aber auf jeden Zerfall folgt schnell ein α -Zerfall, entweder von ThC oder ThC', so daß die gesamte Zählung noch die Zahl der zerfallenen ThB-Kerne ergibt. Bei der Auswertung der Adsorptionsisotherme aus den Meßergebnissen muß noch die Adsorption inakt. Bleis in Rechnung gestellt werden, indem T u. c durch $f_0 T$ u. φ (Konz. des inakt. Bleis) zu ersetzen sind. Die Konz. c des Radiobleis bleibt konstant. Bei höheren Konz. erhält man wieder eine gerade Linie: $\log T = \log B + g \log \varphi$; ($f_0 T$) = $B' \varphi^g + 1 = B' \cdot \varphi^g$. Im linearen Teil hat f den Wert 0,83, aber bei Konz. unterhalb 10^{-6} wächst die Aufnahme schneller mit der Konzentration. (Nature [London] 160. 231—32. 16/8. 1947. Edinburgh, Univ.) 143.207

Robert Sips, *Über die Struktur einer Katalysatoroberfläche.* Eine genaue mathemat. Meth. wird beschrieben, durch die es möglich ist, die Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergie einer Katalysatoroberfläche abzuleiten, wenn die Adsorptionsisotherme bekannt u. die Adsorption lokalisiert ist. Diese Meth. wird auf eine Isotherme vom Typ der FREUNDLICHschen angewendet, ferner auf eine neue, die diese auf kleine Drucke red., für hohe Drucke aber Sättigung zeigt. Diese letztere Isotherme entspricht nahezu einer GAUSSschen Verteilungsfunktion. Ferner wird noch der Fall einer atomaren Adsorption betrachtet u. der Unterschied zwischen dieser u. der mol. diskutiert. (J. chem. Physics 16. 490—95. Mai 1948. Princeton, N. J., Princeton Univ., Rick Chem. Labor.) 311.207

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Gaston Berthier und Bernard Pullman, *Gleichzeitige Bindung von mehreren Substituenten an einen aromatischen Ring*. (Vgl. DAUDEL u. PULLMAN, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 663.) Mol.-Diagramme sind bei der Errechnung gleichzeitiger Bindungen von mehreren Substituenten nur ein Verf. erster Näherung (PULLMAN, Ann. Chimie [12] 2. [1947.] 5) u. müssen bei polysubstituierten Moll. durch mesomere Formeln ergänzt werden. Hierfür eignet sich nicht die Meth. der Elektronenpaare, sondern man benutzt die Meth. der Mol.-Kreisströme (orbitales moléculaires) zur Errechnung der Elektronendiagramme der mono- u. disubstituierten Moleküle. Benutzt wird die Systematik von COULSON (Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 106. 265) z. B. beim Styrol u. den drei Divinylbenzolen; m-Divinylbenzol zeigt prakt. keine Änderung der Bindung gegenüber dem Styrol, dagegen p- u. noch mehr o-Divinylbenzol. Die Erhöhung ist um so beträchtlicher, je mehr die energet. Stabilität des aromat. Ringes gesteigert wird. Das p-Divinylbenzol besitzt zwei isolierte (p-Chinoid), das o-Divinylbenzol zwei konjugierte (o-Chinoid) Doppelbindungen. Entsprechende Rechnungen an polycycl. Moll. bestätigen dieses Prinzip. Ausnahmen erscheinen bei Fehlen der Störung der Benzolringresonanz. Tritt z. B. zu p-Vinylbiphenyl eine zweite Vinylgruppe in p'-Stellung, so macht sich keine wesentliche Erhöhung der eigenen Bindung jedes Substituenten bemerkbar. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226. 488—90. 9/2. 1948.) 337.400

Raymond Daudel, *Einfluß der Substituenten und Heteroatome auf die chemischen Eigenschaften von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Die Substituenten u. Heteroatome werden in 2 Gruppen eingeteilt, von denen die erste NO₂, COOH, SO₃H, usw., die zweite OH, NH₂, C₂H₅, CH₃, Cl, Br, J usw. umfaßt. Unter Bezugnahme auf ein in der Rev. sci. 84. [1946.] 229 entwickeltes Diagramm werden einige Regeln über den Einfl. der Substituenten auf den dort abgeleiteten „Bindungs“- u. „Valenzindex“ aufgestellt. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 224. 1014—1016. 31/3. 1947.) 121.400

R. P. Bell und A. D. S. Tantram, *Säure-Basen-Katalyse in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. XI. Mitt. *Die Halogenierung von Aceton durch verschiedene N-Halogenverbindungen in chlorbenzolischer Lösung bei 50°*. (X. vgl. C. 1948. I. 1291.) In wss. Lsg. ist die Rk. zwischen Halogen u. Aceton gewöhnlich von nullter Ordnung, in nichtwss. Lösungsmitteln wirkt der entstehende Halogenwasserstoff als außerordentlich starker Katalysator, so daß die Rk. unter Umständen sogar explosiven Charakter annimmt. Zur Vermeidung der Halogenwasserstoffbildung wird daher die Halogenierung in der vorliegenden Arbeit durch Verb. bewirkt, bei denen das Halogen an Stickstoff sitzt. Benutzt werden: 1. *N.2.4-Trichlorbenzolanilid*, 2. *N.N'-Dichlor-N.N'-di-(2.4.6-trichlorphenyl)-harnstoff*, 3. *N-Bromphthalimid*. Die Rk. liegt zwischen nullter u. erster Ordnung, dies steht in Übereinstimmung mit dem folgenden Reaktionsschema: Das Keton steht im Enol-Keto-Gleichgewicht, wobei dann weiter das Enol durch die drei genannten Verb. halogeniert wird. Die drei Geschwindigkeitskonstanten haben vergleichbare Größenordnungen. Die hier zugesetzte Monochlorsäure wirkt lediglich als Katalysator auf das Enol-Keto-Gleichgewicht. Bei der Halogenierung von *Anisol* nehmen ISRAEL, TUCK u. SOPER (vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 547) die Bildung von *Acylhypohalogenit* als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an, dieser Mechanismus ist im vorliegenden Fall auszuschließen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 370—74. März. Oxford, Physical Chem. Labor.) 205.400

Kenneth S. Pitzer und Raymond K. Sheline, *Ultrarotspektrum und Struktur von Trimethylaluminium*. In Ergänzung einer früheren Mitt. (PITZER u. GUTOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 68. [1948.] 2204) über das ultrarote Spektr. von 700—3000 cm⁻¹ wird jetzt das mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen aufgenommene langwelligere Spektr. mitgeteilt. Im Bereich der Al-C-Schwingungen werden 4 intensive Banden beobachtet. Dieser Befund schließt eine äthanähnliche Struktur des Al₂C₆-Skelettes aus. Zwischen einer brückenartigen Struktur mit D_{2h}- oder C_{2h}-Symmetrie kann nach dem ultraroten Spektr. allein nicht entschieden werden. (J. chem. Physics 16. 552—53. 556. Mai 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 345.400

R. Boudet und R. Rambaud, *Molekularrefraktion und sulfurierte Stoffe. Die Inkremente des Schwefels*. Da im französ. Schrifttum keine Angaben über die Atomrefr. des S enthalten sind u. die im nichtfranzös. Schrifttum veröffentlichten Werte den Vff. zweifelhaft erscheinen, haben sie unter Verwendung der beträchtlichen

zur Verfügung stehenden Menge organ. sulfurierter Verbb. die dem S eigenen verschied. Inkremente gemäß der Rolle, die er im Mol. spielt, genau ermittelt. Zu diesem Zwecke wurden etwa 30 Thiole, mehr als 90 Sulfide u. Polysulfide u. etwa 25 Verbb., die ein an C doppelt gebundenes S-Atom enthalten, geprüft. In vielen Zehntafeln sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. In einer Tafel sind die von Vff. mitgeteilten Werte den von anderen Forschern veröffentlichten Zahlen gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Frage der Atom-Refr. des S in organ. Verbb. viel verwickelter als die des O ist, obschon man annehmen sollte, daß zwischen beiden Ähnlichkeit bestehen müsse. Die Frage der Atom-Refr. des O ist als gelöst zu betrachten, u. die 4 klass. Inkremente, die in den einschlägigen Tafeln angegeben sind, genügen dem organ. Chemiker im allg. in der Mehrzahl der Fälle. Für den S genügen 4 Werte bei weitem nicht, um die Bedürfnisse zur Berechnung der Mol.-Refr. zu befriedigen. Die Best. der Inkremente ist weniger sicher wegen der beschränkten, zur Verfügung stehenden Menge von Verbb., von denen man die Mol.-Refr. ableiten könnte. Außerdem ist die Anwendung manchmal schwierig, weil der mol. Bau der sulfurierten Verbb. vielfach stark u. in nicht voraussehender Weise die Mol.-Refr. beeinflußt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 793—804. Juli/Aug. 1948.) Clermont-Ferrand, Inst. de Chimie et de Technol. Industrielles.) 397.400

B. M. Kosyrew und Ss. G. Ssalichow, *Die paramagnetische Relaxation in Pentaphenylcyclopentadienyl*. Bei genügend hohen Frequenzen eines oscillierenden Feldes ist die Suszeptibilität eines paramagnet. Stoffes eine komplexe Größe $\chi = \chi' + i\chi''$ ($\chi' =$ dynam. Suszeptibilität, $\chi'' =$ Absorptionskoeff.). Vff. messen χ'' für Pentaphenylcyclopentadienyl bei den Frequenzen $\nu_1 = 4,5 \cdot 10^8$ u. $\nu_2 = 5,13 \cdot 10^7$ Hz ($\lambda = 66$ cm bzw. 5,85 m) bei gewöhnlicher Temperatur. Die erhaltenen Kurven der Abhängigkeit von der Feldstärke zeigen deutliche Maxima bei ca. 200 bzw. 40 Oe. Die Resonanzbedingung $\nu = \nu_0$ führt bei Annahme eines g-Faktors = 2 zu der Beziehung $\nu/H^* = g \mu_0/n = 2,8 \cdot 10^6$; experimentell ergibt sich $\nu/H^* = 2,73 \cdot 10^6$, was für den g-Faktor den Wert 1,95 ergibt. Die Annahme, daß Pentaphenylcyclopentadienyl keinen orbitalen Magnetismus aufweist, sich also im Σ -Zustand befindet, wird durch diesen Befund gestützt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1023—25. 21/11. 1947. Kasan, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.400

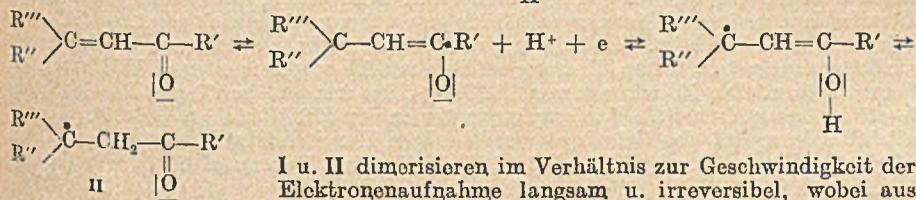
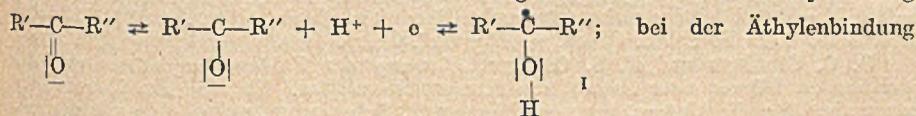
J.-Louis Eck, *Einfluß von Temperaturerhöhung auf die Leitfähigkeitsgrenze von Aceton*. Die relative Leitfähigkeit von Aceton wird um über 100% vergrößert, wenn die Temp. um 2° gesteigert wird. Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigt sich nach

Versuchsdauer Min.	Temp. °C	Stromstärke Amp
0	13	$5,6 \cdot 10^{-7}$
1	14	11,7
2	15	15,3
3	15,8	14,6
7	17	11,7

2 Min. bei 15° ein Maximum des Stromflusses, es liegt also keine Proportionalität zwischen Temp. u. Leitfähigkeit vor. Nach etwa 10 Min. wird wieder annähernd die ursprüngliche Leitfähigkeit erreicht. Die verzeichneten Meßwerte wurden an einem 20 cm langen, mit Fl. gefüllten Röhrchen aufgenommen, das in ganzer Ausdehnung erwärmt wurde. Der Effekt wird jedoch am stärksten, wenn die Erwärmung in unmittelbarer Nähe der Elektroden stattfindet. Über die Spannungsverhältnisse werden folgende Angaben gemacht: Kein Stromfluß bei geringer Spannung u. solcher, die 100 V/cm überschreitet. Am besten zeigt sich der Effekt bei etwa 25 V/cm für ein 3 cm langes Röhrchen. Für das 20 cm lange Röhrchen sind 15 V/cm anzulegen. Zur Erklärung der Erscheinung wird angenommen, daß der fl. Halbleiter bei angelegtem Feld mäßiger Stärke zur Bldg. ionenähnlicher Mol.-Konglomerate entgegengesetzter Ladung befähigt ist. Temp.-Erhöhung steigert deren Beweglichkeit. Durch bes. starke Orientierung bestimmter Ladungen in der Nähe der Elektroden ist die auffallende Stärke des Effektes bei Erwärmung in Elektrodennähe erklärt. Nach Erreichen einer maximalen Stromstärke verarmt die Umgebung der Elektroden an Körpern dieser Ladung. Bei Fortsetzung des Vers. gibt Vf. an, ein zweites, weniger scharfes Strommaximum gemessen zu haben, u. führt dies darauf zurück, daß auch eine durch Temp.-Erhöhung erfolgte Aufspaltung der Konglomerate zu Teilchen verschied. Ladungen stattgefunden hat, die teils von der benachbarten Elektrode sofort entladen, teils, wenn sie entgegengesetzten Vorzeichens waren, durch die Spannung abgetrennt, jetzt nach Durchlaufen des Röhrchens bei der anderen Elektrode angekommen sind. Diese wandern, weil bei Zerreißen in verschied. Größe entstanden, verschieden schnell, was ein mehr verwischtes Maximum bedingt. Aus dem zeitlichen

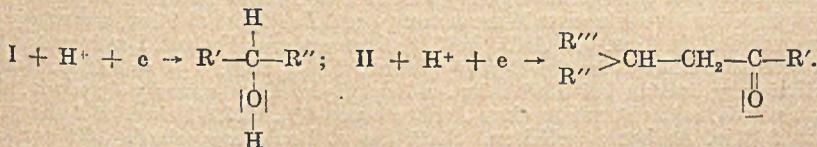
Unterschied zwischen beiden Maximalwerten wird die Ionenbeweglichkeit berechnet. (Zu der Arbeit vgl. CARVALLO, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 151. [1910.] 717, Anmerkung des Referenten.) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1704—06. 24/5. 1948.) 381.400

R. Pasternak, *Untersuchungen über den Mechanismus der polarographischen Reduktion von organischen Verbindungen*. Zur Aufklärung der polarograph. Red. vergleicht Vf. die Polarogramme verschied. gesätt. u. ungesätt. Carbonylverb. mit den Ergebnissen der elektrochem. Red. nach einer Modifikation der Meth. von LINGANE (vgl. J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1916). Im pH-Bereich von 8,6—11,3 zeigen alle untersuchten gesätt. aromat. Carbonylverb. eine polarograph. Stufe von ungefähr gleicher Höhe. Dibenzoylmethan besitzt außerdem bei pH 7,2 eine negative Stufe von bei steigendem pH zunehmender Höhe, was auf die zweite im Mol. vorhandene Carbonylgruppe zurückgeführt wird. Bei pH 1,3 zeigen alle diese Verb., außer Benzil u. Benzoin, eine Stufe von halber Höhe, wobei angenommen wird, daß eine zweite negative Stufe von gleicher Höhe durch die Stufe des Wasserstoffs überdeckt wird. Die Aufteilung der Stufe in saurer Lsg., die ein allg. Merkmal für aromat. Carbonylverb. ist, beruht auf einer Red. in zwei Schritten, wobei jeweils nur ein Elektron pro Mol. aufgenommen wird. Die Stufe in alkal. Lsg. entspricht einem Verbrauch von zwei Elektronen. — Aus der Stufenform u. der pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials wird geschlossen, daß bei den Ketonen ein reversibler, einelektron. Schritt das Potential bestimmt. — Auch bei den ungesätt. Verb. kann aus der Stufenhöhe auf den Elektronenverbrauch geschlossen werden. In den α,β -ungesätt. Ketonen wird die Äthylenbindung vor der Carbonylbindung reduziert. Die elektrochem. Red. der Carbonylgruppe u. der Äthylenbindung geht bei manchen Verb. in zwei einelektron. Schritten vor sich. Bei der Red. beider Bindungsarten wird die intermediäre Bldg. negativ geladener Radikale angenommen. — Zur Deutung dieser Vorgänge stellt Vf. ein Reaktionsschema auf. Das erste Elektron wird reversibel u. schnell aufgenommen: Bei der Carbonylbindung

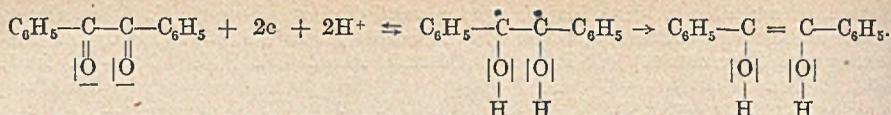


I u. II dimerisieren im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Elektronenaufnahme langsam u. irreversibel, wobei aus der Carbonylverb. das Pinakon, aus dem ungesätt. Keton

unter Kopplung am β -C das dimere gesätt. Prod. entsteht. Bei genügend hoher Spannung nimmt das Radikal, bevor es dimerisieren kann, langsam u. irreversibel ein zweites Elektron auf:



Die Lage dieser zweiten Stufe ist vom pH mehr oder weniger unabhängig. — Bei der polarograph. Red. bleibt wegen der kleinen Konz. der reduzierbaren Substanz auch die des Radikals gering, weshalb eine Dimerisation prakt. nicht eintritt u. das Radikal ein zweites Elektron aufnimmt. Darum muß die Stufe in alkal. Lsg. etwa die doppelte Höhe besitzen wie in saurer. An der großen Elektrode im Vergleichsvers. sind dagegen wegen Verwendung konz. Lsgg. u. des starken Rührens die Stromdichte u. die Konz. des Radikals etwa 100 mal höher. Daher findet eine merkliche Dimerisation statt. Beim Benzil wird angenommen, daß bei jedem pH durch Aufnahme von je einem Elektron an jeder Carbonylbindung die Stufe zustande kommt. Das durch Vereinigung der beiden einsamen Elektronen u. durch Protonenaufnahme entstehende Dienol lagert sich nur langsam in Benzoin um:



Darum tritt in saurer Lsg. keine Aufspaltung der Stufe ein u. in alkal. Lsg. erscheint keine zweite Stufe für die zweite Carbonylgruppe in der gleichen Lage wie beim Benzoin. Beim trans-Dibenzoyläthylen scheinen beide Elektronen in einem Schritt gleichzeitig aufgenommen zu werden. —

Versuche nach der Meth. von LINGANE: Aus *Benzil*: p_H 1,3, Kathodenpotential $E = 2,15$, Benzoin (III); p_H 8,6, $E = 2,10$, III. Aus III: p_H 8,6, $E = 2,0$, Hydrobenzoin, F. 134°; p_H 1,3, $E = 4,5$, 1.2.3.4-Tetraphenyl-n-butandiol-(2.3), $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 209—211°, in H_2SO_4 mit grüner Farbe löslich. Aus *Benzophenon*: p_H 1,3, $E = 1,15$, Benzpinakon, F. 192°; p_H 4,9, $E = 1,75$, voriges u. Benzylhydrat; p_H 8,6, $E = 1,90$, voriges neben wenig Benzpinakon. Aus *Benzaldehyd*: p_H 1,3, $E = 1,2$, Hydrobenzoin, F. 134°; p_H 8,6, $E = 1,5$, voriges u. Benzylalkohol. Aus *Dibenzoylmethan*: p_H 4,9, $E = 1,05$, Verb. mit F. 200°, in allen Lösungsmitteln schwer lösl., gelbe Nadeln aus Benzol. Aus *Dibenzoyläthylen*: p_H 4,9, $E = 2,05$ (cis), 2,0 (trans), Dibenzoyläthan, F. 143°. Aus *Benzalacetone*: p_H 1,3, $E = 1,15$, 4.5-Diphenyl-n-octandion-(2.7), $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (IV), F. 166°, dessen Phenylhydrazon, F. 190—195°; p_H 8,6, $E = 1,55$, IV u. Benzylacetone. Dessen Semicarbazone, F. 143°. Aus *Dibenzalacetone*: p_H 1,3, $E = 1,8$, $\Delta_{1,2;9,10}$ -1.5.6.10-Tetraphenyl-n-decadienon-(3.8), $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (V), F. 205°, in H_2SO_4 mit roter Farbe lösl.; p_H 4,9, $E = 2,3$, V u. Dibenzylacetone. Dessen Oxim, F. 92—96°. Aus *Benzalacetophenon*: p_H 1,3, $E = 1,05$, 1.3.4.6-Tetraphenyl-n-hexandion-(1.6), $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (VI), sehr schwer lösl. Verb., Nadeln aus Bzl., F. 269°; p_H 8,6, $E = 1,7$, VI u. Benzylacetophenon, F. 72°. Dessen Oxim, F. 87°. Aus *Mesityloxyd*: p_H 1,3, $E = 1,1$, u. a. 4.4.5.5-Tetramethyl-n-octandion-(2.7), $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$, riecht campherähnlich. Dessen Monoxim, F. 156°; p_H 8,6, $E = 0,9$, flüchtige nicht untersuchte Produkte. (Helv. chim. Acta 31. 753—76. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. u. Physikal.-Chem. Inst.) 207.400

D. C. Ginnings und N. S. Osborne, *Messung der Verdampfungswärme und der spezifischen Wärme einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen*. Es wird ein Calorimeter konstruiert für die Unters. geringer Mengen fl. Substanzen, wobei eine gut wärmeleitende Vorr. geringer Wärmekapazität für guten therm. Ausgleich sorgt, so daß eine Rührvorr. entbehrlich ist. Evakuierung u. Strahlungsschutz dienen zur Verringerung von Wärmeverlusten. Temp.-Messung erfolgte mit Thermoelementen u. Widerstandsthermometern. Die Molwärmern von 12 KW-stoffen wurden im Temp.-Bereich von 5—45° bestimmt, ferner die Verdampfungswärmen von 59 KW-stoffen bei 25°. Verss. mit W. zeigen, daß das Calorimeter mit einigen Hundertstel Prozent Genauigkeit arbeitet. (Physic. Rev. [2] 72. 182. 15/7. 1947. Nat. Bureau of Standards.)

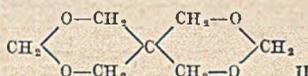
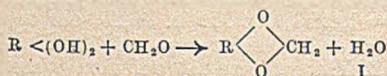
205.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Ralph C. Huston und Reinhold J. Krantz, *Spaltung von 2.3.4-Trimethyl-2-pentanol bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Während die Kondensation von 2.3.4-Trimethyl-2-pentanol mit Phenol in der Hauptsache zum p-Octylphenol nebst geringeren Mengen von p-tert.-Butylphenol führt, nimmt die Umsetzung mit Bzl. in Ggw. von AlCl_3 (bei 34°) einen anderen Verlauf. Das in erster Linie zu erwartende 2.3.4-Trimethyl-2-phenylpentan, $Kp_{738} 235^\circ$, $n_D^{20} = 1,4958$, das zur Identifizierung in das bei 139° schm. α -Naphthylurethan seines p-Oxyderiv. übergeführt wurde, entsteht nur in einer Ausbeute von 6%. 2.3.4-Trimethyl-2-chlorpentan wird in 23%ig. Ausbeute erhalten. Statt des n. Reaktionsverlaufs tritt vor allem Spaltung ein. Unter den Spaltstücken wurden folgende festgestellt: 7% 2-Methylpropan, $Kp_{738} -11^\circ$ bis -10° , $n_D^{25} = 1,3515$. — 28% 2-Methyl-2-phenylpropan, $Kp_{738} 168,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,4918$; p-Acetaminoderiv., F. 168°. — 3% 2-Methyl-2-phenylbutan, $Kp_{738} 189^\circ$, $n_D^{20} = 1,4928$; p-Acetaminoderiv., F. 138—139°. — 2.3.4-Trimethyl-2-penten, $Kp_{738} 114$ — 115° , $n_D^{20} = 1,4230$. — 2.3.4-Trimethyl-1-penten, $Kp_{738} 107$ — 108° , $n_D^{20} = 1,4145$. — 2.4.4-Trimethyl-1-penten, $Kp_{738} 101$ — 102° , $n_D^{20} = 1,4099$. — 2% Olefin $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, $Kp_{738} 177$ — 180° , $n_D^{20} = 1,4490$. — 5,5% Olefin $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, $Kp_{738} 189$ — 197° , $n_D^{20} = 1,4620$. — Die Vff. erörtern verschied. theoret. Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs. (J. org. Chemistry 13. 63—69. Jan. 1948. East Lansing, Mich., Michigan State Coll.) 132.455

J. Lichtenberger und L. Martin, *Untersuchung über die Chlormethyläther der Polyole*. Während die mit Trioxymethylen + HCl an einfachen Alkoholen durchgeführte Chlor-

methylierung lange bekannt ist, war bis jetzt das Verh. mehrwertiger Alkohole noch nicht näher untersucht. Auch bei diesen Verbb. erfolgt Chlormethylierung, jedoch verläuft daneben als Konkurrenzrk. die Bldg. cycl. Acetale nach Gleichung I. Die Leichtigkeit der Acetalbildg. richtet sich nach der Gliederzahl des entstehenden Ringes u. nach den den Hydroxylbenachbarten Gruppen. Das Glycerin mit seinen 3 OH-Gruppen vermag neben der n. Chlormethylierung ein Acetal mit 5-Ring zu bilden. Auch der Pentaerythrit verhält sich entsprechend. Als Reaktionsprodd. findet man hier neben dem Tetrachlormethyläther die einseitig u. die doppelseitig acetalisierte Verbindung. Die Chlormethyläther sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich u. zerfallen dabei in die Ausgangsprodukte. Beim tetrachlormethylierten Pentaerythrit findet sich als Endprod. der Hydrolyse das bemerkenswert stabile *Diacetal II*. Das an den Chlormethyläthern sitzende Halogenatom ist sehr beweglich u. ermöglicht verschieden. Reaktionen. 1. Mit Alkoholen, Alkoholaten oder mit Alkohol in Pyridin entstehen Alkoxyethyläther der Form $R(O-CH_2-O-R')$ _n (R = Radikal des Polyols; R' = C₂H₅). Nur die Chlormethyläther des Pentaerythrits machen eine Ausnahme, indem auch hier das Acetal II auftritt. 2. Mit Phenolen. Um die Bldg. von hochmol. Kondensationsprodd. aus den Phenolen u. Formaldehyd zu vermeiden, dürfen die Rkk. nur in alkal. Medium durchgeführt werden. Man erhält Phenoxyethyläther $R(O-CH_2-O-Ar)$ _n u. daneben bei Verwendung von A. als Lösungsm. gemischte Äther der Form $Ar-O-CH_2-O-R-O-CH_2-O-C_2H_5$. 3. Die Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf die Chlormethyläther führt zu substituierten Äthern $R(O-CH_2-R')$ _n. Da diese Äther im Gegensatz zu den Acetalen durch Säure nicht aufgespalten werden, ist hier eine Möglichkeit zur Feststellung der Lage der Acetalringe gegeben. 4. Quaternäre Pyridiniumsalze entstehen aus den Chlormethyläthern mit Pyridin. Da sie quellungsmindernd auf die Cellulose einwirken, haben sie industrielles Interesse (vgl. LICHTENBERGER u. MARTIN, Bull. Soc. Chim. France, Mém. [5] 13, [1946.] 18 u. Chem. Abstr. 40. [1946.] 458). — Zum Abschluß der Verss. wurden noch einige Abwandlungen der Meth. erprobt, wie die Chlormethylierung von Thiodiglykol u. Triäthanolamin, die nicht gelang. Die Verwendung von Acetaldehyd an Stelle von Formaldehyd führte dagegen zu den Chloräthyläthern. Sie sind noch empfindlicher als die Chlormethyläther u. nicht unzersetzbar.

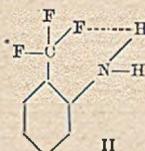
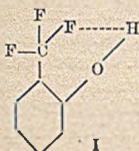


Versuche: *Athan-1.2-dioldichlormethyläther*, C₄H₈O₂Cl₂, durch Chlormethylierung von 1 Mol Glykol mit 2 Mol Trioxymethylen unter guter Kühlung u. Einleiten von HCl-Gas, Kp.₂₂ 99—100°; D.₄¹⁴ = 1,2880; n_D¹⁵ = 1,4659; Mol.-Refr. 34,19; *Doppelsalz* von AuCl₃ mit quaternärem Pyridiniumsalz, C₄H₈O₂Cl₂ · 2 Py · 2 AuCl₃, F. ca. 110° Zers. — In analoger Weise *Butan-2.3-dioldichlormethyläther*, C₆H₁₂O₂Cl₂, Kp.₁₄ 97°; D.₄¹² = 1,1911; n_D¹² = 1,4610; Mol.-Refr. 43,08; *Doppelsalz*, F. ca. 120° Zers. — *2.2-Dimethylpropan-1.3-dioldichlormethyläther*, C₇H₁₄O₂Cl₂, Kp.₁₃ 99°; D.₄^{14,2} = 1,1527; n_D^{14,2} = 1,4598; Mol.-Refr. 47,74; *Doppelsalz*, F. ca. 140° Zers. — *Butan-1.3-dioldichlormethyläther*, C₆H₁₂O₂Cl₂, Kp.₁₃ 107—110°; D.₄¹⁴ = 1,2015; n_D¹⁴ = 1,4050; Mol.-Refr. 42,66; *Doppelsalz*, F. ca. 100° Zers. — *Butan-1.4-dioldichlormethyläther*, C₆H₁₂O₂Cl₂, Kp.₁₈ 145°; D.₄^{12,5} = 1,2593; n_D^{12,5} = 1,4718; Mol.-Refr. 45,14; *Doppelsalz*, F. ca. 140° Zers. — *Hexan-1.6-dioldichlormethyläther*, C₈H₁₆O₂Cl₂, Kp.₁₃ 143°; D.₄¹⁴ = 1,2590; n_D¹⁴ = 1,4670; Mol.-Refr. 52,15; *Doppelsalz*, F. ca. 100° Zers. — Bei der Chlormethylierung des Butan-1.3-diols als Nebenprod. cycl. Acetal. Desgleichen Acetalbildg. beim Butan-2.3-diol u. beim 2.2-Dimethylpropan-1.3-diol. — *Glycerintrichlormethyläther*, C₆H₁₁O₃Cl₃, durch Chlormethylierung des Glycerins, Kp.₁₉ 155°; D.₄^{17,5} = 1,3575; n_D^{17,5} = 1,4815; Mol.-Refr. 49,5; *Doppelsalz*, C₆H₁₁O₃Cl₃ · 3 Py · 3 AuCl₃, F. ca. 100° Zers.; daneben *Chlormethyläther des cycl. 1.2-Acetals des Glycerins*, C₆H₉O₃Cl, Kp.₂₀ 95—97°; D.₄²³ = 1,2746; n_D²³ = 1,4580; Mol.-Refr. 32,64. Bei vorsichtiger Verseifung daraus 1.2-Methylenglycerin, Kp.₂₀ 90—93°; D.₄²⁰ = 1,203; n_D²⁰ = 1,4425. — Durch Chlormethylierung des Pentaerythrits wird das in Bzl. leicht lösl. *Diacetal II* erhalten, F. 50—51° (aus W.). — *Dichlormethyläther des Pentaerythrits*, C₇H₁₃O₄Cl₂, Kp.₁₆ 170—175°; D.₄¹⁹ = 1,320; n_D¹⁶ = 1,4826; Mol.-Refr. 53,23; u. *Tetrachlormethyläther des Pentaerythrits*, C₉H₁₆O₄Cl₄, Kp.₁₅ 210—213°; F. 90—93°. Geht an der Luft in das Diacetal über. — Einw. von Alkoholen auf die Chlormethyläther. Durch Einw. von A. + Na in der Kälte, zuletzt auf dem Wasserbad erwärmt u. in Ae. aufgenommen: *Diäthoxyethyläther des Glykols*, Kp.₁₃ 85°; D.₄²⁵ = 0,9560; n_D²⁵ = 1,4008; Mol.-Refr. 45,71. — *Butan-2.3-dioldiäthoxyethyläther*, Kp.₁₆ 97°; D.₄²⁵ = 0,9346; n_D²⁵ = 1,4063; Mol.-Refr. 54,95. — *2.2-Dimethylpropan-1.3-dioldiäthoxyethyläther*, Kp.₂₅ 115°; D.₄¹⁶ = 0,9290; n_D¹⁶ = 1,4178;

Mol.-Ref. 59,66. — *Butan-1.4-dioldiäthoxymethyläther*, Kp.₁₅ 130°; D.₄²⁵ = 0,9890; n_D²⁵ = 1,4143; Mol.-Ref. 56,59. — *Glycerintriäthoxymethyläther*, Kp.₁₆ 150°; D.₄¹⁵ = 1,004; n_D¹⁶ = 1,4220; Mol.-Ref. 67,34. — Aus dem Tetrachlormethyläther des Pentaerythrits entsteht auch hier wieder das Diacetal II. — Einw. von Phenolen auf die Chlormethyläther durch Zusatz von Phenol in Na-Alkoholat bei 10° u. Umsetzung mit den Chlormethyläthern: *Äthan-1.2-dioldiphenoxymethyläther*, Kp.₁₅ 213 bis 217°; F. 29—30° (aus A.); daneben der *gemischte Äther* mit einer Äthoxymethylgruppe, Kp.₁₅ 163—165°; D.₄²⁵ = 1,077; n_D²⁵ = 1,4925; Mol.-Ref. 60,94. — *Butan-2.3-dioldiphenoxymethyläther*, Kp.₁₅ 220—222°; D.₄²⁵ = 1,094; n_D²⁵ = 1,5230; Mol.-Ref. 84,35; *gemischter Äther*, Kp.₁₅ 164—168°; D.₄²⁵ = 1,023; n_D²⁵ = 1,4739; Mol.-Ref. 69,76. — *Butan-1.4-dioldiphenoxymethyläther*, Kp.₁₅ 251°; D.₄²⁵ = 1,131; n_D²⁵ = 1,5252; Mol.-Ref. 86,22; *gemischter Äther*, Kp.₁₅ 191—195°; D.₄²⁵ = 1,071; n_D²⁵ = 1,4800; Mol.-Ref. 71,59. — *Triäther des Glycerins* (Trennung nicht möglich), Kp.₇ 283—287°; D.₄²⁵ = 1,165; n_D²⁵ = 1,5475; Mol.-Ref. 111,73. — *Tetraäther des Pentaerythrits*, F. 74,5°. — *Glykoldi-[p-nitro]-phenoxymethyläther*, F. 131°. — Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf die Chlormethyläther: *Äthan-1.2-dioldi-n-propyläther*, Kp.₆₀ 163—165°; D.₄²⁵ = 0,8364; n_D²⁵ = 1,3978; Mol.-Ref. 42,33. — *Butan-2.3-dioldi-n-propyläther*, Kp.₁₆ 74—76°; D.₄²⁵ = 0,875; n_D²⁵ = 1,4012; Mol.-Ref. 51,66. — *Butan-1.4-dioldi-n-propyläther*, Kp.₁₆ 112—113°; D.₄²⁵ = 0,889; n_D²⁵ = 1,4025; Mol.-Ref. 53,23. — *Glycerintriäthyläther*, Kp.₁₅ 78—80°; D.₄²⁵ = 0,889; n_D²⁵ = 1,4030; Mol.-Ref. 48,69. — *Glycerintri-n-propyläther*, Kp.₁₆ 113—114°; D.₄²⁵ = 0,872; n_D²⁵ = 1,4109; Mol.-Ref. 62,03. — *Glycerintri-n-butyläther*, Kp.₁₆ 150—151°; D.₄²⁵ = 0,864; n_D²⁵ = 1,4190; Mol.-Ref. 76,02. — *Glycerintri-n-amyläther*, Kp.₁₆ 180—182°; D.₄²⁵ = 0,863; n_D²⁵ = 1,4257; Mol.-Ref. 89,63. — *Pentaerythrittetraäthyläther*, Kp.₆₀ 230—231°; D.₄²⁵ = 0,9004; n_D²⁵ = 1,4122; Mol.-Ref. 68,55. — *Pentaerythrittetra-n-propyläther*, Kp.₁₆ 157—158°; D.₄²⁵ = 0,884; n_D²⁵ = 1,4190; Mol.-Ref. 86,85. — *Pentaerythrittetra-n-butyläther*, Kp.₁₆ 184—186°; D.₄²⁵ = 0,880; n_D²⁵ = 1,4262; Mol.-Ref. 104,84. — *Pentaerythrittetra-n-amyläther*, Kp.₁₆ 226—227°; D.₄²⁵ = 0,874; n_D²⁵ = 1,4315; Mol.-Ref. 123,3. — Feststellung des Acetalrings bei dem nur einfach chlormethylierten Glycerin durch Umsetzung mit C₂H₅MgBr bei nachfolgender Hydrolyse mit verd. H₂SO₄. Dabei über den *n-Propyläther des Methylenglycerins*, C₇H₁₄O₃, Kp.₁₆ 67—70°; D.₄²⁵ = 1,007; n_D²⁵ = 1,4213; Mol.-Ref. 36,25, der *Glycerin-1-n-propyläther*, Sirup, Kp.₂₅ 129—130°; D.₄²⁵ = 1,0244; n_D²⁵ = 1,4373; Mol.-Ref. 34,34; *Bisphenylurethan*, aus dem vorigen mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad, den Diphenylharnstoff mit Bzl. abgetrennt u. mit PAe. gefällt, aus Bzl. + PAe. feine wollige Nadeln, F. 114°. — *Diäthyläther des Methylenpentaerythrits*, C₁₀H₂₀O₄, aus dem Formaldichlormethyläther mit CH₃MgBr, Kp.₇₄ 225°; Kp.₁₆ 102°; D.₄²⁵ = 1,006; n_D²⁵ = 1,4298; Mol.-Ref. 52,40. — Die Chloräthylierung des Glykols durch Einw. von Paraldehyd + HCl-Gas führt zu *Glykoldichloräthyläther*, C₆H₁₂O₂Cl₂, nicht unzers. destillierbar. Mit C₂H₅MgBr daraus *Glykoldi-sek.-butyläther*, Kp.₁₅ 67—68°; D.₄²⁵ = 0,8408; n_D²⁵ = 1,4093; Mol.-Ref. 52,20. — Auf analoge Weise Dichloräthyläther des Butan-1.4-diols u. daraus der *Di-sek.-butyläther*, C₁₂H₂₆O₂, Kp.₁₅ 109 bis 111°; D.₄¹⁵ = 0,884; n_D¹⁵ = 1,4181; Mol.-Ref. 62,12. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 468—76. Mai/Juni 1947. Sect. Spéciale de l'École de Chimie Industrielle de Lyon.) 255.500

Reuben G. Jones, *Ortho- und para-substituierte Benzotrifluoride*. Nitrierung u. Halogenierung von Benzotrifluorid führen zu m-substituierten Verbindungen. Um zu o- u. p-substituierten Verb. zu gelangen, wurden *o-Aminobenzotrifluorid* nach ROUCHE (C. 1927. II. 1817) u. *p-Aminobenzotrifluorid* aus p-Nitrobenzotribromid über p-Nitrobenzotrifluorid dargestellt u. in bekannter Weise über die Diazoniumverb. in die entsprechenden *Phenole, Fluoride, Chloride, Bromide u. Jodide* übergeführt. Die Nitrierung des m-Jodbenzotrifluorids führte zu einem Gemisch, aus dem das feste *2-Nitro-5-jodbenzotrifluorid* (57,5% Ausbeute) leicht abgetrennt werden konnte. Entsprechende Nitrierung der m-Bromverb. führte in guter Ausbeute zu dem Gemisch aus 2- u. 4-Nitro-5-brombenzotrifluorid, die sich nicht trennen ließen. Die Kpp. der *o-Halogenbenzotrifluoride* liegen im Durchschnitt 10—20° höher als die der entsprechenden m- u. p-Isomeren u. ähneln in dieser Eig. den o-halogenierten Nitrobenzolen. *o-Trifluormethylphenol* u. *o-Trifluormethylanilin* haben einen um 30° niedrigeren Kp. als die m-Verbindungen. Diese ungewöhnlich niedrigen Kpp. sind am besten durch intramol. Bindung des H-Atoms der Hydroxyl- bzw. Aminogruppe an die Trifluormethylgruppe (I u. II) zu erklären. Brom- u. Jodbenzotrifluoride reagieren (im Gegensatz zur o-Chlorverb.) n. mit Mg in trockenem Äther. Umsetzung der GRIGNARD-Verbb. mit Kohlendioxyd führt zur o- u. p-Trifluormethylbenzoesäure. p- u. o-Trifluormethylphenol sind in Ggw. von Basen außerordentlich labil. Mit konz. NaOH entstehen unter

heftigen Rkk. die entsprechenden Oxybenzoesäuren. In kalter verd. NaOH verlieren die Trifluormethylphenole 1 Mol. HF unter Bldg. einer hochpolymeren Substanz (III), die nun gegen kochende konz. NaOH beständig ist. Spuren von HF scheinen diese Polymerisation des p-Trifluormethylphenols zu katalysieren. *m*-Trifluormethylphenol ist gegen heiße NaOH-Lsg. völlig beständig. Wird p-Aminobenzotrifluorid auf 200° erhitzt, so findet auch hier Polymerisation unter HF-Entw. statt. *o*-Aminobenzotrifluorid dagegen kann unter n. Druck ohne Zers. dest. werden. *o*- u. *p*-Trifluormethylphenol geben mit 2 Mol Brom leicht die kryst. 2,4- bzw. 2,6-dibromierten *o*- bzw. *p*-Trifluormethylphenole, die mit heißer NaOH die bekannten Dibromoxybenzoesäuren ergeben.

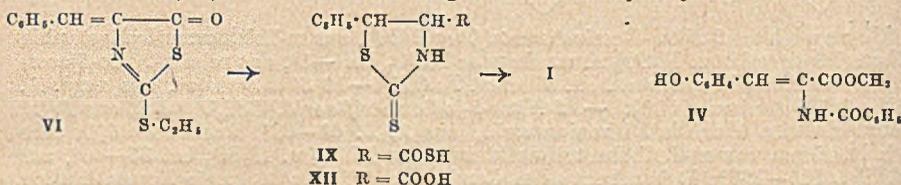


III

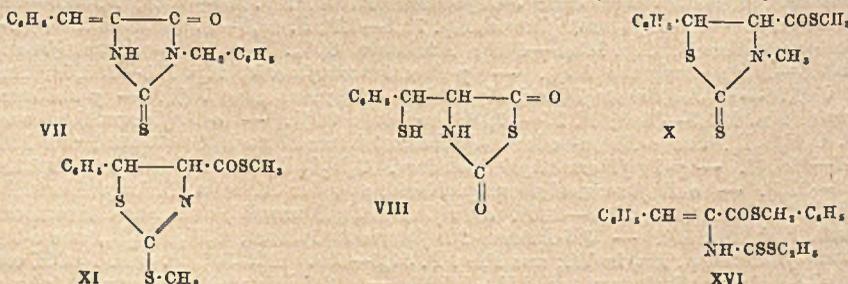
Versuche: 2-Nitro-5-aminobenzotrifluorid (IV), aus *m*-Trifluormethylacetanilid in überschüssiger konz. H₂SO₄ u. rauchender HNO₃ bei -5°, das rohe 2-Nitro-5-acetaminobenzotrifluorid mit verd. sd. alkohol. NaOH 6—10 Stdn. erhitzt, aus verd. A. F. 126—127°; Ausbeute 69%. — 2-Nitro-5-jodbenzotrifluorid, C₇H₃O₂NJF₃, aus IV in bekannter Weise über die Diazoniumverb., aus A. F. 61—62°; Ausbeute 95%; oder durch Nitrieren von *m*-Jodbenzotrifluorid in konz. HNO₃ u. H₂SO₄ bei 35—40°, aus Chlf. Kp.₇ 117—127°; Rohausbeute des Gemisches 93%; fraktionierte Krystallisation aus PAe. bei -20°, aus PAe. u. A. F. 60—61°; Ausbeute 57,2%. In gleicher Weise wird *m*-Brombenzotrifluorid nitriert, was ein Gemisch aus 2- u. 4-Nitro-5-brombenzotrifluorid, C₇H₃O₂NBrF₃, ergibt, Kp.₃ 78—84°; Ausbeute 94%. — *o*-Nitrobenzotrifluorid (V), aus IV, in absol. A. u. konz. H₂SO₄ bei 0—5° mit Äthylnitrit diazotiert, die Diazoniumlsg. bei 15—40° in Ggw. von Cu-Bronze zers., Kp.₂₀ 106—108°, F. 31 bis 31,5°; Ausbeute 83,5%. — *o*-Aminobenzotrifluorid, durch katalyt. Hydrierung von V in Ggw. von Platinoxyd, Kp.₂₁ 72—74°, n_D²⁵ = 1,4785, D.₄²⁵ = 1,290; Ausbeute 96%; Acetylverb., F. 94,5—95°; Benzoylverb., C₁₄H₁₀ONF₃, F. 140—141°. — *p*-Nitrobenzotribromid (VI), aus *p*-Nitrotoluol bei 195—200° durch Bromierung, wobei ein Gemisch von *p*-Nitrobenzal- u. *p*-Nitrobenzylbromid entsteht, das durch Na-Hypobromit-Lsg. in *p*-Nitrobenzotribromid umgewandelt wird, aus Methanol F. 86—87°; Ausbeute 58%. — *p*-Nitrobenzotrifluorid (VII), durch Erhitzen aus VI u. SbF₃, Kp.₁₀ 81 bis 82°, F. 40—40,5°; Ausbeute 90%; im Vakuum bei 10 mm erhitzt entsteht zum größten Teil α -Brom- α -difluor-*p*-nitrotoluol, Kp.₁₀ 112—113°. — *p*-Aminobenzotrifluorid, C₇H₆NF₃, durch Red. von VII in A. + HCl mit SnCl₂ bei 60°, Kp.₁₂ 83°, F. 8,0°, n_D²⁵ = 1,4815, D.₄²⁷ = 1,283; Ausbeute 90%; Acetylverb., C₉H₅ONF₃, aus dem Amin mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, F. 150—151°. — *o*-Fluorbenzotrifluorid, aus dem Amin nach der SCHIEMANN-Meth., Kp. 114,5°; Ausbeute 83%. — *o*-Trifluormethylbenzoldiazoniumfluorborat, F. 146—147°, als Zwischenprodukt. Durch gleiche Diazotierung wurden dargestellt: *o*-Oxybenzotrifluorid, Kp. 147—148°; F. 45,5—46°; Ausbeute 68%. — *p*-Oxybenzotrifluorid, Kp. 71,5—72°; F. 46,5—47°; Ausbeute 80%. — *o*-Chlorbenzotrifluorid, Kp. 148,5—149°; Ausbeute 80%. — *o*-Brombenzotrifluorid, Kp. 167,5—168°; Ausbeute 88%. — *p*-Brombenzotrifluorid, Kp. 160—160,5°; Ausbeute 85%. — *o*-Jodbenzotrifluorid, Kp. 197,5—198°; Ausbeute 78%. — *p*-Jodbenzotrifluorid, Kp. 185,5—186°; F. 17—17,5°; Ausbeute 90%. — *o*-Trifluormethylbenzoesäure, C₈H₅O₂F₃, aus *o*-Brom- oder *o*-Jodbenzotrifluorid nach GRIGNARD, aus PAe. F. 107—107,5°. — *p*-Trifluormethylbenzoesäure, C₈H₅O₂F₃, nach Vakuumsublimation F. 212—213°. — *o*-Trifluormethylbenzoylchlorid, aus der Säure u. Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temp., Kp. 199—200°. — *o*-Trifluormethylbenzamid, aus dem Säurechlorid mit wss. NH₃, F. 159°. — 3,5-Dibrom-2-trifluormethylphenol, C₇H₃OBr₂F₃, aus *o*-Trifluormethylphenol u. Br₂ in W., aus PAe. F. 57,5—58°. Mit 36% ig. wss. NaOH entsteht 3,5-Dibromsalicylsäure, F. 218—219°. — 2,6-Dibrom-4-trifluormethylphenol, C₇H₃OBr₂F₃, durch Bromierung von *p*-Trifluormethylphenol, F. 50—50,5°; mit heißer NaOH entsteht 3,5-Dibrom-4-oxybenzoesäure. *m*-Trifluormethylphenol läßt sich nicht bromieren. — Einw. von kalter NaOH auf *o*- u. *p*-Trifluormethylphenol gibt nach heftiger Rk. Salicylsäure, F. 154,5—155°; Ausbeute 54%; daneben ein in NaOH unlösl. Polymeres. — Wird rohes *p*-Trifluormethylphenol, das Spuren HF enthält, 3 Tage verschlossen aufbewahrt, so kann nach Extraktion mit PAe. das in PAe. unlösl. Bis-*p*-trifluormethylphenol, C₁₄H₉O₂F₅, isoliert werden, entstanden durch Austritt von 1 Mol. HF aus 2 Moll. *p*-Trifluormethylphenol. Aus 50% ig. A. F. 161—163°. Durch

Kochen mit verd. NaOH entsteht *p*-Oxybenzoesäure, F. 209–210°. — *p*-Trifluor-methylphenol gibt mit kalter verd. NaOH ein in Ae. lösl. Polymeres, [C₇H₄OF₃]_x, beständig gegen kochende NaOH. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2346–50. Okt. 1947. Indianapolis, Ind., Lilly Res. Inst.) 282.1260

A. H. Cook, G. Harris und Ian Heilbron, *Untersuchungen in der Azolreihe*. V. Mitt. Eine Synthese von *β*-Phenylcystein. (IV. vgl. C. 1949. I. 296.) Vff. halten *β*-Phenylcystein (I) für ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Synth. des Thiazolidinoxazolonsystems der *Penicilline* u. beschreiben Verss. zur Darst. von I. Die zur Synth. von Mercaptoaminosäuren sonst üblichen Methoden versagen hierbei. So konnte zwar aus 2-Phenyl-4-benzylidenoxazolol mit Benzylthiol u. nachfolgender Hydrolyse das *β*-Phenyl-*S*-benzylcystein (IIa) erhalten werden; die Red. dieser Verb. führte jedoch zum Benzylthiol zurück. Ebenso erfolglos war die Behandlung von Derivv. der *α*-Aminozimtsäure mit H₂S, CS₂ oder Thioessigsäure, auch die Red. von Thiazolderivv. führte nicht zum Ziel. I konnte schließlich auf 3 Wegen aus 2-Äthylthio-4-benzylidenoxazolol (VI) erhalten werden. Die beste Ausbeute ergab die Addition von H₂S an VI. Das so entstehende Thiothiazolidon (IX) kann verhältnismäßig leicht durch Hydrolyse in I überführt wer-



den, seine Red. verläuft dagegen nicht glatt. Die Verb. IX kann auch aus 2-Carbäthoxythio-4-benzylidenoxazolol (s. vorige Mitt.) u. H₂S erhalten werden. — *N*-Benzoyl-*β*-phenyl-5-benzylcysteinmethylester, C₂₄H₂₃O₃NS (II), aus 2-Phenyl-4-benzylidenoxazolol mit Benzylthiol in Methanol bei Ggw. von NaOCH₃, Nadeln aus Dioxan + W. oder Chlf. + PAe., F. 164°. — *β*-Phenyl-*S*-benzylcystein (IIa), C₁₆H₁₇O₂NS, aus II mit Essigsäure u. wss. HBr, aus heißer Essigsäure F. 181–185°, sintert bei 175°. Red. dieser Verb. mit Na in fl. NH₃ ergab *β*-Phenylalanin. — 2-Phenyl-4-[*p*-acetoxybenzyliden]oxazolol, C₁₈H₁₃O₄N (III), aus *p*-Oxybenzaldehyd, Na-Acetat u. Hippursäure in Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus Essigsäure oder Chlf., F. 179°. Bei Rk. von III mit Benzylthiol wie bei II entstand nur der Ester C₁₇H₁₅O₄N (IV), aus Aceton + PAe., F. 184 bis 185°, neben Dibenzylsulfid. — *α*-Acetamidozimtsäuremethylester, C₁₂H₁₃O₃N, aus 4-Benzyliden-2-methyloxazolol u. H₂S in Methanol bei Ggw. von NaOCH₃ bei 0°, Speere aus Chlf. + PAe., F. 125°. — *α*-Amino-*β*-phenylacrylamid, C₉H₁₀ON₂, durch Schütteln von *α*-*β*-Dibrom-*β*-phenylpropionsäureester mit NH₃ (D. 0,880) während dreier Tage, 2 Isomere in Aceton + PAe. schwer lösl., F. 170–176°, leichter lösl., F. 122–124°. — 2-Amino-4-carbäthoxy-5-phenylthiazol, C₁₅H₁₂O₂N₂S (V), aus *β*-Brom-*β*-phenylbrenztraubensäureester u. Thiocarnstoff in heißem A., Platten aus A., F. 182°; Pikrat, C₁₈H₁₅O₆N₅S, aus Methanol F. 201°. Bei der Red. von V mit Na-Amalgam in A. entsteht ein Isomeres von V, aus wss. Methanol F. 202°; Pikrat, Nadeln aus A., F. 194°. —



2-Amino-4-carboxy-5-phenylthiazol, C₁₀H₈O₂N₂S, Nadeln aus A., F. 225–226° Zers. — 4-Carbäthoxy-2,5-diphenylthiazol, C₁₈H₁₅O₂NS, aus *β*-Brom-*β*-phenylbrenztraubensäureester u. Thiobenzamid in A., Nadeln, F. 110–111°; 4-Carboxy-2,5-diphenylthiazol, C₁₆H₁₁O₂NS, Nadeln aus wss. A., F. 140–141°. — *l*-Benzyl-4-benzyliden-2-thiohydantoin, C₁₇H₁₄ON₂S (VII), aus VI u. Benzylamin in Ae., Platten aus Chlf. + PAe., F. 226 bis 227°. — Thiazolidon, C₁₀H₇O₂NS₂ (VIII [?]), aus VI mit H₂S in Methanol bei Ggw. von NaOCH₃ bei 0°, Blättchen aus Toluol, F. 145–148° Zers.; aus den Mutter-

laugen konnte mit Benzylamin VII erhalten werden. VIII läßt sich nicht zu I hydrolysieren. — 4-Thiocarboxy-5-phenyl-2-thiothiazolidon, C₁₀H₉ONS₃ (IX), aus VI mit H₂S in Methanol bei Ggw. von N(C₂H₅)₃ bei 0°, nach Schmelzen bei 157—158° wieder fest, F. 180—190°; Triäthylaminsalz, C₁₆H₂₄ON₃S₃, Prismen aus Chlf. + PAe., F. 132 bis 133° Zers.; Dimethylderiv., C₁₂H₁₃ONS₃ (X), aus IX in Aceton mit äther. CH₂N₂, Speere aus Chlf. + PAe., F. 134—136°; Verb. C₁₂H₁₃ONS₃ (XI), aus dem öligen Rückstand von X mit Dimethylsulfat u. Dest. in Vakuum, aus wss. A. F. 74°. — 4-Carboxy-5-phenyl-2-thiothiazolidon, C₁₀H₉O₂NS₂ (XII), aus IX mit 2nHCl bei 90°, aus A. + PAe. F. 173—175°. — β-Phenylcysteinhydrochlorid, C₉H₁₂O₂NCIS (I), aus XII mit konz. HCl bei 100° im Einschlußrohr, Plättchen aus Isopropylalkohol + PAe., F. 202 bis 203° Zers.; FeCl₃-Rk. blau, Ninhydrink. purpurrot; 4-Carboxy-5-phenyl-2,2-dimethylthiazolidinhydrochlorid, C₁₂H₁₆O₂NCIS·CH₃OH (XIII), aus I u. Aceton in A., Prismen aus Chlf. + Methanol, F. 195° Zers.; 4-Carboxy-2,5-diphenylthiazolidinhydrochlorid, C₁₆H₁₆O₂NCIS (XIV), aus I mit Benzaldehyd u. wenig Methanol, Nadeln aus Methanol + Ae., F. 174—175° Zers. — 4-Carboxy-5-phenyl-2-thiazolidon, C₁₀H₉O₂NS·¹/₂H₂O (XV), aus VI mit InNaOH u. A. beim Kochen, Plättchen aus Chlf. + PAe., F. 157—158°. Mit konz. HCl entstand im Einschlußrohr aus XV I. — Thioester C₁₅H₁₉ONS₃ (XVI), aus VI mit Benzylthiol in Methanol bei Ggw. von NaOCH₃, Öl, im Hochvakuum Kp. 100—110° (Bad), mit Benzylamin entstand VII. — 2-Carbäthoxythio-4-benzylidenthiazol-5-on, C₁₃H₁₁O₃NS₂ (XVII), aus Dithiocarbocarbäthoxyglycin (vgl. vorige Mitt.) mit Benzaldehyd u. Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus wss. Aceton + Methanol, F. 121—123°. XVII bildet bei Behandlung mit H₂S bei Ggw. von N(C₂H₅)₃ IX. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1060—65. Juli. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) 218.1760

G. Bryant Bachman und R. W. Finholt, *Monomere und Polymere*. II. Mitt. α-Methylstyrole und die sterische Hinderung der ortho-Substituenten. (I. vgl. C. 1948. I. 548.) Im Gegensatz zu Styrol, das leicht mit Peroxyden als Katalysatoren reagiert, polymerisieren α-Methylstyrole (I) allein nicht u. bilden nur mit anderen Vinylverb. Hochpolymere; jedoch auch nur dann, wenn die ortho-Stellung nicht durch größere Substituenten besetzt ist. Anderenfalls unterbleibt Polymerisation infolge ster. Hinderung. So findet Mischpolymerisation von Butadien mit 2-Fluor-, 4-Chlor-, 4-Methoxy-, 4-Athoxy-, 3,4-Dichlor-, 3,5-Dibrom-, jedoch nicht mit 2-Chlor-, 2-Methoxy-, 2,4-Dichlor-substituiertem I statt. — 2-[2'-4'-Dichlorphenyl]-propen-(2), C₉H₈Cl₂, Kp.₁₅ 103—104°; D.₂₅²⁵ = 1,182; n_D²⁵ = 1,5460. — 2-[3'-4'-Dichlorphenyl]-propen-(2), C₉H₈Cl₂, Kp.₃ 94°; D.₂₅²⁵ = 1,224; n_D²⁵ = 1,5732. — 2-[2'-Chlorphenyl]-propen-(2), C₉H₈Cl, Kp.₁₄ 75°; D.₂₅²⁵ = 1,067; n_D²⁵ = 1,5329. — 2-[4'-Chlorphenyl]-propen-(2), C₉H₈Cl, Kp.₁₀ 86°; D.₂₅²⁵ = 1,073; n_D²⁵ = 1,5540. — 2-[2'-3'-Dimethoxyphenyl]-propen-(2), C₁₁H₁₀O₂, Kp.₃ 78°; D.₂₅²⁵ = 1,026; n_D³⁰ = 1,5237. — 2-[3'-5'-Dibromphenyl]-propen-(2), C₉H₈Br₂, Kp.₃ 98°; D.₂₅²⁵ = 1,750; n_D³⁰ = 1,6097. (J. Amer. chem. Soc. 70. 622—24. Febr. 1948. Lafayette, Ind., USA., Purdue Univ.) 102.1785

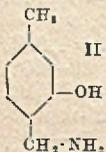
G. Bryant Bachman und Henry M. Hellman, *Monomere und Polymere*. III. Mitt. Eine neue Synthese für α-Methylstyrole. (II. vgl. vorst. Ref.) Kernsubstituierte Benzole werden unter Benutzung von Bortrifluorid als Katalysator mit 1-Chlor-2-oxypropan zu 1-Chlor-2-phenylpropanen (I) umgesetzt, die durch HCl-Abspaltung mittels Alkali in 2-Phenylpropene-(2) übergehen. (Eigg. von Gemischen stellungsisomerer I vgl. Original.) — 2-Phenylpropen-(2), C₉H₁₀, Kp.₃₀ 72°; D.₂₅²⁵ = 0,910; n_D²⁵ = 1,5350. — 2-[4'-Methylphenyl]-propen-(2), C₁₀H₁₂, Kp.₁₉ 76—78°; D.₂₅²⁵ = 0,898; n_D²⁵ = 1,5290. — 2-[3'-Chlorphenyl]-propen-(2), C₉H₈Cl, Kp.₁₀ 80—83°; D.₂₅²⁵ = 1,079; n_D²⁵ = 1,5529. — 2-[4'-Isopropylphenyl]-propen-(2), C₁₂H₁₆, Kp.₅ 76—77°; D.₂₅²⁵ = 0,889; n_D²⁵ = 1,5204. — 2-[2'-3'-Dimethylphenyl]-propen-(2), C₁₁H₁₄, Kp.₃ 54—55°; D.₂₅²⁵ = 0,895; n_D²⁵ = 1,5170. — 2-[3'-4'-Dimethylphenyl]-propen-(2), C₁₁H₁₄, Kp.₄ 72—73°; D.₂₅²⁵ = 0,908; n_D²⁵ = 1,5362. — 2-[3'-Chlor-2'-methylphenyl]-propen-(2), C₁₀H₁₁Cl, Kp.₄ 64—65°; D.₂₅²⁵ = 1,043; n_D²⁵ = 1,5520. — 2-[3'-Brom-2'-methylphenyl]-propen-(2), C₁₀H₁₁Br, Kp.₇ 89—90°; D.₂₅²⁵ = 1,295; n_D²⁵ = 1,5555. — 2'-[3'-Brom-4'-methylphenyl]-propen-(2), C₁₀H₁₁Br, Kp.₇ 102—103°; D.₂₅²⁵ = 1,311; n_D²⁵ = 1,6757. — Gemisch aus 2-[3'-Fluor-2'-methylphenyl]-propen-(2) u. 2-[3'-Fluor-4'-methylphenyl]-propen-(2), C₁₀H₁₁F, Kp.₁₀ 72—90°; D.₂₅²⁵ = 0,996; n_D²⁵ = 1,5128—1,5187. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1772—74. Mai 1948. Lafayette Ind., USA., Purdue Univ.) 102.1785

Max Mousseron und Georges Manon, *Reaktionen einiger Cyclohexenderivate*. Einwirkung von Säuren und N-Bromsuccinimid. I. Addition von Säuren: Während eine Anlagerung von HBr-Gas an Cyclohexenderiv. ohne Katalysator stattfindet, bleibt diese bei trockenem HCl-Gas bei ca. 5° erfolglos. In Ggw. von AlCl₃ entstehen auch in Bzl., CS₂ usw. Polymerisationsprodukte. Dagegen konnte in Ggw. von 5 bis

10% SnCl₂ eine Reihe von chlorierten Derivv. in nahezu theoret. Ausbeute isoliert werden. So entstanden aus 1-Methylcyclohexen-(1) *1-Methyl-1-chlorcyclohexan* (I); aus 1-Methylcyclohexen-(2) *1-Methyl-2-chlorcyclohexan*; aus 1-Methylcyclohexen-(3) eine Mischung von *1-Methyl-3-chlor-* u. *-4-chlorcyclohexan*; aus Methylencyclohexan mit u. ohne SnCl₂ nur I, aber keine Spur Chlormethylcyclohexan; aus 1-Chlorcyclohexen *1,2-Dichlorcyclohexan* (wahrscheinlich trans); aus 1-Propylcyclopenten *1-Propyl-1-chlorcyclopentan*; aus 1-Benzylcyclohexen das tert. Cl-Deriv.; aus 1-Phenylcyclohexen infolge der konjugierten Doppelbindungen Polymerisationsprodd.; aus 1,4-Dihydronaphthalin bei ca. 5° in Bzl. 60% *2-Chlortetrahydronaphthalin*; aus 1,2-Dihydronaphthalin unter denselben Bedingungen nur Polymerisationsprodd., dagegen mit HBr ohne Katalysator *Bromtetrahydronaphthalin*, Kp.₅ 120°, D.²⁵ = 1,45, neben wenig Polymerisationsprodukten. — II. Einwirkung von N-Bromsuccinimid ergab aus Tetrahydrochinolin ein wahrscheinlich 5-bromiertes Deriv.; aus 1-Chlor-3,4-dihydro-bzw. 2-Methyl-3,4-dihydronaphthalin instabile Monobromverb., die sich zu entsprechenden Naphthalinderivv. dehalogenierten; aus 1-Methyl-3,4-dihydronaphthalin ein im aromaten Kern bromiertes Deriv.; aus 2-Methyl-1.4.5.6.7.8.9.10-octahydronaphthalin ein stabiles Bromderiv., das mit CH₃MgJ wahrscheinlich eine *1,2-Dimethylverb.*, Kp.₂₅ 100°, D.²⁵ = 0,912, n_D²⁵ = 1,5004, lieferte; aus 1-Acetylcyclohexen bzw. 1-Äthoxycyclohexen-(2) Dibromderivv., die beim Erhitzen in Pyridin oder mit C₂H₅MgBr zu *Acetophenon* bzw. *Phenol* dehalogeniert wurden; aus 1-Diäthylaminocyclohexen-(2) nach Bromierung u. Dehalogenierung mit Soda wenig *Diäthylanilin*; aus Cyclohexen-(1)-on-(2) nach Behandlung mit N-Bromsuccinimid u. Dehalogenierung mit Soda hauptsächlich *Phenol*, neben wenig Bromcycloketon mit Br in α-Stellung zum Carbonyl, das nach FAWORSKY Cyclopenten-(2)-carbonsäure lieferte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227, 533—34, 18/8. 1948.)

374.1968

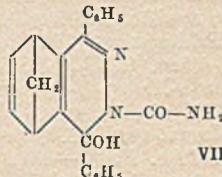
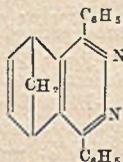
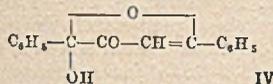
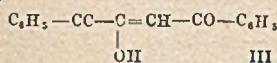
Max Mousseron, François Winternitz und Jean Jullien, *Über einige Cyan- und Aminocyclohexanole*. Es wurden einige neue Cyclohexanole hergestellt, die gleichzeitig extra- u. intranucleare Funktionen besitzen. — *2-Aminomethylcyclopentanol*, Kp.₁₅ 122°, D.²⁵₂₅ = 1,017, n_D²⁵ = 1,4887, das eine Cu-Komplexverb. bildet, wurde durch Hydrierung von 2-Cyancyclopentanol, Kp.₁₈ 141—142°, D.²⁵₂₅ = 1,061, n_D²⁵ = 1,4673, gewonnen, letzteres aus trans-2-Chlorcyclopentanol u. KCN. — Durch Hydrierung von 2-Cyancyclohexanol, Kp.₁₆ 145—146°, F. 46°; D.²⁵₂₅ = 1,047; n_D²⁵ = 1,4767, erhält man *2-Aminomethylcyclohexanol* (I), Kp.₁₇ 133°, F. 30—31°, D.²⁵₂₅ = 1,007, n_D²⁵ = 1,4910; *Chlorhydrat*, F. 149—150°. Das Ausgangsprod. erhält man durch Einw. von KCN auf trans-2-Chlorcyclohexanol (die cis-Form reagiert damit nicht). — I kann auch durch Hydrierung von 2-Cyancyclohexanon mit Al-Isopropylat erhalten werden, während die Hydrierung mit RANEY-Ni zu *2-Aminomethylcyclohexanon* führt. — Mit PCl₅ erhält man aus I *2-Methyl-1-chlorcyclohexan*, Kp.₂₅ 105—107°, D.²⁵₂₅ = 1,055, n_D²⁵ = 1,4940. Das saure *d-Tartrat* von *d,l-I*, F. 158—160°, [α]₅₇₉ = +15,9°, führt bei fraktionierter Krystallisation aus A. von 80° zum *d-Tartrat* von *d-I*, F. 174°, [α]₅₇₉ = +29,38°, u. weiterhin zum freien *d-I*, [α]₅₇₉ = +53,1°, [α]₅₄₆ = +60,7°. — 12 std. Einw. von NH₃ bei 120° auf 2-Methylol-1-chlor- (oder brom-)cyclohexan führt zum *2-Methylol-1-aminocyclohexan*, Kp.₁₃ 125—130°; *Chlorhydrat*, F. 148—150°. — *1-Methyl-2-aminomethylcyclohexanol*, Kp.₁₄ 123—135°; D.²⁵₂₅ = 0,992; n_D²⁵ = 1,4861, wird durch Hydrierung des Cyanhydrins von trans-1-Methyl-2-chlorcyclohexanol, Kp.₁₄ 136°, D.²⁵₂₅ = 1,033, n_D²⁵ = 1,4757, erhalten, u. dieses durch Einw. von KCN auf trans-1-Methyl-2-chlorcyclohexanol. — Durch Einw. von KCN auf das Chlorhydrin von Methencyclohexan erhält man 1-Cyanmethylcyclohexanol, Kp.₁₄ 148°, D.²⁵₂₅ = 1,048, n_D²⁵ = 1,4796, u. daraus durch Hydrierung *1-[1'-Aminoäthyl]-cyclohexanol*. — Die Einw. von KCN sowohl auf 1-Methyl-3-chlor-4-cyclohexanol als auch auf 1-Methyl-4-chlor-3-cyclohexanol führt in beiden Fällen zu *1-Methyl-4-aminomethyl-3-cyclohexanol* (II); F. des sauren *Tartrats* 155—157°. — Bei Einw. von PCl₅ auf 2-Cyancyclohexanon entsteht neben *1-Cyancyclohexen* ein Gemisch von Chlorderivv., das demjenigen ähnlich ist, das sich bei Einw. von PCl₅ (oder Thionylchlorid) auf 1-Cyancyclohexanol bildet. Es setzt sich hauptsächlich aus *1-Cyan-2-chlorcyclohexan* neben *1-Cyan-1-chlorcyclohexan* zusammen. Durch Kk. mit H₂O₂ erhält man die entsprechenden *Amide* mit den FF. 161—162° u. 115°. — Aus 1-Bromcyclohexen u. 1-Chlorcyclopenten erhält man mit KCN ihre *Nitrile* u. daraus mit H₂O₂ ohne Verschiebung der Doppelbindung die entsprechenden *Amide* mit den FF. 144 u. 143°. — HCl-Gas gibt mit den Äthylennitrilen nur *2-Cyan-1-chlorcyclohexan*; *Amid*, F. 161—162°. Perbenzoesäure u. unterchlorige Säure reagieren nicht mit dem Nitril von β-Äthylencyclohexennitril, die Organo-Mg-Verbb. geben, jedoch nur mit α-Äthylennitrilen, Ketone. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 91—92. 5/1. 1948.)



II

121.2023

Georges Dupont und Jean Germain, *Über das Dibenzoylacetylen*. Die dreifache Bindung des Dibenzoylacetylens (I) ist durch die beiden benachbarten Ketogruppen stark aktiviert. Die Hydratation führt je nach den Versuchsbedingungen zu dem 1,4-Diphenylbutantrion (II) oder den davon abgeleiteten Enolen III u. IV, von denen III zudem in einer cis- u. trans-Form auftritt (vgl. LUTZ, WILDER u. PARRISH, J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1980). Mit RANEY-Ni läßt sich als Zwischenprod. der katalyt. Hydrierung das Dibenzoyläthylen in der cis-Form gewinnen, die mit Hydrazin Ringschluß zum Diphenylpyridazin eingeht. Sehr leicht reagiert Dibenzoylacetylen in der Dielsynth. mit Cyclopentadien. Das dabei erhaltene 2,3-Dibenzoylbicyclo-[1.2.2]-heptadien-(2,5) (V) gibt mit Hydrazin das Pyridazin VI. Mit Semicarbazid ist nur ein Monosemicarbazon zu erhalten, dem die Struktur VII zugeschrieben wird. V nimmt infolge seiner ungesätt. Natur Brom auf u. verliert bei der Hydrierung mit RANEY-Ni die zwischen den C-Atomen 5 u. 6 liegende Doppelbindung. Die Oxydation dieses Körpers mit KMnO₄ liefert Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (VIII) neben 2 Moll. Benzoesäure.



Versuche: Hydratation des Dibenzoylacetylens. 1. I wird mit der wss. Lsg. von HgCl₂ u. einigen Tropfen H₂SO₄ auf dem Wasserbad erwärmt. Reaktionsprod. mit Ae. extrahiert u. aus der äther. Lsg. das grüne Cu-Salz dargestellt. Gemisch von II, III u. IV. 2. I mit Na-Acetat in 90%ig. A. am Rückfluß erhitzt. Fällung u. Umfällung mit verd. HCl, Cu-Salz wie oben. 3. I mit Na-Methylat in Methanol 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Entfernung des Methanols im Vakuum, Ansäuern mit HCl, Extraktion mit PAe. u. Umkrystallisieren aus A. liefert cis-Form von II, F. 86—87°. 4. Behandlung des durch Anlagerung von Ammoniak oder Piperidin an I erhaltenen Amino-1,2-dibenzoyläthylen (F. 142°) u. des Piperidyl-1,2-dibenzoyläthylen (F. 181°) mit verd. H₂SO₄ in A. führt gleichfalls zu dem Enol vom F. 87°. — Teilweise Hydrierung mit RANEY-Ni in 50%ig. Ausbeute ergibt die cis-Form des Dibenzoyläthylen, F. 130—131°. Diphenylpyridazin, mit Hydrazin in der Kälte, F. 221°. Die totale Hydrierung führt zu nicht umkrystallisierbaren Prodd., vermutlich unter Polymerisation u. Red. der Ketogruppen. — Reaktion mit Cyclopentadien. In äther. Lsg. in der Kälte wird V in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, F. 142—143°; Kp.₁₂ gegen 250° unter leichter Zersetzung. Pyridazin VI, mit Hydrazin, F. 202° aus A.; Monosemicarbazon VII, aus V mit Semicarbazidhydrochlorid + Na-Acetat in Eisessig, F. 180°. Hydrierung von V in A. mit RANEY-Ni liefert 2,3-Dibenzoylbicyclo-[1.2.2]-hepten-(2), gelblich, F. 132,5°. Bei der Oxydation mit 5%ig. wss. KMnO₄ daraus neben Benzoesäure die in kaltem W. wenig lösl. Säure VIII in der cis-Form, F. 120° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 526—29. Mai/Juni 1947.) 255.2543

Jean W. Barnett, F. A. Robinson und Barbara M. Wilson, *Darstellung jodierter Mono- und Diphenylessig- und Diphenylpropionsäuren*. 3,5-Dijod- u. 3,4,5-Trijodphenylessigsäure wurden aus der 3,5-Dijod-4-aminophenylessigsäure (I) hergestellt, I durch Jodierung von p-Aminophenylessigsäure. Ersatz der Aminogruppe in I durch Wasserstoff gelang erst durch Eintragen einer Diazoniumsalzlg. in eine kalte alkohol. Suspension von Cuprooxyd. Die Aminogruppe kann leicht durch Jod ersetzt werden. Jodierung von o-Oxyphenylessigsäure mit Jod in Jodkaliumlsg. ergab 3,5-Dijod-2-oxyphenylessigsäure, p-Oxydiphenylessigsäure analog 3,5-Dijod-4-oxydiphenylessigsäure. In ähnlicher Weise wurde 3,5-Dijod-2-oxydiphenylessigsäure dargestellt. Die entsprechende Oxydiphenylessigsäure, in der Form ihres Lactons, des 3-Phenylisocumarons bekannt, kann durch Erhitzen mit NaOH zur Säure aufgespalten werden. α-Phenyl-β-3,5-dijodphenyl- u. α-Phenyl-β-3,4,5-trijodphenylpropionsäure wurden aus α-Phenyl-β-[3,5-dijod-4-aminophenyl]-propionsäure nach den den Jodphenylessigsäuren analogen Methoden dargestellt. Jodierung der α-Phenyl-β-[p-aminophenyl]-propionsäure mit 4 Mol Jodmonochlorid führte zur entsprechenden 3,5-Dijod-4-amino-Verbindung. Katalyt. Hydrierung von 3-Phenylcumarin mit RANEY-Ni gibt 3-Phenyl-3,4-dihydrocumarin, das mit NaOH zur Oxyssäure aufgespalten u. in Jodkaliumlsg. zur α-Phenyl-β-[3,5-dijod-2-oxyphenyl]-propionsäure jodiert wird. Im Vakuum über den F. erhitzt entsteht 6,8-Dijod-3-phenyl-3,4-dihydrocumarin. α-Phenyl-β-[3,5-dijod-4-oxyphenyl]-äthan wurde aus α-Phenyl-β-p-oxyphenyläthan, erhalten durch Red. von α-Phenyl-β-p-oxyphenyl-

acrylnitril mit Na-Amalgam, neben dem α -Phenyl- β -*p*-oxyphenylpropylamin dargestellt. — Die Jodverb. schm. unter Zersetzung.

Versuche: 3.5-Dijod-4-aminophenyllessigsäure, C₈H₇O₂NJ₂ (I), durch Jodierung von *p*-Aminophenyllessigsäure in verd. HCl mit 2 Mol Chlorjod über 16 Stdn.; aus viel Aceton, dann aus Pyridin Nadeln, F. 220—221°; Ausbeute 58%. — 3.4.5-Trijodphenyllessigsäure, C₈H₅O₂J₃, durch Diazotierung von I in konz. H₂SO₄ mit NaNO₂, Zugabe von KJ unter Erwärmen auf 90° u. Einrühren in gesätt. Bisulfitslg., aus Aceton schwachgelbe Nadeln, F. 224—225°; Ausbeute 78%. — 3.5-Dijodphenyllessigsäure, C₈H₆O₂J₂, durch Diazotieren von I u. Zers. der Diazoniumlsg. mit einer alkohol. Suspension von Cuproxyd, aus A. sowie Toluol schwachgelbe Nadeln, F. 195—196°. — 3.5-Dijod-2-oxyphenyllessigsäure, C₈H₆O₃J₂, durch Jodierung von *o*-Oxyphenyllessigsäure in nNaOH wie oben, aus A. Nadeln, F. 163—164°; Ausbeute 41%. — 3.5-Dijod-4-oxydiphenyllessigsäure, C₁₁H₁₀O₃J₂, aus Toluol mikrokryst. Pulver, F. 193—194°; Ausbeute 67%. — 3.5-Dijod-2-oxydiphenyllessigsäure, C₁₄H₁₀O₃J₂, durch Jodierung von 3-Phenylisocumaranon mit Jod-KJ-Lsg. nach vorheriger Spaltung mit verd. NaOH in der Wärme; aus Ac.-Pae. mikrokryst. Pulver, F. 142°; Ausbeute 33%. Dehydratisierung durch Erhitzen auf 150° bei 0,002 mm gelingt nicht. — α -Phenyl- β -[3.5-dijod-4-oxyphenyl]-äthan, C₁₄H₁₂OJ₂, aus α -Phenyl- β -[*p*-oxyphenyl]-acrylnitril, in A. mit Na red. zum α -Phenyl- β -[*p*-oxyphenyl]-äthan (aus verd. A. Krystalle, F. 99°—110°; Ausbeute 67%), in Ac. vom Nebenprod. β -Phenyl- γ -[*p*-oxyphenyl]-propylamin durch Ausschütteln mit verd. HCl getrennt u. in wss. alkohol. NH₃-Lsg. mit festem Jod behandelt; aus Ac.-Pae. F. 82—83°; Ausbeute 40%. — α -Phenyl- β -[3.5-dijod-4-aminophenyl]-propionsäure, C₁₅H₁₃O₂NJ₂, aus α -Phenyl- β -[*p*-aminophenyl]-propionsäure durch Jodierung in 2nHCl mit Chlorjod (4 Mol) über 48 Stdn. bei 20°, aus A. Prismen, F. 172—173°; Ausbeute 53%. — α -Phenyl- β -[3.4.5-trijodphenyl]-propionsäure, C₁₁H₁₁O₂J₃, durch Diazotierung der 4-Aminoverb. in konz. H₂SO₄ mit NaNO₂ u. Zugabe von KJ unter Erwärmen auf 90°, aus A. F. 211—212°; Ausbeute 70%. — α -Phenyl- β -[3.5-dijodphenyl]-propionsäure, C₁₂H₁₂O₂J₂, durch Diazotierung der 4-Aminoverb. u. Zers. der Diazoniumlsg. mit alkohol. Suspension von Cuproxyd; aus Toluol F. 163—164°. — α -Phenyl- β -[3.5-dijod-2-oxyphenyl]-propionsäure, aus 3-Phenylcumarin, in 10%ig. NaOH mit RANEY-Ni hydriert u. das nach dem Ansäuern entstehende 3-Phenyl-3.4-dihydrocumarin mit Ac. extrahiert (F. 115—116°; Ausbeute 89%), dieses in nNaOH mit Jod-KJ-Lsg. jodiert, aus Toluol F. 141—142°; Ausbeute 68%. — 6.8-Dijod-3-phenyl-3.4-dihydrocumarin, C₁₅H₂₀O₂J₂, aus vorst. Verb. bei 145° u. 0,005 mm unter H₂O-Abspaltung, aus Toluol F. 141—142°. In sd. NaOH erfolgt Aufspaltung zur Oxyssäure. (J. chem. Soc. [London 1947. 202—04. Febr. Greenford Glaxo Laborr.] 282.2585)

Alfred Leman und Michel Delannoy, Vergleich der Oxydation der Naphthol durch Kaliumpermanganat. (Vgl. auch C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 322.) In schwefelsaurer Lsg. wurde bei pH-Werten von 0—1,8 mit 0,1nKMnO₄ im Überschub bei 14, 50 u. 80° die Oxydation von α -Naphthol, β -Dinaphthol u. Croceinsäure durchgeführt u. zu verschied. Zeiten die Menge oxydierter Substanz, ausgedrückt in %, bestimmt, wobei die Oxydation bei 14° durch Zugabe von FeSO₄ bei 50 u. 80° von Oxalsäure abgebrochen wurde. Die erhaltenen Werte wurden mit denen von β -Naphthol (vgl. DELANNOY, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 141) verglichen. Es ergab sich, daß β -Naphthol u. β -Dinaphthol allg. gleich schnell oxydiert wurden. Nur bei 80° in schwach saurer Lsg. war die Oxydation des ersteren schneller. α -Naphthol wurde bedeutend langsamer oxydiert. Die Werte für Croceinsäure lagen allg. zwischen denen für β -u. α -Naphthol. Nach anfänglich schneller Oxydation (25 bis 30%) wurde eine Widerstandsgrenze beobachtet, die für α -Naphthol bei 36%, für Croceinsäure bei 52% u. für β -Naphthol u. β -Dinaphthol bei 65% lag u. die bei 14° nach 3 Stdn. kaum, dagegen bei 50° in 5 Min. überschritten wurde. Starke Acidität verlangsamt in der Wärme die Oxydation. In schwach saurer Lsg. konnte in 60 Min. bei 80° totale Oxydation erreicht werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 71—73. 5/7. 1948.) 341.2672

M. Ja. Golowanowa, Aminoderivate des 2-Methyl-1.4-naphthochinon (Vitamin K₂). VI. erhielt eine Reihe von farbigen, in Bzl. Chlf. u. A. lösli. Aminoderivv. des 2-Methyl-1.4-naphthochinon (I) durch Lsg. des betreffenden Amins in einer geringen Menge heißen A., Zugabe von in A. gelöstem I u. von der anderthalbfachen Menge Eisessig. — 3-Anilino-2-methyl-1.4-naphthochinon, C₁₇H₁₃O₂N, leuchtend rot, F. 162—163°. — 3-Toluidino-2-methyl-1.4-naphthochinon, rot, F. 142—143°. — 3-Naphthylamino-2-methyl-1.4-naphthochinon, dunkelrot, F. 172—173°. — 3-Benzidino-2-methyl-1.4-naphthochinon, dunkelviolett, wandelt sich bei über 145° in eine glasähnliche M. um. (Журнал Общест

ХИМИИ [J. allg. Chem.] 18. (80.) 835—37. Mai 1948. Leningrad, Pharmazeut. Inst., Lehrstuhl für biolog. Chem.) 146.2691

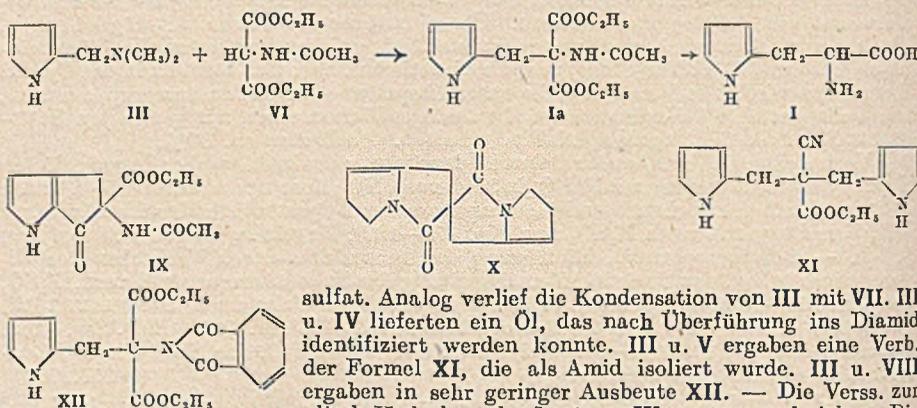
Henri Wahl und Helmy Basilius, *Über eine Methode zur Darstellung der β -Naphthoesäure und von β -Halogen-naphthalinen*. Übersicht über die verschied. Möglichkeiten. Die in dieser Arbeit zur Anwendung gebrachte Meth. geht von der techn. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) (Tobias-Säure) aus, die diazotiert u. nach SANDMEYER in das Cyanid übergeführt wird. Die Verseifung, die unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppe erfolgt, liefert die gesuchte β -Naphthoesäure. In analoger Weise werden mit geeigneten SANDMEYER-Rkk. die β -Halogen-naphthaline erhalten. Ausbeuten ca. 80%.

Versuche: β -Naphthoesäure, durch Diazotierung der in schwacher Lauge gelösten Naphthylaminsulfonsäure mit NaNO_2 in 3 Mol verd. HCl . Zusatz von CuCN bei 5—8° (nach 10 Stdn. durch Aufkochen beendet); Aussalzen der 2-Cyannaphthalinsulfonsäure mit KCl . Verseifung mit verd. H_2SO_4 vom Kp. 175—180°, Krystalle, F. 180°; *Methylester*, F. 74°. — *2-Bromnaphthalin*, Einführung des Bromatoms durch Verkochen des Diazotats in der Lsg. von CuBr in HBr , Abspaltung des Sulfonsäurerests mit verd. H_2SO_4 vom Kp. 140—150°, Kp.₂₀ 140°; F. 59°. — In ähnlicher Weise durch SANDMEYER-Rk. mit $\text{CuCl}_2 + \text{Cu}$ in verd. HCl β -Chlornaphthalin, Kp.₂₀ 138°, F. 56°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 482—84. Mai/Juni 1947. Paris, 292, rue Saint-Martin, Conservatoire des Arts et Métiers.) 255.2702

Buu-Hoï und Jean Lecocq, *Reaktionen zwischen N-Brombernsteinsäureimid und einigen polycyclischen Kohlenwasserstoffen*. Mit Diphenyl reagiert das N-Brombernsteinsäureimid (I) (analog dem Bzl.) selbst nach mehrtägiger Erhitzung nicht, jedoch sofort bei Zugabe von Katalysatoren wie FeCl_3 u. ZnCl_2 unter Bldg. von 4-Bromdiphenyl, F. 90°. — Fluoren wird durch I leicht in 9-Bromfluoren, F. 104°, umgewandelt u. 2-Nitrofluoren in 9-Brom-2-nitrofluoren. — 1,2-Dimethylnaphthalin reagiert beim Kochen in CCl_4 heftig mit I unter Bldg. eines Gemisches von 1-Brommethyl-2-methylnaphthalin u. 1-Methyl-2-brommethyl-naphthalin, in dem das letztere überwiegt, was dadurch nachgewiesen wurde, daß mit KCN das entsprechende Nitril hergestellt u. dann verseift wurde, wobei hauptsächlich 2-Methyl-1-naphthylessigsäure, F. 178°, entstand, wie man sie auch durch Chlormethylierung von β -Methylnaphthalin, Nitrilbldg. u. Verseifung erhält. — Mit 1,6-Dimethylnaphthalin reagiert I ebenfalls ziemlich heftig unter Bldg. von 1,6-Bromdimethylnaphthalin, Kp._{0,2} 135—140°, $n_D^{18} = 1,6508$. Das entsprechende Nitril, Kp.₁₅ 178—180°, läßt sich leicht zu einem Gemisch der beiden möglichen Methyl-naphthylessigsäuren verseifen. — Mit β -Methylnaphthalin reagiert I sehr träge. Nach 2std. Kochen erhält man ein Gemisch zweier Deriv., von denen das eine wenig lösl. in CCl_4 ist, F. 174—176°, das andere stark lösl. in CCl_4 , F. 93°, gelbe Krystalle. Ihre Konst. wurde noch nicht ermittelt. — Reten reagiert lebhaft mit I; die einmal eingeleitete Rk. läuft von selbst weiter, wobei die Methylgruppe bromiert wird, denn das entstehende Bromreten reagiert mit KCN in Acetonlsg. unter Bldg. von Retenylacetoneitril, das zu 7-Isopropyl-1-phenanthrylessigsäure, F. 162° Zers., verseifbar ist. — Pyren liefert mit I in guter Ausbeute 3-Brompyren, F. 95°, Kp._{1,8} 152°. — Chrysen reagiert ebenfalls lebhaft mit I, aus dem Gemisch der Reaktionsprodd. konnte 2-Bromchrysen, F. 152°, isoliert werden. — Aus 1,2-Benzanthracen entsteht nach lebhafter Rk. mit I 10-Brom-1,2-benzanthracen. — Zusammenfassend wird geschlossen, daß I ein gutes Bromierungsmittel für solche polycycl. KW-stoffe ist, die mit freiem Br zu heftig reagieren u. keine selektiven Bromierungen erlauben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 87—89. 5/1. 1948.) 121.2819

Werner Herz, Karl Dittmer und Stanley J. Cristol, *Alkylierung substituierter Malon- und Cyanessigester mit 2-Dimethylaminomethylpyrrol*. Ein Vorschlag zur Synthese von β -2-Pyrrolalanin. Um zu prüfen, ob β -2-Pyrrolalanin (I) eine ähnliche Hemmwirkg. auf das Wachstum von *Saccharomyces cerevisiae* u. *Bacterium coli* ausübt wie β -2-Thienylalanin u. β -2-Furylalanin, sollte die Synth. von I durchgeführt werden. Es wurden Lsgg. erhalten, die nach ihrer durch Phenylalanin aufhebenden Hemmwirkg. I enthalten; die Reindarst. gelang nicht. Dagegen wurde aus den Lsgg. mit Phenylisocyanat ein wohldefiniertes Phenylharnstoffderiv. des I (II) gewonnen. — Die Verss. zur Synth. gingen aus von 2-Dimethylaminomethylpyrrol (III), das mit Malonester (IV), Cyanessigester (V), Acetamidomalonester (VI), Acetamidocyanessigester (VII) u. Phthalimidomalonester (VIII) umgesetzt wurde. Die erhaltenen Prodd. wurden anschließend hydrolysiert u. sollten z. B. entsprechend nachst. Schema I ergeben. Unter dem Einfl. von katalyt. Mengen festen NaOH in sd. Toluol oder Xylol entstand bei der Kondensation von III mit VI nicht Ia, sondern das Lactam IX; III u. V bzw. VII ergaben unter diesen Bedingungen dunkle Öle, IV lieferte in geringer Ausbeute eine Verb. der mutmaßlichen Struktur X. Bei der Kondensation der Jodmethylate

des tert. Amins III mit VI in Dioxan oder Dibutyläther entstand IX in geringerer Ausbeute; IV bzw. VII ergaben mit dem Jodmethylat dunkle Öle. — Dagegen entstand Ia aus III u. VI zu 85–95% in kaltem absol. A. unter langsamer Zugabe von Dimethyl-



sulfat. Analog verlief die Kondensation von III mit VII. III u. IV lieferten ein Öl, das nach Überführung ins Diamid identifiziert werden konnte. III u. V ergaben eine Verb. der Formel XI, die als Amid isoliert wurde. III u. VIII ergaben in sehr geringer Ausbeute XII. — Die Verss. zur alkal. Hydrolyse des Lactams IX waren ergebnislos. Die Hydrolysen von Ia u. von α -Acetamido- α -cyan- β -(2-pyrrol)-propionsäureäthylester (XIII; aus III u. VII) ergaben Fraktionen mit ident. Eigg., die positive EHRlich- u. Ninhydrinrk. zeigten. Ihre Umsetzung mit Phenylisocyanat führte zum II, das nur geringe physiol. Wrkg. aufwies, bei Hydrolyse mit Ba(OH)₂ bei 120° jedoch wieder wirksam wurde.

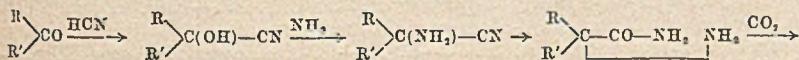
Versuche (Ausbeuten in Klammern): Dimethylaminomethylpyrroljodmethylat, aus Dimethylaminomethylpyrrol u. Jodmethyl in absol. A., 2 Stdn. unter Lichtabschluß, rosa Nd., Schwarzfärbung bei 160°, zers. sich an der Luft (63–68%). — Lactam C₁₂H₁₄O₄N₂ (IX), aus Dimethylaminomethylpyrrol (III) u. Acetamidomalonsäureäthylester (VI) in sd. Toluol mit wenig NaOH, 2 Stdn. unter N₂ (70–80% Rohprod.), oder aus III-Jodmethylat u. VI in Dioxan, Krystalle aus 1%ig. A., Nadeln aus W., F. 151°, zeigt positive EHRlich-Reaktion. — Pyrrolmethylacetamidomalonsäureäthylester, C₁₄H₂₀O₆N₂ (Ia), aus VI in absol. A. + Na durch Zugabe von III u. dann Zutropfen von Dimethylsulfat bei < 35°, 16 Stdn. Stehenlassen, Plättchen aus Aceton-W. (Aktivkohle), F. 91°. — Verb. aus III u. Malonsäureäthylester, C₁₃H₁₆O₂N₂ (X), aus III u. IV in Toluol wie oben, Krystalle aus Bzl., F. 157°, EHRlich-Rk. positiv. — Pyrrolmethylmalonsäureäthylester, aus IV u. III mit Dimethylsulfat in A. wie oben, viscoses Öl, Kp.₁₇ 184–187° (33%). — Diamid C₈H₁₁O₂N₃, aus vorst. durch mehrtägiges Stehenlassen mit 10 Voll. NH₄OH, lange Nadeln aus A., F. 202°, Verfarbung bei 195°, EHRlich-Rk. positiv (60%). — α -Acetamido- α -cyan- β -(2-pyrrol)-propionsäureäthylester, C₁₂H₁₅O₃N₃ (XIII), aus III u. Acetamidocyanessigsäureäthylester (VII) mit Dimethylsulfat in A. wie oben, Platten aus Aceton-W., F. 122° (90%). — Bis-(2-pyrrolmethyl)-cyanessigsäureäthylester (XI), aus III u. V mit Dimethylsulfat in A. wie oben, schweres gelbes Öl, Kp.₆ 169–170°, EHRlich-Rk. positiv (30%). — Amid C₁₃H₁₄ON₄, aus vorst. mit NH₄OH wie oben, Nadeln aus W., F. 153°, EHRlich-Rk. positiv (45%). — 2-Pyrrolmethylphthalimidomalonsäureäthylester (XII), aus III u. Phthalimidomalonsäureäthylester (VIII), nach Extraktion des Reaktionsprod. mit Ae., Extraktion des Ae.-Rückstandes mit A. u. Chromatographie in Aceton an Al₂O₃ Platten aus Aceton, F. 133,5°, EHRlich-Rk. positiv. — Pyrrolalanin (I), aus XIII oder Ia durch Kochen mit wss. NaOH, 21 Stdn., nicht rein erhalten nach langwieriger Aufarbeitung (vgl. Original), Ninhydrin-Rk. positiv, hemmt mit 28–32 γ /7,5 ccm das Wachstum von Saccharomyces cerevisiae u. Escherichia coli zu 50%. — Phenylharnstoffderiv., C₁₄H₁₅O₂N₃ (II), aus I mit NaOH u. Phenylisocyanat, Krystalle aus wss. A., F. 182–183°, zers. sich an der Luft (22%), 50% Hemmwert (s. oben) bei 200 γ /7,5 ccm. (J. Amer. chem. Soc. 70. 504–07. Febr. 1948. Boulder, Colo., Univ., Chem. Dep.) 197.2948

Robert Duschinsky und Saul H. Rubin, Die Synthese und biologische Wirkung von 4-Methyl-5-(ϵ -sulfoamyl)-2-imidazolidon, einem Sulfonsäureanalogon des Desthio-biotins. 4-Methyl-2-imidazolidon wurde mit δ -Bromvaleroylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS zum 4-Methyl-5-(δ -bromvaleroyl)-2-imidazolidon kondensiert, das in das Na-Salz des 4-Methyl-5-(δ -sulfovaleroyl)-2-imidazolons übergeführt wurde, das bei der katalyt. Red. das Na-Salz des 4-Methyl-5-(ϵ -sulfoamyl)-2-imidazolidons (I) lieferte. Wie bei der analogen Synth. des Desthio-biotins (vgl. DUSCHINSKY u. DOLAN, J. Amer. chem. Soc.

67. [1945.] 2079) werden bei der Red. die zur Red. der CO-Gruppe erforderlichen 2 Mol H₂ schnell absorbiert, während die Red. der Doppelbindung erheblich langsamer erfolgt. Infolge der Gleichartigkeit der Meth. u. des Verh. wird vermutet, daß — wie bei der Synth. des Desthiobiotins—cis-Addition an der Doppelbindung eintritt. I wirkte gegen *Saccharomyces cerevisiae* 139 als Antibioticum, u. zwar war die Wrkg. ausgeprägter gegen dl-O-Heterobiotin u. dl-Desthiobiotin als gegen Biotin; gegen *Lactobacillus casei* war es unwirksam (Methodik der Prüfung: RUBIN u. Mitarbeiter, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 58. [1945.] 352 u. Arch. Biochemistry 8. [1945.] 79).

Versuche: 4-Methyl-5-(δ -bromvaleroyl)-2-imidazolone, C₈H₁₃O₂N₂Br, aus δ -Bromvalerolchlorid (aus der nach HUNSDIECKER u. HUNSDIECKER, C. 1942. II. 2867, dargestellten Säure mit SOCl₂) mit 4-Methyl-2-imidazolone in Nitrobenzol (+ AlCl₃), rechteckige Platten aus 95%ig. A., F. 206—207° Zers. — Na-Salz des 4-Methyl-5-(δ -sulfovaleroyl)-2-imidazolons, C₈H₁₃O₅N₂SNa, durch Kochen des vorigen mit wss. Na-Sulfit (2 Stdn.), Nadeln aus 80%ig. A., F. 332—334° Zers. (evakuierte Capillare). — Na-Salz des 4-Methyl-5-(ϵ -sulfoamyl)-2-imidazolids, C₈H₁₇O₄N₂SNa (I), durch katalyt. Hydrierung des vorigen in Essigsäure mit vorhydriertem ADAMS-Pt-Katalysator; nach Einengen wurde die Essigsäure durch Abdampfen mit Methanol entfernt, der Rückstand in Methanol gelöst u. mit Ae. gefällt, Krystalle ohne ausgeprägten Schmelzpunkt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2546—47. Juli 1948. Nutley, N. J., Res. Laborr. of Hoffmann-La Roche, Inc.) 152.3092

Marc Tiffeneau, B. Tchoubar und Saïas-Lambert, Über einige neue disubstituierte Hydantoine. Verallgemeinerung der Methode von Bucherer. Synthesen verschied. in 5-Stellung disubstituierter Hydantoine zur Unters. auf die zuerst am Diphenylhydantoin beobachtete antiepilept. Wrkg. (vgl. MERRIT u. PUTNAM, C. 1940. II. 230). Nach einer Übersicht über die bekannten zu Hydantoinen führenden Ringschlußmethoden werden



einige der nach BUCHERER (vgl. J. prakt. Chem. 141. [1934]. 5) hergestellten disubstituierten Hydantoine beschrieben.

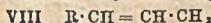
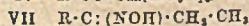
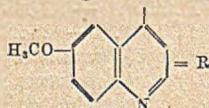
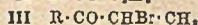
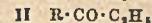
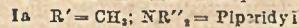
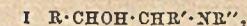
Versuche: Darst. der bei den Synthesen verwendeten α -Alkylcyclohexanone aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester mit den entsprechenden Alkylhalogeniden in Na-Alkoholat bei nachfolgender Verseifung u. Decarboxylierung des so erhaltenen 2-Alkylcyclohexanon-2-carbonsäureesters (vgl. KÖRZ, Liebigs Ann. Chem. 350. [1906.] 204). An Stelle des Ketonensäureesters kam in einigen Fällen das Semicarbazon zur Anwendung. 2-Äthylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₁₈ 138—140°. — 2-Äthylcyclohexanon, Kp.₁₁ 94—95°; Semicarbazon, F. 166°. — 2-n-Propylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₂₃ 135—140°. — 2-n-Propylcyclohexanon, Kp.₂₅ 95—96°; Semicarbazon, F. 130°. — 2-Isopropylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₁₅ 140—145°; Semicarbazon, F. 161°. — 2-Isopropylcyclohexanon, Kp.₁₄ 92°; Semicarbazon, F. 180°. — 2-n-Butylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₁₅ 140—145°; Semicarbazon, F. 150°. — 2-n-Butylcyclohexanon, Kp.₁₇ 97—100°; Semicarbazon, F. 150°. — 2-n-Amylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₁₅ 155—160°; Semicarbazon, F. 128°. — 2-n-Amylcyclohexanon, Kp.₁₇ 108—110°; Semicarbazon, F. 157°. — 2-Allylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₂₁ 137—143°; Semicarbazon, F. 133°. — 2-Allylcyclohexanon, Kp.₂₈ 95—100°; Semicarbazon, F. 170°. — 2-n-Heptylcyclohexanon-2-carbonsäureester, Kp.₂₁ 180—183°; Semicarbazon, F. 118°. — 2-n-Heptylcyclohexanon, Kp.₂₃ 152—154°; Semicarbazon, F. 124°. — Darst. der Hydantoine durch mehrstd. Erhitzen von 1,3 Mol KCN, 3 Mol (NH₄)₂CO₃ u. 1 Mol des Ketons in 50%ig. A. auf 55—60°, Beendigung der Rk. durch Steigerung der Temp. auf 80°, Eingießen in W. u. Umkrystallisieren aus Alkohol. 5-Methyl-5-isobutylhydantoin, F. 146°, aus Methylisobutylketon. — 5-Methyl-5-nonylhydantoin, F. 115°, aus Methylnonylketon. — 5,5-Dibenzylhydantoin, F. 310°, aus Dibenzylketon. — 5-Phenyläthyl-5-phenylhydantoin, F. 195°, aus Phenäthylphenylketon. — 5-Methyl-5-cyclohexylhydantoin, F. 213°, aus Cyclohexylmethylketon. — 5,5-Dicyclohexylhydantoin, F. 321°, aus Dicyclohexylketon. — 5-Phenyl-5-cyclohexylhydantoin, F. 270°, aus Phenylcyclohexylketon. — 5,5-Tetramethylenhydantoin, F. 206°, aus Cyclopentanon. — β -Methyl-5,5-tetramethylenhydantoin, F. 226°, aus 3-Methylcyclopentanon. — 5,5-Pentamethylenhydantoin, F. 229°, aus Cyclohexanon. — α -Methyl-5,5-pentamethylenhydantoin, F. 228°, aus 2-Methylcyclohexanon. — β -Methyl-5,5-pentamethylenhydantoin, F. 285°, aus 3-Methylcyclohexanon. — γ -Methyl-5,5-pentamethylenhydantoin, F. 287°, aus 4-Methylcyclohexanon. — α,γ -Dimethyl-5,5-pentamethylenhydantoin, F. 256°, aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-(4). — α -Äthyl-5,5-pentamethylenhydantoin, F. 241°, aus

2-Äthylcyclohexanon. — α -Propyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 203°, aus 2-Propylcyclohexanon. — α -Isopropyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 254°, aus 2-Isopropylcyclohexanon. — α -Butyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 172°, aus 2-Butylcyclohexanon. — α -n-Amyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 208°, aus 2-n-Amylcyclohexanon. — α -Heptyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 166°, aus 2-Heptylcyclohexanon. — α -Allyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 196°, aus 2-Allylcyclohexanon. — α -Phenyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 255°, aus 2-Phenylcyclohexanon. — β -Methyl- δ -dimethyl- Δ^5 -5.5-pentamethylenhydantoin, F. 329°, aus Isophoron. — β -Methyl- δ -dimethyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 281°, aus Dihydroisophoron. — β -Methyl- ϵ -isopropyl-5.5-pentamethylenhydantoin, F. 230°, aus Menthon. — 5.5-Hexamethylenhydantoin, F. 217°, aus Cycloheptanon. — 5.5-Heptamethylenhydantoin, F. 246°, aus Cyclooctanon. — α - β -Benzo-5.5-tetramethylenhydantoin, F. 245°, aus α -Indanon. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 445—50. Mai/Juni 1947. Labor. de la Fac. de Méd. de Paris.) 255.3099

Arthur Roe und G. F. Hawkins, *Darstellung heterocyclischer Fluorverbindungen durch die Schiemann-Reaktion*. I. Mitt. Die Monofluorpyridine. Die SCHIEMANN-RK., die bei der Darst. arom. Fluoride mit Erfolg angewandt worden ist, wurde bei der Herst. von Fluorpyridinen versucht. Es gelang, ausgehend von 2- u. 3-Aminopyridin durch Diazotierung in Fluorwasserstoffsäure 2- u. 3-Fluorpyridin mit 34 bzw. 50%ig. Ausbeute herzustellen. Im Gegensatz zu den beständigen Diazoniumfluorboraten der meisten arom. Verb., sind die 2- u. 3-Pyridindiazoniumfluorborate unbeständig. 3-Pyridindiazoniumfluorborat kann durch Diazotieren von 3-Aminopyridin mit Äthylnitrit in A. + Fluorborsäure u. Ausfällen mit Ae. erhalten werden. — 4-Fluorpyridin war nicht zu isolieren, verhält sich also analog dem 4-Chlor- bzw. 4-Brompyridin, die mit sich selbst reagieren unter Bldg. von N-[4'-Pyridyl]-4-chlorpyridiniumchlorid bzw. -bromid. Hydrolyse führt zum N-[4'-Pyridyl]-4-pyridon, Pikrat, F. 195—196°. Diese Verb. wurde ebenfalls bei der Zers. des 4-Fluorpyridins isoliert.

Versuche: 2-Aminopyridin, F. 58—60°. — 3-Aminopyridin, aus Nicotinsäureamid mit Brom u. Alkali, F. 64°. — 4-Aminopyridin, analog. — 2-Fluorpyridin, aus 2-Aminopyridin in 40%ig. Fluorborsäure unter langsamem Zugeben von Na-Nitrit, Kp.₇₅₈ 125°, n_D²⁰ = 1,4674, Ausbeute 34,2%. — 3-Fluorpyridin, aus 3-Aminopyridin in 40%ig. Fluorborsäure + A. u. Äthylnitrit bei 0°, bei 15—25° langsame Zers. in Pae., Kp.₇₅₂ 105—107°, n_D²⁰ = 1,4700, Ausbeute 48%. — Diese Meth. blieb beim 4-Fluorpyridin ohne Erfolg. Aus Zersetzungsprodd. festes Pikrat, F. 193—195°, das mit dem Pikrat vom N-(4'-Pyridyl)-4-pyridon ident. zu sein scheint. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2443—44. Okt. 1947. Chapel Hill, N. C.) 282.3323

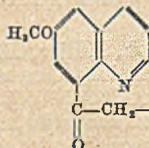
J. W. Cornforth und R. H. Cornforth, *Untersuchungen in der Reihe der 4-substituierten Chinoline*. KING u. WORK (C. 1941. I. 2800) synthetisierten einige antimalariawirksame Chininanaloge vom Typ I (R' = H). Vff. unternahmen zahlreiche Verss., Verb. I mit R' = CH₃ zu erhalten, was nur bei Ia über II bis IV gelang; meist spaltete sich die besondere Gruppe bei der Red. ab. Bei Oxydationen mit Perbenzoesäure wurde festgestellt daß das u. a. von 6-Methoxylepidin (IX) erhaltene N-Oxyd unerwartet stabil ist; das läßt vermuten, daß auch bei den Chininoxyden von C. H. BOEHRINGER SÖHNE (C. 1930. II. 584) keine C-Oxyde vorliegen.



Versuche: 6-Methoxy-4-propionylchinolin (II), aus 6-Methoxy-4-carbäthoxychinolin u. Propionsäureäthylester in Bzl. mit NaNH₂ (70 Stdn., Rückfluß) u. Verseifung, Krystalle aus Petroläther. — 6-Methoxy-4-propylchinolin, C₁₃H₁₅ON (V), aus p-Anisidin, Propyl-2-chloräthylketon u. SnCl₄-Hydrat (8 Stdn., Rückfluß); nach Reinigung der Fraktion Kp.₁₀ 145—200° mit Essigsäureanhydrid Prismen aus Pae., F. 56—57°; Pikrat, C₁₃H₁₅ON·C₆H₃O₂N₃, F. 196—197°, gelbe Nadeln aus Aceton; Carbonat, (C₁₃H₁₅ON)₂·H₂CO₃, F. 97°, Prismen aus Methanol. Die SeO₂-Oxydation von V mißlang. — Hydrobromid von 6-Methoxy-4-(α -brompropionyl)-chinolin, C₁₃H₁₂O₂NBr·HBr (III), aus II mit Br₂ in HBr, Zers. 192—193°, gelbliche Prismen aus Aceton. Daraus 6-Methoxy-4-(α -N-piperidylpropionyl)-chinolin (IV) mit Piperidin in Ae. u. Isolierung als Dipikrolonat, C₁₈H₂₂O₂N₂·2 C₁₀H₈O₅N₄, orange Nadeln aus Aceton, Zers. 160 bis 170°. — 6-Methoxy-4-(1-oxy-2-N-piperidylpropyl)-chinolin, C₁₈H₂₄O₂N₂ (Ia), aus IV in HCl mit H₂ (+ PtO₂, Normaldruck, 20°), F. 118—119°, Prismen aus Ac.; Dihydrochlorid, Zers. 137—138°, Nadeln aus Aceton, Alkohol. — 6-Methoxy-4-(α -dibutylamino-

propionyl-chinolin, aus III u. Dibutylamin, Reinigung über das Pikrolonat. Daraus je nach der Reduktionsmeth.: II, in saurer Lsg. katalyt. mit H₂ oder mit Na, Hg, isoliert als *Pikrat*, C₁₃H₁₃O₂N·C₆H₅O₂N₃, F. 174—175°, gelbe Nadeln aus Aceton; oder *6-Methoxy-4-(1-oxypopyl)*-chinolin, C₁₃H₁₄O₂N₂ (VI), mit Zn-Staub in Eisessig oder H₂ (+ Pt), F. 102°, Prismen aus Bzl.; *Hydrochlorid*, C₁₃H₁₄O₂N₂·HCl, Zers. 224°, Prismen aus Methanol; *Pikrat*, C₁₃H₁₄O₂N₂·C₆H₅O₇N₃, F. 178°, gelbe Nadeln aus Aceton; oder V, mit Al, Hg in schwach saurer Lsg., F. 57—58°. — *Isonitroso-(6-methoxy-4-chinolyl)-äthylketon*, C₁₃H₁₅O₂N₂, aus II, Isoamylnitrit u. NaOC₂H₅ in A. (2 Tage, 0°), F. 228°, Nadeln aus Alkohol. Daraus VI durch Red. mit SnCl₂ in HCl. — *6-Methoxy-4-propenylchinolin*, C₁₃H₁₃ON (VIII), aus 6-Methoxyepidin (IX), Acetaldehyd, Chinol u. Eisessig (200°, 14 Stdn.) u. Reinigung der Fraktion Kp._{0,25} 112—135° über das *Pikrat* als Öl, Kp._{0,25} 118—124°; *Pikrat*, C₁₃H₁₅ON·C₆H₅O₇N₃, Zers. 211—212°, gelbe Nadeln aus Aceton. Oxydation von VIII mit Perbenzoesäure mißlang. — *Pikrat* von IX, F. 232—233°. — *6-Methoxyepidin-N-oxymbenzoat*, C₁₁H₁₁O₂N·C₇H₅O₂, aus IX mit Perbenzoesäure, F. 127—128°, Krystalle aus Essigester. Daraus mit verd. NaOH *6-Methoxyepidin-N-oxyd*, C₁₁H₁₁O₂N, Sintern 151—152°, F. 156—157°, Nadeln aus Bzl.; *Pikrat*, C₁₁H₁₁O₂N·C₆H₅O₇N₃, F. 171—172°, gelbe Nadeln aus Alkohol. Daraus IX mit Zn in Eisessig, aber nicht mit SO₂ in Chloroform. — *6-Methoxy-4-styrylchinolin-N-oxyd*, C₁₃H₁₅O₂N, analog aus 6-Methoxy-4-styrylchinolin u. Perbenzoesäure in Chlf. (3 Tage, 0°), F. 160—162°, gelbe Krystalle aus Bzl.; *Pikrat*, F. 211°, Krystalle aus Essigester. — *6-Methoxy-4-(3.3.3-trichlor-2-oxypopyl)*-chinolin, C₁₃H₁₂O₂NCl₃ (X), aus IX, Chloral u. absol. Pyridin (7 Stdn., Dampfbad), F. 195—196°, Nadeln aus Essigester. Daraus mit KOH in A. (30 Min., Rückfluß) *β-6-Methoxy-4-chinolylacrylsäure*, C₁₃H₁₁O₂N, Zers. 270°, gelbliche Stäbchen aus Butanol. Daraus mit HBr-Eisessig *6-Methoxy-4-(3-brompropionsäure)*-chinolinhydrobromid, Krystalle. Daraus *4-Vinyl-6-methoxychinolin* beim Eintragen in überschüssige sd., xylobedeckte K₂CO₃-Lsg., als Öl; *Pikrat*, C₁₂H₁₁ON·C₆H₅O₇N₃, F. 210°, Prismen oder Nadeln aus Aceton. — Beim Vers. der Umsetzung von IX mit Acetaldehyd in Ggw. von Li-Phenyl entstand nur *6-Methoxy-2-phenyl-4-methylchinolin*, C₁₇H₁₅ON, F. 128°, Nadeln aus Petroläther. — *1-Brom-2-methoxy-6-(2-dibutylamino-1-oxyäthyl)*-naphthalin, aus 1-Brom-2-methoxy-6-bromacetylnaphthalin u. Dibutylamin in Ae. u. Red. mit Al-Isopropylat; *Dipikrat*, C₂₁H₂₀O₂NBr·2C₆H₅O₇N₃, F. 147—148°, orange Rosetten aus Alkohol. — *Benzyl-n-amylamin*, C₁₂H₁₉N, aus Benzylamin, n-Amylbromid u. KOH (10 Stdn., Rückfluß) nach Fraktionierung, Kp.₁₀ 122—124°; *Hydrochlorid*, F. 240°, Nadeln aus Aceton; daneben auch *Benzyl-di-n-amylamin*, C₁₇H₂₉N, Kp.₁₀ 151—152°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 93—97. Jan. Oxford, Univ.) 173.3378

A. McCoubrey und W. Webster, *Beiträge zur Chemie synthetischer Antimalariamittel*. V. Mitt. Versuch der Synthese von *6-Methoxy-8-chinolyl-α-dialkylaminomethylcarbinolen*. Die ausbeutemäßig unbefriedigenden Verss. führten vom Chlorid der 6-Methoxychinolin-8-carbonsäure über das Diazoketon u. das *6-Methoxy-8-chloracetylchinolinhydrochlorid* (I) zum *Diäthyl*- (II) bzw. *n-Dibutylaminomethylketon* (III), deren Red. kein biolog. wirksames Prod. ergab. Bromierung von *6-Methoxy-8-acetylchinolin* (IV) führte nicht zur Bromacetylverbindung. Ganz ähnliche Verss. beschrieben CAMPBELL, KERWIN, LaFORGE u. CAMPBELL (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1844).



II R = Äthyl

III R = n-Butyl

Versuche: *6-Methoxychinolin-8-β-ketopropionsäureäthylester*, aus *6-Methoxychinolin-8-carbonsäureäthylester* (dieser aus dem Säurechlorid + A.), Essigester u. NaNH₂ in 3 Stdn. bei 90°, gelbes Öl; *Pikrat*, C₁₅H₁₅O₄N·C₆H₅O₇N₃, F. 122°, Rhomben oder Nadeln aus A.; *Sulfat*, C₁₅H₁₅O₄N·H₂SO₄, Zers. 140°, Nadeln aus Alkohol. — Bromierung von *6-Methoxy-8-acetylchinolin* (IV) ergab in Chlf. (1 Stde., 50°) eine Verb. C₁₅H₁₆O₂NBr, F. 166°. Krystalle aus A., u. das entsprechende *Dihydrobromid*, F. 98°, Wiedererstarren bei 150°, gelbe Nadeln aus Alkohol. Daraus eine kernbromierte Säure C₁₁H₈O₃NBr, F. 220°, Blättchen aus wss. Aceton, durch alkal. KMnO₄-Oxydation. Bromierung von IV in konz. H₂SO₄ ergab eine Verb. C₁₂H₁₀O₃NBr₂, F. 91°, Krystalle aus Petroläther. — *6-Methoxy-8-chloracetylchinolinhydrochlorid*, C₁₂H₁₀O₂NCl·HCl (I), aus 6-Methoxychinolin-8-carbonsäurechloridhydrochlorid mit viel CH₂N₂ (−5°; 90 Min.) u. Rk. mit HCl (−1° bis −20°; 30 Min.), F. 151—152°, gelbe Nadeln aus Alkohol, HCl. Daraus mit verd. NaOH die freie Base, C₁₂H₁₀O₂NCl, F. 120°, schwach rosa Nadeln aus Petroläther. — Die gleichen Rkk. führten bei +5 bis 10° zu einer Verb. C₁₃H₁₃O₂N, vielleicht 6-Methoxy-8-methoxyacetylchinolin, F. 80°, gelbe Rhomben aus

A.; *Hydrochlorid*, Sintern ab 168°, Zers. 180—200°, gelbe Nadeln aus Alkohol. — *6-Methoxy-8-diäthylaminoacetylchinolin* (II), aus I mit Diäthylamin in Bzl. unter N₂ (3 Stdn., 40°) u. PAc.-Extraktion, rötliches Öl, Kp._{0,1} 150—160°; *Dipikrat*, C₁₆H₂₀O₂N₂ · 2C₆H₅O₇N₃, F. 142°, gelbe Prismen aus Aceton. Analog *6-Methoxy-8-di-n-butylaminoacetylchinolin* (III) aus I u. Di-n-butylamin (16 Stdn., 25°), rotes Öl, Kp._{0,5} 186—190°; *Dipikrat*, C₂₀H₂₅O₂N₂ · 2C₆H₅O₇N₃, Zers. 141°, gelbe Prismen aus Aceton. — Red. von II in methanol. HCl mit H₂ (+ ADAMS-Katalysator, Normaldruck, 25°, 30 Min.) ergab ein rotes Öl; daraus ein *Styphnat*, vielleicht C₁₆H₂₀O₂N₂ · C₆H₅O₈N₃, F. 164°, rote Nadeln aus Aceton. (J. chem. Soc. [London] 1948. 97—99. Jan. Dagenham, May and Baker Ltd., Res. Labor.) 173.3378

E. Pouterman und A. Girardet, *Synthese des 6- und 8-Trifluormethylchinolins*. 5- u. 7-Trifluormethylchinolin sind bereits bekannte Verbindungen. Für die Darst. der 6- u. 8-Derivv. war die Synth. von o- u. p-Trifluortoluidin nötig. Direkte Nitrierung von Trifluortoluol führte ausschließlich zur m-Nitroverbindung. Die Chlorierung von p-Nitrotoluol ergab bis 145° nur p-Nitrobenzylchlorid, über 180° trat Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor u. Oxydation der Methyl- zur Carboxylgruppe ein. Trichlorotoluol konnte mit einem Gemisch aus Salpetersäure u. Eisessig zur p-Nitroverb. (28%) u. o-Nitroverb. (7%) nitriert werden. Die Fluorierung des erhaltenen Gemisches machte keine Schwierigkeiten, aber die Trennung beider Isomeren führte zu keinem Erfolg. Trichlormethylbenzol, mit Antimon(III)-fluorid erhitzt, ergibt mit 96% Ausbeute Trifluormethylbenzol, das zum 3-Nitrotrifluormethylbenzol nitriert wurde. Red. u. Acetylierung führte zum 3-Acetaminotrifluormethylbenzol. Erneute Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig ergab nach Verseifung u. Reinigen mit Wasserdampf ein Gemisch von 2-Nitro-3-aminotrifluor-(I) u. 4-Nitro-3-aminotrifluortoluol (II). 6-Nitro-3-aminotrifluortoluol ist nicht mit Wasserdampf destillierbar u. bleibt zurück. Um I von II zu trennen, wird in die äther. Lsg. beider Isomeren HCl eingeleitet, wobei das Hydrochlorid von I sich abscheidet, während das von II in Lsg. bleibt. Nach Desaminierung werden die o- u. p-Nitrotrifluortoluole red. u. nach SKRAUP in die gewünschten Chinoline übergeführt. Bei der Desaminierung von I entsteht als Nebenprod. 2,2'-Dinitro-3,3'-di-(trifluormethyl)-diazaminobenzol.

Versuche: *Trifluortoluol*, aus Trichlorotoluol u. Antimon(III)-fluorid (theoret. Menge) unter rückfließendem Kochen über 10 Min., Kp. 98—99°, Ausbeute 86%. — *2-Nitro-3-aminotrifluortoluol* (I), F. 64°. — *4-Nitro-3-aminotrifluortoluol* (II), aus PAc. F. 101°. — *o-Nitrotrifluortoluol*, aus I u. 15%ig. alkohol. Äthylnitritlsg. F. 32,5°. Als Nebenprod. *2,2'-Dinitro-3,3'-di-(trifluormethyl)-diazaminobenzol*, C₁₄H₇O₂N₅F₆, aus A. gelbe Nadeln, F. 212°. — *p-Nitrotrifluortoluol*, in der gleichen Weise aus II. — *o-Trifluortoluidin*, aus der Nitroverb. mit Sn u. HCl in Eisessig. — *p-Trifluortoluidin*, C₇H₆NF₃, in gleicher Weise, F. 38°. Hydrochlorid ist wenig lösl. in Wasser. *Acetylverb.*, C₉H₆ONF₃, F. 152°. — *6-Trifluormethylchinolin*, C₁₀H₆NF₃, nach SKRAUP aus p-Tri-fluortoluidin, Kp.₇₁₄ 224°, F. 39° aus Petroläther. — *8-Trifluormethylchinolin*, C₁₀H₆NF₃, in gleicher Weise, Kp.₇₂₃ 252°, F. 66°. (Helv. chim. Acta 30. 107—12. 1/2. 1947. Lausanne.) 282.3378

E. Schlittler und Joh. Müller, *Eine neue Modifikation der Isochinolinsynthese nach Pomeranz-Fritsch*. Die bei der POMERANZ-FRITSCH-Synth. (vgl. Mh. Chem. 18. [1897.] I u. Liebigs Ann. Chem. 286. [1895.] I) früher durch Kondensation eines Arylaldehyds oder -ketons mit Aminoacetal erhaltenen SCHIFFSchen Basen ließen sich bei 100—120° in guten Ausbeuten durch Kondensation von substituierten Benzylaminen mit Glyoxalsemiacetal darstellen. Die ersteren wurden aus den entsprechenden Ketonen über die Oxime, das letztere aus Acroleindiäthylacetal über Glycerinaldehydacetal (vgl. FISCHER u. BAER, C. 1935. II. 835) erhalten. Der Ringschluß der SCHIFFSchen Basen wurde nach POMERANZ-FRITSCH durchgeführt. Es gelang nicht, auf dem neuen Weg *Papaverin* darzustellen. Zwar konnte aus Tetramethoxydiphenyläthylamin (vgl. ALLEN u. BUCK, C. 1930. I. 1622) u. Glyoxalsemiacetal eine *Schiffsche Base*, C₂₄H₃₃O₅N, Öl, Kp._{0,01} 150—160°, erhalten werden, jedoch gab diese bei Rk. in Schwefelsäure eine Base, C₂₀H₂₅O₄N, die rhombenförmige Krystalle bildete, umkrystallisierbar aus A. oder Bzl., F. 222—223°; *Pikrat*, feine gelbe Nadelchen, ziemlich schwer lösl. in heißem A., F. 233—234°. Andererseits zeigte diese Base gleiche Löslichkeits- u. Adsorptionsverhältnisse wie *Papaverin*.

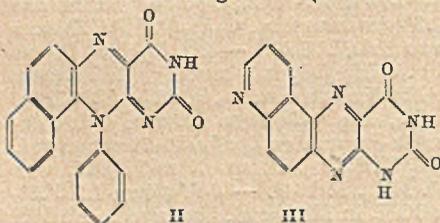
Versuche: Die aus Benzylamin u. Glyoxalsemiacetal erhaltene *Schiffsche Base*, Kp.₁₆ 155—156°, gab durch Ringschluß in konz. Schwefelsäure bei 160° *Isochinolin*, gefällt als *Pikrat*, aus A., F. 225—227°; *Jodmethylat*, F. 161—163°. — Aus m-Methoxybenzylamin u. Glyoxalsemiacetal: *Schiffsche Base*, Kp.₁₈ 185—186°; daraus *7-Methoxyisochinolin*; *Pikrat*, F. 194—195°; *Jodmethylat*, F. 196—198°. — Aus α-Phenyl-

äthylamin u. Glyoxalsemiacetal in Toluol: *Schiffsche Base*, Öl, Kp.₁₅ ca. 160°, daraus *1-Methylisochinolin*; *Pikrat*, F. 233—234°; *Sulfat*, C₁₀H₁₁O₄NS, aus A., F. 248—250°. — *m-Methoxyacetophenonoxim*, C₉H₁₁O₂N, aus *m-Methoxyacetophenon*, leicht lösl. in Ae., schwer lösl. in Hexan, aus letzterem Nadeln, F. 44—45°. α -[3-*Methoxyphenyl*]-*äthylaminhydrochlorid*, C₉H₁₄ONCl, aus vorigem durch Red. mit Natriumamalgam in A. + Essigsäure-Gemisch, Blättchen, F. 157—158°, Nadeln aus A. + HCl + Ae., F. 166—167°. Dessen freies *Amin*, Öl, gab mit Glyoxalsemiacetal in Toluol in Ggw. von wenig Pyridin eine *Schiffsche Base*, Öl, Kp._{0,4} 102—103°, die bei ca. 0° in 72%ig. Schwefelsäure übergang in *1-Methyl-7-methoxyisochinolin*, Öl, das zusätzlich ein nicht zu beseitigendes Mol. W. enthielt, Kp._{0,04} 83—85°, erstarrte bei 0°, beim Erwärmen auf dem KOFLER-Block zerflossen die Krystalle bei 19—21°, bei 25° wuchsen aus der Schmelze lange Nadeln, F. 37—38°, aus PAe. derbe Nadeln, F. 32—34°; *Pikrat* des vorigen, ident. mit dem, das nach der alten Meth. von POMERANZ-FRITSCH aus *m-Methoxyacetophenon* u. Aminoacetal dargestellt wurde, gelbe Nadelchen aus Aceton, F. 256—258°. Weitere Salze des vorigen: *Sulfat*, Nadeln, F. 260—262°, Plättchen aus A.-Ae., F. 266—268° Zers.; *Hydrochlorid*, Plättchen aus A.-Ae., F. 260—262°; *Jodmethylat*, schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 283—284° Zersetzung. (Helv. chim. Acta 31. 914—24. 30/4. 1948. Bascl, Univ., Pharmazeut. Anst.) 341.3416

J. H. Wilkinson und I. L. Finar, *Untersuchung der Eigenschaften von fluorsubstituierten 5-Aminoacridinen und verwandten Verbindungen*. III. Mitt. *Einige 5-Amino-1.2.2'.3'-pyridoacridine*. (II. vgl. C. 1948. II. 1416.) Beschreibung der Darst. von *5-Amino-1.2.2'.3'-pyridoacridin* (I), *4-Methoxy-5-amino-1.2.2'.3'-pyridoacridin* (II) u. *4-Fluor-5-amino-1.2.2'.3'-pyridoacridin* (III). Die Basen sind orangefelbe Substanzen, die dem *5-Aminoacridin* in ihren Eigg. ähneln, ihre Hydrochloride zeigen jedoch in Lsg. nur geringe oder keine Fluorescenz. III u. seine Mono- u. Dihydrochloride sind bemerkenswert weniger lösl. als I u. II. — Die geringe baktericide Wrkg. der Verbb. besitzt keine prakt. Bedeutung, gegen Trypanosomen sind I, II u. III unwirksam. — *4-Fluor-2-nitroacetanilid*, aus p-Fluoracetanilid u. Äthylnitrat in H₂SO₄ bei 0°, F. 71°; *4-Fluor-2-nitroanilin* (IV), orangerot, F. 93—94°. — *6-Fluor-8-nitrochinolin*, C₉H₆O₂N₂F (V), nach SKRAUP aus IV mit Glycerin, As₂O₅ u. konz. H₂SO₄ unterhalb 130°, orangefelbe Nadeln aus Bzl., F. 121°. — *6-Fluor-8-aminochinolin*, C₉H₇N₂F (VI), aus V in wss. A. mit Fe u. CaCl₂, F. 49°, Kp._{0,15} 110°. — *N-(6'-Fluor-8'-chinolyl)-anthranilsäure*, C₁₆H₁₁O₂N₂F (VII), aus VI mit o-Chlorbenzoesäure u. K₂CO₃ in Amylalkohol bei Ggw. von Cu-Bronze, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 234° Zers. — *5-Chlor-4-fluor-1.2.2'.3'-pyridoacridin*, C₁₆H₈N₂ClF (VIII), durch Cyclisierung von VII mit POCl₃, gelbe Prismen aus Bzl., F. 207—208°. — *4-Fluor-5-methoxy-1.2.2'.3'-pyridoacridin*, C₁₇H₁₁ON₂F (IX), aus VIII mit NaOCH₃ in Methanol, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 184°. — III, C₁₆H₈N₂F, aus IX mit NH₄Cl in wss. Methanol oder aus VIII u. (NH₄)₂CO₃ in Phenol, gelbe Prismen aus Pyridin, F. 297—298°; *Diacetylderiv.*, gelbe Platten aus wss. A., F. 227—228° Zers. — *N-(8'-Chinolyl)-anthranilsäure*, C₁₆H₁₂O₂N₂ (X), aus o-Jodbenzoesäure, 8-Amino-*chinolin* u. K₂CO₃ in Amylalkohol bei Ggw. von Cu-Bronze, goldgelbe Platten aus wss. A., F. 247°. — *5-Chlor-1.2.2'.3'-pyridoacridin*, C₁₅H₇N₂Cl (XI), aus X mit POCl₃, aus Bzl., F. 164°; *Monohydrat*, Nadeln aus alkohol. NH₃, F. 164°. — *5-Methoxy-1.2.2'.3'-pyridoacridin*, C₁₇H₁₂ON₂ (XII), aus XI mit NaOCH₃ in Methanol, braungelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 167—168°. — I, C₁₆H₁₁N₃, aus XII analog III, orangefelbe Prismen (+ $\frac{1}{2}$ C₂H₅OH) aus wss. A., F. 252°; *Diacetylderiv.*, C₂₀H₁₅O₂N₃, Prismen aus Bzl., F. 191—192°. — *N-(6'-Methoxy-8'-chinolyl)-anthranilsäure*, C₁₇H₁₄O₃N₂ (XIII), aus 6-Methoxy-8-aminochinolin analog X, gelbe Prismen aus A., F. 207°. — *5-Chlor-4-methoxy-1.2.2'.3'-pyridoacridin*, C₁₇H₁₁ON₂Cl (XIV), aus XIII analog XI, goldgelbe Nadeln aus alkohol. NH₃, F. 105—106° (wahrscheinlich Hydrat). — *4.5-Dimethoxy-1.2.2'.3'-pyridoacridin*, C₁₈H₁₄O₂N₂ (XV), aus XIV analog XII, braungelbe Rhomben aus 50%ig. Methanol, F. 205°. — II, C₁₇H₁₃ON₂, aus XV analog III; *Monohydrat*, braungelbe Prismen aus wss. A., F. 220°; *Monohydrochlorid*, orange Prismen, F. ~360°; *Diacetylderiv.*, C₂₁H₁₇O₂N₃, gelbe Platten aus A., F. 255—256° Zers. — *N-(6'-Chlor-8'-chinolyl)-anthranilsäure*, C₁₆H₁₁O₂N₂Cl, aus 6-Chlor-8-aminochinolin analog VII, gelbes Pulver, F. 206—209°, *Methylester*, C₁₇H₁₃O₂N₂Cl, Nadeln aus Methanol, F. 132°, Reinigung über das in W. schwer lösl. Sulfat. (J. chem. Soc. [London] 1948. 288—91. März. Dagenham, Essex, Techn. Coll. u. May and Baker Ltd.) 218.3424

Walter C. J. Ross, *Lipidlösliche Alloxazinderivate*. Die von LETTRÉ u. FERNHOLZ (C. 1940. II. 770) dargestellten u. geprüften lipidlösl. Alloxazinderivv. zeigten keine Beeinflussung des Krebszellenwachstums; nur *9-n-Butyl-5.6-benzisoalloxazin* sollte in vitro spezif. zerstörende Wrkg. zeigen. Nachprüfungen durch HADDOU bzw. LUDFORD (unveröffentlicht) ergaben weder am transplantierten WALKER-Ratten-

carcinom noch an Krebszellen in vitro einen derartigen Effekt. Weitere nunmehr dargestellte Deriv. haben keinen Einfl. auf das Tumorwachstum, einige, besonders II, bewirken Färbung des Fells der Albinoratten. Die Verb. wurden durch Kondensation aus o-Diaminen mit Alloxan oder von o-Diketonen mit 4,5-Diaminopyrimidinen erhalten. Verschied. Alloxazine können nur durch sehr hohe Trockentemp. oder Hochvakuumsublimation von Lösungsmitteln befreit werden; die Zersetzungstemp. der Substanzen sind unscharf, sie wurden in zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt. — *2-Nitro-1-aminonaphthalin*, aus α -Naphthylaminacetat durch Nitrierung nach HODGSON u. WALKER (J. chem. Soc. [London] 1933. 1205), Verseifung mit 5%ig. CH_3OH , KOH (1 Stde. kochen), Fälln mit W., Lösen des Nd. in Eisessig, Abscheidung des *4-Nitroisomeren* mit etwas konz. HCl u. Fälln des Filtrates mit W., F. 140—143°. Daraus *2-Nitro-1-anilinonaphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, mit K_2CO_3 , CuJ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (1 Stde., Rückfluß), F. 113—114°, orange Blättchen aus CH_3OH nach Chromatographie über Al_2O_3 . Daraus mit SnCl_2 in konz. HCl + A. (2 Stdn., Dampfbad), *2-Amino-1-anilinonaphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, F. 168—169°, farblose Prismen aus CH_3OH . Daraus mit Alloxan (I) u. Borsäure in Eisessig (30 Min., Dampfbad) *9-Phenyl-7,8-benzisalloloxazin* (II), $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, Zers. 360—365°, orangeroter Nd. aus Eisessig, lösl. in verd. NaOH mit Fluorescenz. — *6- oder 7-Phenylalloloxazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$, aus *3,4-Diaminodiphenyl* u. I in verd. HCl, Zers. 335°, gelber Niederschlag. — *3-Nitro-4-anilinodiphenyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, aus *3-Nitro-4-aminodiphenyl* mit K_2CO_3 , CuJ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 10 Stdn., F. 137—138°, orange Plättchen aus CH_3OH nach Chromatographie über Al_2O_3 . Daraus durch Red. mit Sn, A. u. konz. HCl (2 Stdn.) u. Kondensation mit I wie oben *6,9-Diphenylisalloloxazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, Zers. 380°, orangebraune Nadeln aus Eisessig. — *3-Nitro-4-(1'-naphthylamino)-diphenyl*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus *3-Nitro-4-aminodiphenyl*, α -Bromnaphthalin, K- u. Cu-Acetat (4 Stdn., Rückfluß) nach chromatograph. Reinigung, F. 146—147°, rote Blättchen aus CH_3OH . Daraus mit H_2 in A. (+ RANEY-Ni, 8 Stdn., 20°, Normaldruck), *3-Amino-4-(1'-naphthylamino)-diphenyl*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$, F. 184—185°, farblose Prismen aus CH_3OH -Aceton. Rk. mit I gelang nicht. — *6,7-Benzalloloxazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$, aus *2,3-Diaminonaphthalin* u. I in verd. HCl (10 Min., Rückfluß), Zers. 385°, rote Prismen durch Sublimation bei 280° u. 0,001 mm. — *1-(2'-Nitranilino)-naphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus p-Nitranilin, α -Bromnaphthalin, K_2CO_3 u. CuJ (3 Stdn.), F. 158—159°, rote Nadeln aus CH_3OH ; daraus mit H_2 + RANEY-Ni in A. in 1 Stde. *1-(2'-Aminoanilino)-naphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, F. 136 bis 138°, prismat. Plättchen aus Petroläther. Daraus mit I in Eisessig u. wenig konz. HCl (1 Std., Dampfbad), *9-(1'-Naphthyl)-isalloloxazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, Zers. 265°, gelbe Nadeln aus Eisessig. — *2-(2'-Nitranilino)-naphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus o-Nitranilin, β -Chlornaphthalin, K- u. Cu-Acetat (3 Stdn., Rückfluß), F. 112—113°, orange Nadeln aus CH_3OH nach Chromatographie. Daraus mit H_2 + RANEY-Ni., *2-(2'-Aminoanilino)-naphthalin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, F. 84—85°, Nadeln aus Petroläther. Daraus mit I *9-(2'-Naphthyl)-isalloloxazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, Zers. 280°, oranges mikrokryst. Pulver. — *Benzyliden- β -naphthylamin*, aus β -Naphthylamin u. Benzaldehyd (1 Stde., Rückfluß), F. 102°.



Daraus *Benzyl- β -naphthylamin* mit H_2 + RANEY-Ni in A. in 2 Stdn., F. 68°, Prismen aus Petroläther. — *2-Benzylamino-1-p-toluolazonaphthalin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$, aus vorst. Verb. u. diazotiertem p-Toluidin in verd. wss.-alkohol. HCl bei 0°, F. 105—106°, orangefarbene Nadeln aus CH_3OH . Daraus in A. mit SnCl_2 u. konz. HCl auf dem Wasserbad *1-Amino-2-benzylaminonaphthalin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, F. 86—87°, Prismen aus Petroläther. Daraus mit I u. Borsäure in Eisessig (30 Min., Rückfluß), *9-Benzyl-5,6-benzisalloloxazin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, Zers. 295°, orange Nadeln aus Eisessig. — *2,4,5-Triaminopyrimidinsulfat*, nach TOTTER (J. biol. Chemistry 152. [1944.] 147) aus der Bisulfidverbindung. — *2-Imino-5,6,7,8-dibenzalloloxazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_5$, aus vorst. Verb. u. Phenanthrenchinon in sd. Eisessig (15 Min.), Zers. 400°, brauner Niederschlag. — *6-Aminochinolin*, aus 6-Nitrochinolin mit H_2 + Pd auf SrCO_3 in Alkohol. — *6-Amino-5-p-toluolazochinolin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, aus vorst. Verb. u. diazotiertem p-Toluidin in verd. HCl bei 0°, Zers. 245°, rote Nadeln aus CH_3OH . Daraus *5,6-Diaminochinolin* mit SnCl_2 u. konz. HCl im Wasserbad u. Fällung mit konz. HCl bei 0°, F. 149—150°. Daraus mit I *Pyridino-(3',2',5,6)-alloloxazin* (III), Zers. 400°, gelbes mikrokryst. Pulver aus HCOOH . (J. chem. Soc. [London] 1948. 219—24. Febr. London, Chester Beatty Res. Inst.)

173.3564

John C. Sowden, Die Nomenklatur gewisser Zuckerderivate. Die augenblickliche Nomenklatur für bestimmte Klassen von Zuckerverb. bezieht sich auf die Grund-

substanzen, aus denen sie aufgebaut sind, u. weniger auf ihre eigentliche Struktur. Die Anwendung der Nomenklatur auf Verb., die weniger asymm. Zentren besitzen als die Grundsubstanzen, nach denen sie genannt sind, führt zu mehreren Bezeichnungen für ein u. dieselbe chem. Verb., wie dies z. B. bei Osazonen u. Osotriazolen der Fall ist. Es wird deshalb vorgeschlagen, einfache systemat. Namen, die sich leicht ableiten lassen, einzuführen. So sollen die Phenylsazone von d-Glucose, d-Fructose, u. d-Mannose, die die gleiche Struktur besitzen, mit dem Namen *d-Arabohehexosephenylsazon* belegt werden, weil in ihnen das d-Arabofragment in der Konfiguration erhalten geblieben ist; das Hydrolysenprod. müßte dann *d-Arabohexon* heißen. Bei den Osotriazolen müßten danach die Phenylsotriazole von l-Sorbose, l-Gulose u. l-Idose *l-Xylohehexosephenylsotriazol* heißen. Da sich die 2-Desoxy-d-glucose nicht nur aus d-Glucose, sondern auch aus d-Mannose gewinnen läßt, wird der Name *d-Arabo-2-desoxyhexose* vorgeschlagen. — Weitere Beispiele vgl. Original. — Ein ähnlicher Nomenklaturentyp wurde kürzlich von WOLFROM, THOMPSON u. EVANS (C. 1947. 203) für die Trivialnamen von Ketosezuckern vorgeschlagen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1047. Mai 1947. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Banting Inst., Dep. of Chem.) 179.880

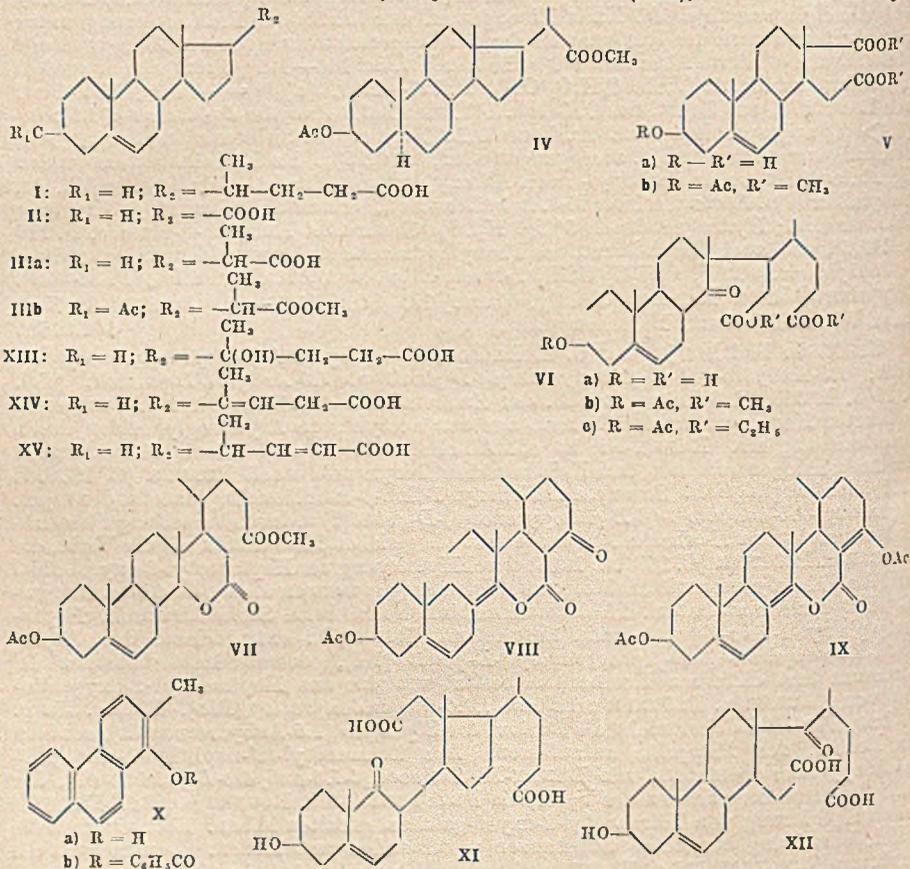
D. Tischtschenko und N. Nossowa, *3,6-Anhydro-d-glucosan-(1,5)-α-(1,4)* (*Anhydro-d-glucoseanhydrid*). Nach Einengen u. anschließender Fraktionierung unter vermindertem Druck des Rückstandes der bei Gasegeneratoranlagen auf Holzgrundlage anfallenden sogenannten „sauren W.“ erhielten Vff. bei 140—145° (5 mm) eine in großen Kristallen anfallende Verb. C₆H₇O₃(OH), F. 127—128°, [α]_D¹⁵ = +65,7°, Mol.-Gew. nach RAST 170, auf Grund des OH-Geh. 141, die als *3,6-Anhydro-d-glucosan-(1,5)-α-(1,4)* (I) angesprochen wird. Ausbeute 0,12% der organ. Substanz der Ausgangsfl., oder, falls von neutralen Fl. ausgegangen wird, bis 0,25%. I zeigt keine reduzierenden Eig. u. enthält weder Carbonyl- noch Alkoxygruppen. Es ist leicht lösl. in W., A., Methylalkohol u. Aceton, schwer lösl. in heißem Bzl., woraus bis 4,5 cm lange Kristalle erhaltbar sind; Hydrolyse durch 5%ig. H₂SO₄ führt zu 3,6-Anhydro-d-glucose, F. 119 bis 119,5°, die auch durch Darst. des Phenylhydrazons u. Osazons identifiziert wurde. — *Methylderiv.* von I, C₆H₇O₃(OCH₃), durch Einw. von Dimethylsulfat, F. 38—39°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1193—97. Juni 1948. Zentrales Wiss. Holzchem. Forschungsinst.) 146.910

Hewitt G. Fletcher jr. und C. S. Hudson, *1,5-Anhydro-4-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucit*, *1,5-Anhydro-6-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucit* u. *1,5-Anhydro-D-galaktit*. (Vgl. C. 1948. I. 540). *1,5-Anhydroverb.* der Zuckeralkohole u. ihrer Derivv. von genau definierter Konfiguration erhält man aus den acetylierten Arylthioglykosiden durch Desulfurierung mit RANEY-Ni in sd. Alkohol. Diese sind durch Kondensation der Acetalogenosen mit den K-Salzen der Thiophenole nach PURVER (C. 1930. I. 1121) leicht zugänglich. So wurde aus Phenyl-1-thio-β-cellobiosidheptaacetat der kryst. *Heptaacetyl-1,5-anhydro-4-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucit* (I) u. durch Verseifung desselben die Muttersubstanz II erhalten. II hatte fast die gleichen Konstanten wie die Verb., die MAURER u. PLOTNER (C. 1931. I. 1903) durch Hydrierung von Heptaacetyl-2-oxycellobial mit Pd als Katalysator mit nachfolgender Verseifung gewonnen u. als „*1,4-Glucosidostyracit*“ (IIa) bezeichnet haben. Höchstwahrscheinlich sind beide Stoffe identisch. Heptaacetylphenyl-1-thio-β-gentiobiosid lieferte mit RANEY-Ni entsprechend den *Heptaacetyl-1,5-anhydro-6-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucit* (III), dessen Muttersubstanz IV wiederum fast dieselben Konstanten besitzt wie der aus Heptaacetyl-2-oxycellobial von MAURER u. PLOTNER erhaltene „*1,6-Glucosidostyracit*“ (IVa). II bzw. III u. IV bzw. IVa sind daher nicht als Derivv. der Styracite (*1,5-Anhydromannit*), sondern als Derivv. des *Polygalits* aufzufassen. Aus Tetraacetyl-(2'-naphthyl-1-thio)-β-D-galaktopyranosid entstand mit RANEY-Ni *Tetraacetyl-1,5-anhydro-D-galaktit* (V), der völlig verschieden war von der Verb., die FREUDENBERG u. ROGERS (C. 1937. II. 3884) durch Hydrierung von Tetraacetyl-2-oxyl-d-galaktal erhalten haben. Ebenso waren die durch Verseifung bereiteten Substanzen voneinander verschieden. Demnach ist die Verb. von FREUDENBERG u. ROGERS wahrscheinlich als *1,5-Anhydro-D-talit* aufzufassen. — Die für II, IV u. VI angenommenen Strukturen wurden durch Oxydation dieser Verb. mit NaJO₄ bewiesen. II verbrauchte 3 Mol Perjodat unter Bldg. von 1 Mol H-COOH, IV 4 Mol Perjodat unter Bldg. von 2 Mol H-COOH unter Bldg. von 1 Mol H-COOH.

Versuche: *1,5-Anhydro-4-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucitheptaacetat*, C₂₈H₂₈O₁₇ (I), aus A. feine Nadelchen, F. 194—195°. [α]_D²⁰ = +4,0° (Chf.; c = 1,39), leicht lösl. in Chif., Aceton, unlösl. in W., Pentan. — *1,5-Anhydro-4-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucit*, C₁₂H₂₂O₁₀ (II), aus verd. A. prismat. Nadeln, F. 172° Zers. [α]_D²⁰ = +29,3° (W.; c = 4,64), unlösl. in Essigester, Pentan. — *Phenyl-1-thio-β-gentiobiosidhepta-*

acetat, C₃₃H₄₀O₁₇S, aus A. feine Nadelchen, F. 172°, [α]_D²⁰ = -22,7° (Chlf.; c = 1,64), leicht lösl. in Aceton, Chlf., fast unlösl. in W., Pentan. — 1,5-Anhydro-6-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucitheptaacetat, C₂₈H₃₆O₁₇ (III), aus A. F. 153°, [α]_D²⁰ = +13,0° (c = 1,27), lösl. in Methylcellosolve, Dioxan, Essigester, heißem n-Butanol, Bzl. u. Alkohol. — 1,5-Anhydro-6-(β-D-glucopyranosyl)-D-glucit, C₁₂H₂₂O₁₀ (IV), aus verd. A. dünne Prismen, F. 239–240°, [α]_D²⁰ = +3,6° (W.; c = 4,43), unlösl. in Bzl., Aceton, Essigester, Alkohol. — 1,5-Anhydro-D-galaktitetraacetat, C₁₄H₂₀O₈ (V), aus Ac. + Pentan oder A. + Pentan, F. 75–76°, [α]_D²⁰ = +49,1° (Chlf.; c = 0,82). — 1,5-Anhydro-D-galaktit, C₆H₁₂O₅, aus verd. A. kleine Prismen, F. 114–115°, [α]_D²⁰ = +76,6° (W.; c = 1,08), wenig lösl. in A., fast unlösl. in Essigester, Bzl., Pentan. (J. Amer. chem. Soc. 70. 310–14. Jan. 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 167.910

P. Wieland und K. Miescher, *Über Steroide. 74. Mitt. Abbauprodukte der Sterinoxydation. III. Untersuchung der Säurefraktion aus Cholesterin.* (73. vgl. Experimentia [Schweiz] 4. [1948.] 25.) Vff. untersuchen die sauren Anteile der Mutterlaugenprodd. der Oxydation von Cholesterinacetaldibromid mit Chromsäure nach Abtrennung der Δ⁵-3-β-Oxycholensäure (I) u. der Δ⁵-3-β-Oxytiocolensäure (II) in zwei Teilen. Aus den schwer lösl. Na-Salzen isolierten sie Δ⁵-3-β-Oxybisorcholensäure (IIIa), die wie ihr Methyl-



esteracetat (IIIb) mit Vergleichspräpp. übereinstimmte. Katalyt. Hydrierung von IIIb lieferte 3-β-Acetoxybisorcholensäuremethylester (IV), dessen Daten sich ebenfalls mit den in der Literatur angegebenen decken. Aus den leicht lösl. Na-Salzen wurde erstens Δ⁵-3-β-Oxytiobiliensäure (Va) gewonnen u. als solche wie als Dimethylesteracetat (Vb) identifiziert. Eine zweite Säure der Zus. C₂₄H₃₆O₆ erwies sich nach den experimentellen Befunden als eine ungesättigte Oxyketodicarbonsäure, für welche sich die Formel VIa der Δ⁵-3-β-Oxy-14.15-cholen-14-on-15.24-disäure als richtig erwies. Ihr Dimethylesteracetat (VIb) enthielt keine akt. H-Atome (ZEREWITINOFF); dessen Hydrierungsprod., das gegen Tetranitromethan immer noch ungesättigt war, aber zwei

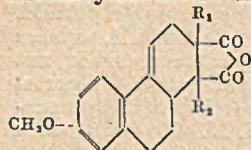
H-Atome mehr u. 1 Mol. Methanol weniger als Vib enthielt, entstand durch Red. der Carbonylgruppe zur Hydroxylgruppe, worauf unter Abspaltung von CH₃OH Lactonisierung mit einer der beiden Carbomethoxygruppen eintrat u. so das Lacton VII gebildet wurde. Behandlung von VIa mit Acetanhydrid führte zum β -Ketolacton VIII, welches sich in das Enolacetat überführen ließ. Die Dehydrierung des Diäthylesteracetats (VIc) mit Se führte nach Benzoylierung des phenol. Anteils zum 2-Methylphenanthrol-(1)-benzoat (Xb), das sich ebenso wie das daraus durch Verseifung erhaltliche freie 2-Methylphenanthrol-(1) (Xa) mit auf anderem Weg von WILDS u. BECK (C. 1945. II. 660) gewonnenen Präpp. als ident. erwies. VIa wäre demnach ein Prod. der Weiteroxydation von Δ^5 -3- β -Oxycholensäure (I), wahrscheinlich über die Verb. XI u. XII. In diesem Zusammenhang wird noch auf die weite Verbreitung von 14-Oxysteroiden sowie auf den leichten Übergang der natürlichen u. synthet. 14-Oxyverb. in die entsprechenden 14.15-ungesätt. Verb. hingewiesen. Auch IIIa läßt sich als Oxydationsprod. von I auffassen, wenn man annimmt, daß die weitere Oxydation am C₂₀ angreift u. die entstandene Orysäure XIII H₂O unter Bldg. einer Doppelbindung nach C₂₂ verliert. Diese zweifach ungesätt. Säure XIV würde leicht in die Säure XV übergehen, die dann oxydiert in IIIa verwandelt wird.

Versuche: Δ^5 -3- β -Oxybisantholensäure, C₂₂H₃₄O₃ (IIIa), aus den bei der Oxydation von Cholesterin erhaltenen Säuren, welche in H₂O schwer lösl. Na-Salze bilden, F. 292—293°. — Methylsteracetat, C₂₅H₃₈O₂ (IIIb), aus IIIa mit CH₃N₂ u. Acetanhydrid, F. 137—138°; $[\alpha]_D^{21} = -64 \pm 3^0$ (c = 0,946 in CHCl₃). — Δ^5 -3- β -Acetoxybisantholensäure, C₂₅H₄₀O₄ (IV), durch Hydrierung von IIIb mit PtO₂, F. 131 bis 132°; $[\alpha]_D^{22} = -5^0 \pm 2^0$ (c = 1,07 in CHCl₃). — Δ^5 -3- β -Oxy-14.15-cholen-14-on-15.24-disäure, C₂₄H₃₆O₆ (VIa), aus den bei der Oxydation von Cholesterin erhaltenen Säuren, welche in H₂O leicht lösl. Na-Salze bilden, F. 217—218°; $[\alpha]_D^{20} = -94^0 \pm 6^0$ (c = 0,602 in Alkohol). — Dimethylsteracetat, C₂₈H₄₂O₇ (VIb), aus VI mit CH₃N₂ u. Acetanhydrid, F. 90—91°; $[\alpha]_D^{25} = -86 \pm 3$ (c = 0,967 in CHCl₃). — Lacton VII, C₂₄H₄₀O₆, durch Hydrierung von VIb mit PtO₂, F. 154—155°; $[\alpha]_D^{21} = +28 \pm 6^0$ (c = 0,35 in A.). — Ketolacton VIII, C₂₈H₃₄O₆, aus VIa durch Kochen mit Acetanhydrid u. anschließende Dest. im Hochvakuum, F. 223—225° Zers.; $[\alpha]_D^{20} = +52^0 \pm 3^0$ (c = 1,20 in CHCl₃). — Acetat IX, C₂₈H₃₆O₆, aus VIII mit Acetanhydrid-Pyridin, F. 149—150°; $[\alpha]_D^{20} = +39 \pm 6^0$ (c = 0,361 in CHCl₃). — 2-Methylphenanthrol-(1)-benzoat, C₂₂H₁₆O₂ (Xb), aus VIc (erhalten aus VIa durch Veresterung mit A.-H₂SO₄ u. Acetylieren mit Acetanhydrid-Pyridin) durch Selendehydrierung u. anschließende Benzoylierung mit Benzoylchlorid-Pyridin, F. 176—178°. — 2-Methylphenanthrol-(1), C₁₅H₁₂O (Xa), aus Xb durch Verseifung mit alkohol. KOH, F. 124—126°. — Δ^5 -3- β -Oxyätiobiliansäure, C₁₉H₂₈O₅ (Va), aus der Acetonmutterlauge, die bei der Darst. von VIa hinterblieb, F. 251°; $[\alpha]_D^{27} = -74 \pm 3^0$ (c = 1,18 in A.). — Dimethylsteracetat, C₂₈H₃₈O₆ (Vb), aus Va mit CH₃N₂ u. Acetanhydrid, F. 150—151°; $[\alpha]_D^{27} = -88 \pm 4^0$ (c = 0,734 in CHCl₃). (Helv. chim. Acta 31. 211—19. 2/2. 1948. Basel, Forschungs-labor. der Ciba Akt.-Ges.)

359.4000

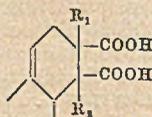
J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 75. Mitt. Hexahydrophenanthrendicarbonensäuren. Über östrogene Carbonsäuren. XXII. (74. vgl. vorst. Ref.) Frühere Arbeiten führten zu dem unerwarteten Ergebnis, daß in der Reihe der Doisyinsäuren östrogene Wirksamkeit nur dann auftritt, wenn Äthyl- u. Carboxylgruppe in der für östrogene Hormone „unnatürlichen“ cis-Stellung stehen. Eine weitere Prüfung dieser Tatsache schien jedoch angebracht, wofür die Herst. cis-ständig substituierter Verb. nach der Meth. der Diensynthesen geeignet erschien. Vff. beschreiben in dieser Arbeit die Darst. der für spätere Umsetzungen benötigten Hexahydrophenanthrendicarbonensäuren. Durch Anlagerung von Citraconsäureanhydrid (II) an 1-Vinyl-6-methoxy-3.4-dihydronaphthalin (I) (aus 6-Methoxytetralon) entstand ein Gemisch von Anhydriden (III u. IX), das mit NaOH für der freien 1-Methyl- bzw. 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäure (IV bzw. X) hydrolysiert wurde. IV ergab bei der Dehydrierung mit Pd-Tierkohle 1-Methyl-7-methoxyphenanthren (V), das sich als ident. mit einer aus 1-Methyl-7-methoxyphenanthren-2-carbonsäure hergestellten Verb. erwies. Analoge Dehydrierung von X führte zum 2-Methyl-7-methoxyphenanthren (XI), das mit dem Dehydrierungsprod. der 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure ident. war. Aus IV wurde mit CH₃N₂ der Dimethylester VI erhalten, der mit Pd-Tierkohle zum 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäuredimethylester (VII) hydriert wurde; 10%ig. Chlorwasserstoffsäure in Eisessig wandelt VI in einen isomeren Ester, dem wahrscheinlich die Formel VIII zukommt, um. Analog konnte aus dem Dimethylester von X (XII) 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäuredimethylester (XIII) dargestellt werden; XII lieferte unter Einw. von HCl-Eisessig 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonensäuredimethylester (XIV), der bei energ. alkal. Ver-

seifung in die freie *Dicarbonsäure* XV übergang. Beim Schmelzen bzw. Kochen mit Acetanhydrid lieferte XV das Anhydrid XVI. Energ. Dehydrierung von XV mit Pd-Tier-



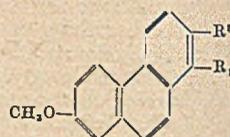
III $R_1 = H; R_2 = CH_3$

IX $R_1 = CH_3; R_2 = H$



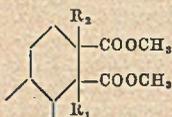
IV $R_1 = H; R_2 = CH_3$

X $R_1 = CH_3; R_2 = H$



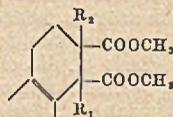
V $R_2 = H; R_1 = CH_3$

XI $R_2 = CH_3; R_1 = H$



VII $R_1 = CH_3; R_2 = H$

XIII $R_1 = H; R_2 = CH_3$



VIII $R_1 = CH_3; R_2 = H$

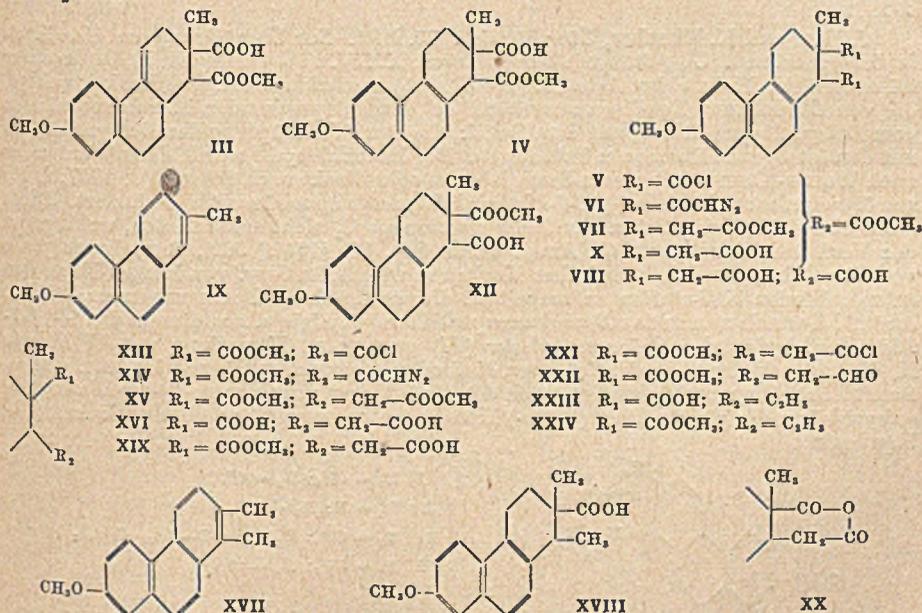
XIV $R_1 = H; R_2 = CH_3$

kohle lieferte XI, womit die Möglichkeit einer eventuellen Methylgruppenwanderung bei der Einw. von HCl-Eisessig auf XII ausgeschlossen wird.

Versuche: 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure, $C_{18}H_{20}O_5$ (IV), aus I u. Citraconsäureanhydrid, F. 216° Zers. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester (XII), aus der äther. Mutterlauge von IV, nach Behandlung mit CH_2N_2 , F. 106—107°. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{18}O_4$ (III), durch Schmelzen von IV, F. 124—125°. — 1-Methyl-7-methoxyphenanthren, $C_{16}H_{14}O$ (V), durch Dehydrierung von IV mit Pd-Tierkohle in Aceton im Bombenrohr bei 320°, F. 132—133°. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester, $C_{20}H_{24}O_5$ (VI), aus IV mit CH_2N_2 , F. 161—162°. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester, $C_{20}H_{26}O_5$ (VII), aus VI mit Pd-Tierkohle u. H_2 , F. 127—128°. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester, $C_{20}H_{24}O_5$ (VIII), aus VI durch Einw. von 10%ig. Eisessig-HCl, F. 84°. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure, $C_{18}H_{20}O_5$ (X), durch Verseifung von XII mit KOH, F. 178—180° Zers.; daraus mit CH_2N_2 wieder der Dimethylester XII. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{18}O_4$ (IX), durch Schmelzen von X, F. 141—142°. — 2-Methyl-7-methoxyphenanthren (XI), durch Dehydrierung von X mit Pd-Tierkohle, F. 143°. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester, $C_{20}H_{26}O_5$ (XIII), aus XII mit Pd-Tierkohle u. H_2 , F. 108°. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäuredimethylester, $C_{20}H_{24}O_5$ (XIV), aus XII durch Einw. von 10%ig. Eisessig-HCl, F. 90—92°. — XIV konnte mit Pd-Tierkohle in Eisessig nicht hydriert werden. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure, $C_{18}H_{20}O_5$ (XV), aus XIV durch Verseifung mit KOH, F. 182—183°. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{18}O_4$ (XVI), aus XV mit Acetanhydrid bzw. durch Schmelzen von XV, F. 163—164°. — Durch Wasscrzugabe zu einer Lsg. von XVI in Pyridin konnte das Anhydrid XVI wieder zur Dicarbonsäure XV gespalten werden, aus der mit CH_2N_2 wieder der Dimethylester XIV gewonnen wurde. — 2-Methyl-7-methoxyphenanthren, $C_{16}H_{14}O$ (XI), durch Dehydrierung von XV mit Pd-Tierkohle in Aceton im Bombenrohr bei 320°, F. 143°, gab keine F.-Depression mit dem aus der Säure X erhaltenen Präparat. (Helv. chim. Acta 31. 219—23. 2/2. 1948.) 359.4000

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 76. Mitt. Monodehydromarrianol- und -doisynolsäure. Über östrogene Carbonsäuren. XXIII. (75. vgl. vorst. Ref.) 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure (Ia) u. ihr Isomeres mit der Doppelbindung in ditertiärer Stellung, 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure (IIa) bzw. deren Dimethylester (I bzw. II) bilden die Ausgangsstoffe für die in vorliegender Arbeit beschriebenen Verbindungen. Diese Phenanthrendicarbonsäuren sollen nach Ersatz der 1-Carboxylgruppe durch die Äthylgruppe über Monodehydromarrianol- in Monodehydrodoisynolsäuren umgewandelt werden. — Behandlung von I bzw. II mit K_2CO_3 oder verd. KOH führte zu Halbestern, die sich mit CH_2N_2 in die entsprechenden Diester zurückverwandeln lassen. Einw. von Oxalylechlorid auf die beiden Halbestere ergab — offenbar unter dem Einfl. des entstehenden HCl — dasselbe Säurechlorid, das mit CH_2N_2 das gleiche Diazoketon lieferte. Dieses ließ sich nach der Meth. von ARNDT u. EISTERT über die entsprechenden

Ester zu einer homologen *Dicarbonsäure* der Formel $C_{19}H_{22}O_5$ aufbauen. Energ. Dehydrierung mit Pd-Tierkohle führte zum *2-Methyl-7-methoxyphenanthren* (IX). Daraus ergibt sich, daß bei der Halbverseifung die Estergruppe am C₂ hydrolysiert wurde, wobei aus I→III u. aus II→IV entstanden, die beide das *Säurechlorid* V lieferten. Die Umsetzungen über das *Diazoketon* VI u. den *Ester* VII führten zur *1-Carboxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-essigsäure* (VIII). VII lieferte bei Halbverseifung den *Halbester* X. — Um nun die gewünschten *Halbester* mit freier Carboxylgruppe in 1-Stellung zu erhalten, wurde das *Anhydrid* von IIa (XI) mit Na-Methylat behandelt, wobei der *Halbester* XII entstand. Weitere Umsetzung mit Oxalylchlorid u. CH_2N_2 führte über das *Säurechlorid* XIII u. das *Diazoketon* XIV zum *Diester* XV, aus welchem durch Verseifung *2-Carboxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1-essigsäure* (XVI) gewonnen wurde. Dehydrierung von XVI ergab ein Prod., das sich mit dem vergleichsweise aus der *1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (XVIII) hergestellten *1.2-Dimethyl-7-methoxyphenanthren* (XVII) als ident. erwies. XVI ergab bei Behandlung mit Acetanhydrid das *Anhydrid* XX. XV konnte zum *Halbester* XIX verseift werden, der mit Oxalylchlorid des *Säurechlorid* XXI u. weiter durch Hydrierung den *Halbaldehyd* XXII lieferte. Dieser führte über das *Semicarbazon* zur *1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure* (XXIII) bzw. zu deren *Methylester* XXIV. XXIII u. XXIV erwiesen sich in der Mischprobe mit der von ANNER u. MIESCHER (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1889) auf anderem Wege hergestellten α -7-Methylmonodehydrodoisynolsäure bzw. ihrem *Ester* als identisch. Desgleichen konnte die physiol. Wirksamkeit bestätigt werden, wonach XXIII an der kastrierten Ratte mit einer Schwellendosis von 0,1 γ östrogen wirksam ist. Damit ist ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß in diesen hochwirksamen α -Doisynolsäuren die Äthylgruppe am C₁ in cis-Stellung zur Carboxylgruppe am C₂ steht.

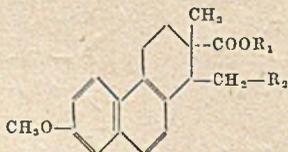


Versuche: *2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.9.10.11-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure-1-monomethylester*, $C_{19}H_{22}O_5$ (III), aus I durch Verseifung mit K_2CO_3 , F. 180 bis 182°; daraus mit CH_2N_2 wieder I. — *Diazoketon* VI, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, Darst. des *Säurechlorids* V aus III mit Oxalylchlorid in absol. $CHCl_3$ u. anschließende Behandlung mit CH_2N_2 , F. 157° Zers. — *2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure-1-monomethylester*, $C_{19}H_{22}O_5$ (IV), aus II durch Verseifung mit verd. KOH, F. 178°; daraus mit CH_2N_2 wieder II. — *Diazoketon* VI, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, Darst. des *Säurechlorids* V aus II u. anschließende Behandlung mit CH_2N_2 , F. 157°, keine F. Depression mit aus III hergestelltem VI. — *1-Carboxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-essigsäure*, $C_{19}H_{22}O_5$ (VIII), aus VI mit Ag_2O in CH_3OH u. anschließender Verseifung des Esters mit KOH, F. 180–181°. — *1-Carbomethoxy-2-methyl-7-methoxy-*

1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-essigsäuremethylester, C₂₁H₂₈O₆ (VII), aus VIII mit Diazomethan, F. 65—66°. — 2-Methyl-7-methoxyphenanthren, C₁₆H₁₄O (IX), durch Dehydrierung von VIII mit Pd-Tierkohle, F. 143°, keine F.-Depression mit früher hergestelltem Präparat. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure-2-monomethylester, C₁₆H₂₂O₅ (XII), aus dem Anhydrid (XI) von IIa mit Na-Methylat, F. 145—147°; daraus mit CH₂N₂ wieder IIa. — 2-Carboxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1-essigsäure, C₁₉H₂₂O₆ (XVI), Darst. des Säurechlorids XIII aus XII mit Oxalylchlorid, Behandlung von XIII mit CH₂N₂ zum Diazoketon XIV, Umsetzung mit Ag₂O zum Dimethylester XV u. anschließende Verseifung mit KOH, F. 210—212° Zers. — Dimethylester von XVI C₂₁H₂₈O₆ (XV), aus XVI mit CH₂N₂, F. 69—70°. — 2-Carbomethoxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1-essigsäure, C₂₀H₂₄O₅ (XIX), aus XV durch Halbverseifung mit K₂CO₃, F. 133—134°. — Anhydrid XX, C₁₉H₂₀O₄, aus XVI mit Acetanhydrid, F. 147 bis 148°. — 1.2-Dimethyl-7-methoxyphenanthren, C₁₇H₁₆O (XVII), durch Dehydrierung von XVI mit Pd-Tierkohle, F. 154°, keine F.-Depression mit einem Präp., das durch Dehydrierung von 1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure mit Pd-Tierkohle hergestellt wurde. — Semicarbazon des 2-Carbomethoxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1-acetaldehyds, Darst. des Säurechlorids XXI aus XIX mit Oxalylchlorid u. anschließende Behandlung von XXI mit Pd-Tierkohle nach ROSEN MUND führte zum Halbaldehyd XXII, dieser mit Semicarbazidacetat zum Semicarbazon, F. 171—172°. — α-7-Methylmonodehydrodoisynsäuremethylester, C₂₀H₂₆O₃ (XXIV), aus dem Semicarbazon von XXII mit Na u. Hydrazinhydrat u. nachfolgender Behandlung der Rohsäure mit CH₂N₂ u. (CH₃)₂SO₄, F. 75—76°, keine F.-Depression mit früher hergestellter Verbindung. — α-7-Methylmonodehydrodoisynsäure, C₁₈H₂₄O₃ (XXIII), durch Verseifung von XXIV mit KOH, F. 170—172°, keine F.-Depression mit früher hergestellter Verbindung. (Helv. chim. Acta 31. 229—36. 2/2. 1948.)

359.4000

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 77. Mitt. Zur Überführung von Marrianol-in Doisynsäuren. Über östrogene Carbonsäuren. XXIV. (76. vgl. vorst. Ref.) In einer früheren Mitt. (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1895) beschrieben Vff. eine Reaktionsfolge, die von Östron bzw. Equilenin ausgehend zu den entsprechenden Monocarbonsäuren vom Doisynoltypus führte, mit dem Zweck, die ster. Verknüpfung der Doisynsäuren mit den östrogenen Hormonen festzulegen. Der Halbaldehyd I wurde damals entweder nach WOLFF-KISNER über sein Semicarbazon oder direkt nach SOFFER (C. 1947. I. 16) zur östrogen unwirksamen (+)β-7-Methylbisdehydrodoisynsäure (II) reduziert. Diese recht energ. Methoden ließen eine Isomerisation am C₁ nicht ausschließen, wohingegen das Verf. von HAUPTMANN (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 562), Benzylmercaptale von Steroidketonen durch einfaches Kochen in wss. A. in Ggw. von RANEY-Ni zu den entsprechenden KW-stoffen aufzuspalten, die erwünschten Bedingungen zu erfüllen scheint. I wurde nun in das Benzylmercaptal III verwandelt u. aus diesem der (+)β-7-Methylbisdehydrodoisynsäuremethylester (IV) gewonnen. Verseifung von IV lieferte II, die sich mit der nach den früheren Methoden gewonnenen Säure als ident. erwies. Somit ist die Annahme bestätigt, nach der die östrogen unwirksame (+)β-Bisdehydrodoisynsäure die gleiche ster. (trans-) Konfiguration aufweist wie das wirksame (+)-Equilenin.

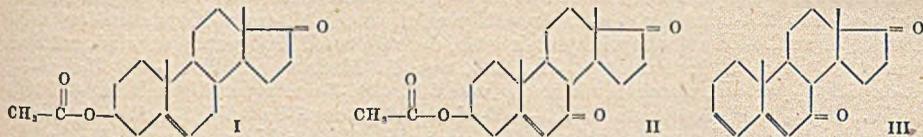
I R₁ = CH₃; R₂ = CHOII R₁ = H; R₂ = CH₃III R₁ = CH₃; R₂ = CH(S-CH₂-C₆H₅)IV R₁ = CH₃; R₂ = CH₃

Versuche: Benzylmercaptal des 7-Methylmarrianolsäure-1-halbaldehyds (III), aus dem Halbaldehyd IV u. Benzylmercaptan mit ZnCl₂ u. Na₂SO₄; gefärbtes Harz. — (+)β-7-Methylbisdehydrodoisynsäuremethylester, C₁₉H₂₂O₃ (IV), aus III mit RANEY-Ni in A., F. 99°. — (+)β-7-Methylbisdehydrodoisynsäure, C₁₈H₂₀O₃ (II), aus IV durch Verseifung mit KOH, F. 256—258°. (Helv. chim. Acta 31. 405—08. 15/3. 1948.)

359.4000

J. R. Billeter und K. Miescher, Über Steroide. 78. Mitt. Abbauprodukte der Sterinoxydation. IV. Isolierung von Δ³⁻⁵-Androstadiendion-(7.17). (77. vgl. vorst. Ref.) Oxydation des Cholesterinacetatdibromids mit Chromsäure nach RUTZKA lieferte verschied. Körper, die, vor allem Ketone, als Semicarbazone abgetrennt werden konnten. Aus den Mutterlaugenfraktionen dieser Verb. konnten Vff. durch Hochvakuumdest.

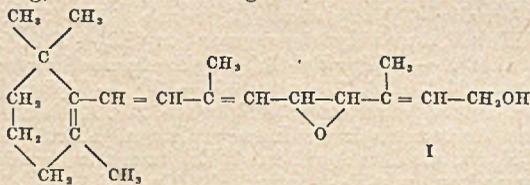
eine Verb. der Bruttoformel $C_{19}H_{24}O_2$ isolieren, die mit $C(NO_2)_4$ nur eine schwache gelbe Färbung u. mit CCl_3COOH keine ROSENHEIM-Rk. gab. Nach Sublimation im Hochvakuum zeigte sie die hohe Drehung -327° , weswegen ihr Vff. in Analogie zu $\Delta^{3,5}$ -Androstadienol-(17)-on-(7) u. $\Delta^{3,5}$ -Cholestadienon-(7) die Konst. eines $\Delta^{3,5}$ -Androstadienion-(7.17) (III) zuschrieben. Sie bewiesen die Richtigkeit dieser Annahme durch Teilsynth., indem sie *trans*-Dehydroandrosteronacetal (I) mit Chromsäure zum Δ^5 - β -Acetoxyandrostendion-(7.17) (II) oxydierten, das bei Verseifung unter gleichzeitiger H_2O -Abspaltung III lieferte. Dieses synthet. Prod. erwies sich mit dem oben beschriebenen als identisch. II u. III entwickeln, wie die analogen 3.5-Diene ohne 7-Ketogruppe, beim Erwärmen einen starken Zederngeruch. Mit diesem Abbauprod. des Cholesterinacetats wurde zum ersten Male ein im Ring B oxydiertes Deriv. aufgefunden.



Versuche: $\Delta^{3,5}$ -Androstadiendion-(7.17), $C_{19}H_{24}O_2$ (III), aus der oben beschriebenen Mutterlauge, F. 164° ; $[\alpha]_D^{25} = -327 \pm 5^\circ$ ($c = 0,56$ in A.); Semicarbazon, $C_{20}H_{22}O_2N_3$, F. $285-290^\circ$ Zers. — Δ^5 - β -Acetoxyandrostendion-(7.17), $C_{22}H_{28}O_4$ (II), aus *trans*-Dehydroandrosteronacetal (I) durch Chromsäureoxydation, F. 184° ; $[\alpha]_D^{24} = -74 \pm 4^\circ$ ($c = 1,00$ in A.); Monosemicarbazon, $C_{22}H_{31}O_4N_3$, F. 251° ; Disemicarbazon, $C_{22}H_{34}O_4N_6$, F. 320° . — $\Delta^{3,5}$ -Androstadienion-(7.17), $C_{19}H_{24}O_2$ (III), aus II durch Verseifung mit Salzsäure in Methanol, F. 164° ; $[\alpha]_D^{22} = -337 \pm 5^\circ$ ($c = 1,02$ in A.); Semicarbazon, F. $285-290^\circ$ Zers. (Helv. chim. Acta 31. 629—32. 15/3. 1948.)

359.4000

G. W. Troitzki, *Der Zusammenhang zwischen Struktur und Absorptionsspektrum von Stoffen der Gruppe des Vitamins A*. Die Frage von chem. Umwandlungen des Vitamins A u. von Carotinoiden im tier. Organismus läßt sich u. a. auf spektrophotometr. Wege durch Unters. von Zwischenprodd., die sich in der unverseifbaren Fraktion von Organextrakten befinden, klären. Vf. unterzieht die Absorptionsspektren der Polyene einer eingehenden rechner. Betrachtung, wobei bes. die Lage von 3 Maxima der Carotinoide untersucht wird. Auf Grund der zu beobachtenden Regelmäßigkeiten berechnet Vf. die Maxima für mit Nr. 1—3 bezeichnete Gruppen einer Reihe von Stoffen mit 2—11 Doppelbindungen, beginnend mit dem Butadien u. fortschreitend zum Vitamin A₁,



α -Carotin, Isocarotin usw. Die tabellar. wiedergegebenen Gesetzmäßigkeiten beziehen sich auf Stoffe, wie Polycenalkohole, KW-stoffe u. einige Säuren. Auf Grund der gebrachten Daten läßt sich nun umgekehrt aus dem Absorptionsspekt. von aus dem tier. Organismus isolierten Prodd. auf ihre Struktur schließen. So findet Vf., daß das bei der Oxydation von gut gereinigten Präpp. von Vitamin A₁ erhaltene Chromogen A₁ mit dem Chromogen 574 u. einer von KARRER durch Oxydation von Vitamin A₁ isolierten Substanz ident. ist. Es wird ihr von Vf. die Strukturformel I zugeschrieben. Auch in den Auszügen der Leber verschied. Tiere weist Vf. neben Vitamin A₁ Chromogen 574 nach. (Биохимия [Biochimia] 13. 7—15. Jan./Febr. 1948. ZKWI, Pathophysiol. Abtlg.)

146.4000

Alfred Dornow und Heinrich Machens, *Über einige Analoga des Heterovitamins B₁*. Nachdem früher gezeigt war, daß gemäß den Analogien zwischen Thiazol u. Pyridin beim Ersatz der Thiazolkomponente des Vitamins B₁ durch 2-Methyl-3-[α -oxyäthyl]-pyridin (BAUMGARTEN u. DORNOW, C. 1940. I. 3401) bzw. durch 3-[α -Oxyäthyl]-pyridin (DORNOW, C. 1940. I. 2802) schwach wirksame (Taubentest) „Heterovitamine B₁“ entstehen, wurden 3-Acetylpyridin, 2-Methyl-3-acetylpyridin u. 6-Methyl-3-acetylpyridin mit der Pyrimidinkomponente des Aneurins gekuppelt, wobei ebenfalls Verb. mit schwacher Wrkg. entstanden. Das 2.6-Dimethyl-3-acetylpyridin, ferner 2.4.6-Trimethyl-3-acetylpyridin u. 2.6-Dimethyl-3-[α -oxyäthyl]-pyridin bilden infolge der in α - u. α' -Stellung befindlichen Methylgruppen keine N-Pyridiniumsalze. Das Kuppelungsprod. von 6-Methyl-3-[α -oxyäthyl]-pyridin mit der Pyrimidinkomponente des Vitamins B₁ war physiol. unwirksam.

Versuche: 3-Acetyl-N-[(4-amino-2-methylpyrimidyl-5)-methyl]-pyridiniumbromidhydrobromid, C₁₃H₁₆ON₄Br₂, durch Erhitzen von 4-Amino-2-methyl-5-brommethylpyrimidindihydrobromid mit 3-Acetylpyridin auf 120°, aus Methanol derbe Prismen, F. 225°. — 2-Methyl-3-acetyl-N-[(4-amino-2-methylpyrimidyl-5)-methyl]-pyridiniumbromidhydrobromid, C₁₄H₁₈ON₄Br₂, analog aus 2-Methyl-3-acetylpyridin, Prismen, F. 235°. — 6-Methyl-3-acetyl-N-[(2-methyl-4-aminopyrimidyl-5)-methyl]-pyridiniumbromidhydrobromid, C₁₄H₁₈ON₄Br₂, analog aus 6-Methyl-3-acetylpyridin, Krystalle, F. 233°. — 2.4.6-Trimethyl-3-acetylpyridin, C₁₀H₁₃ON, durch mehrtägiges Erhitzen von Acetylaceton mit überschüssigem Ammoniumacetat oder -oxalat oder mit Acetylacetonimin. Ausbeute >75%. Wasserhelle, hygroskop. Fl., nach Mäusekot riechend, Kp.₁₆ 120°; Pikrat, C₁₆H₁₆O₈N₄, Würfel oder Säulen, F. 137° Zers.; die freie Base ließ sich (wie die folgende Verb.) nicht mit H₂ + PtO₂ hydrieren. — 2.4-Dimethyl-3-acetylpyridin, aus 2.4-Dimethylnicotinsäureäthylester durch CLAISEN-Kondensation mit Essigester zu 2.4-Dimethylpyridoylessigester, der mit verd. HCl gespalten wird, mäßige Ausbeute, Kp.₁₆ 123°; Pikrat, C₁₅H₁₄O₈N₄, aus A. Nadeln, F. 121°. — 6-Methyl-3-[α-oxyäthyl]-pyridin, durch Hydrierung von 6-Methyl-3-acetylpyridin mit H₂ + PtO₂ in W., Kp.₁₀ 135°, Ausbeute 88%. — 6-Methyl-3-[α-oxyäthyl]-N-[(2-methyl-4-aminopyrimidyl-5)-methyl]-pyridiniumbromidhydrobromid, C₁₄H₂₀ON₄Br₂, aus 6-Methyl-3-[α-oxyäthyl]-pyridin u. 4-Amino-2-methyl-5-brommethylpyrimidindihydrobromid durch Stehenlassen über Nacht bei 40° in Nitromethan, kleine Prismen aus A., F. 229° (Chem. Ber. 80, 502—05. Dez. 1947. Hannover, TH.) 115.4000

Alfred Dornow und Wilhelm Schacht, Über die Darstellung des 3-(β-Oxyäthyl)-pyridins. Nachdem bei Ersatz des 4-Methyl-5-[β-oxyäthyl]-thiazols im Vitamin B₁ durch 4-Methyl-5-[α-oxyäthyl]-thiazol eine aneurit. unwirksame, durch 2-Methyl-3-[α-oxyäthyl]-pyridin aber eine wirksame Verb. erhalten war, wird das 3-[β-Oxyäthyl]-pyridin (aus Pyridinaldehyd-(3) über 3-[β-Aminoäthyl]-pyridin) synthetisiert u. mit der Pyrimidinkomponente des Aneurins gekuppelt.

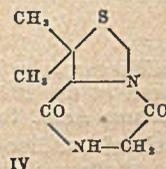
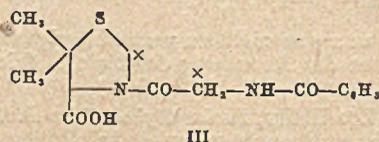
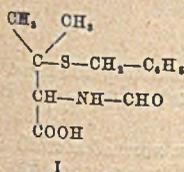
Versuch: Chinolin wurde mit HNO₃ (D. 1,4) (bei 0—5°, anschließend erwärmen u. eindampfen zur Trockne) quantitativ in Chinolinsäurenitrat, C₇H₅O₂N·HNO₃, aus verd. HNO₃, F. 152—154°, übergeführt. Durch 3std. trockenes Erhitzen auf 200—210° entstand daraus zu 85—90% Nicotinsäure, F. 224—226°. Diese wurde in bekannter Weise über den Methylester, das Hydrazid u. das Nicotinylnbenzulsulfohydrazid in Pyridinaldehyd-(3), Kp.₁₃ 83—90°, verwandelt, der mit Malonsäure kondensiert β-[Pyridyl-(3)]-acrylsäure (I) ergab (90—95%). — β-[Pyridyl-(3)]-propionsäure, C₈H₉O₂N, durch Hydrierung von I mit H₂ + PtO₂ in W., aus A. oder Essigester, F. 160 bis 162°. — β-[Pyridyl-(3)]-propionsäuremethylester, C₉H₁₁O₂N, mit CH₃OH u. H₂SO₄, Kp.₁₂ 134,2—134,4°, Ausbeute 75—80%. — β-[Pyridyl-(3)]-propionsäureamid, C₈H₁₀ON₂, aus dem Ester mit konz. NH₃ bei ca. 20°. Ausbeute quantitativ, sehr leicht löslich in W., aus Aceton glasklare kurze Prismen, F. 118—119°. — 3-[β-Aminoäthyl]-pyridin, C₇H₁₀N₂, aus dem Amid durch Erhitzen mit Hypobromitlg., Ausbeute 65—70% sehr hygroskop. u. CO₂-empfindlich, Kp.₁₄ 115,0—115,4°; Dipikrat, C₇H₁₀N₂·2C₆H₃O₇N₃, aus W. Blättchen oder Nadeln, F. 211—212°. — 3-[β-Oxyäthyl]-pyridin, C₇H₉ON (II), aus 3-[β-Aminoäthyl]-pyridin in nH₂SO₄ mit NaNO₂ bei ca. 0°, anschließend erhitzt, kalt mit KOH im Vakuum eingeengt u. mit CO₂ abgeschieden, Ausbeute 75—80%; Kp.₁₀ 144,0—144,5°; Urethan, C₁₁H₁₄O₂N₂, mit Phenylisocyanat, aus W. Schuppen, F. 100—102°. — 3-β-[Oxyäthyl]-N-[(4-amino-2-methylpyrimidyl-5)-methyl]-pyridiniumchloridhydrochlorid, C₁₃H₁₈ON₄Cl₂·H₂O, aus II durch lstd. Erwärmen mit 4-Amino-2-methyl-5-chlormethylpyrimidinhydrochlorid in Nitromethan auf 40°. Aus dem Filtrat kristallisieren Drusen, Umfällung aus Methanol mit Aceton, F. 212—214°, Ausbeute 45—48% (Chem. Ber. 80, 505—09. Dez. 1947. Hannover, TH.) 115.4000

Fritz Micheel, Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen. Vf. gibt eine Übersicht über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbb. mit 42 Literaturangaben. Nach einführenden Betrachtungen über Proteine mit gewissem Kohlenhydratgeh. u. über Glykoproteide, behandelt der Hauptteil die Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbb. der Bakterien, die Blutgruppensubstanz A, sowie Synthesen analoger Verbb., einschließlich neuerer bisher unveröffentlichter Arbeiten des Verfassers. (Angew. Chem. Ausg. A 59, 212—15. Juli/Aug. 1947. Münster i. W., Univ., Chem. Inst.) 392.4010

P. Agatow, Alkylderivate des Tabakmosaikvirusproteins. (Vgl. C. 1943. I. 1478.) Um zu entscheiden, welche Gruppen des Tabakmosaikvirus dessen Aktivität bewirken, alkylierte Vf. dieses Protein mit Hilfe von Diazoessigsäureäthylester in wss. Medium. Zu einer wss. Lsg., die das Protein in einer Konz. von 0,5% enthielt, wurde das gleiche Vol. einer 1/15 mol. Lsg. von KH₂PO₄ gegeben u. die Lsg. mit 0,1nH₂SO₄ auf

pp 4 gebracht. Nach Abkühlen auf 3—5° wurde mit einer im Verhältnis zum Protein doppelten Menge Diazolsg. versetzt u. die Reaktionslg. bei 3—5° für die Verss. bereit gestellt. Prüfung der Lsg. unter Verwendung von Blättern von *Nicotiana glutinosa* ergab, daß das Virus seine nekrot. Wrkg. verloren hatte. Es ließ sich zeigen, daß die Blockierung der akt. Gruppen durch mehrtägige Dialyse mit dest. W. in der Kälte wieder aufgehoben werden kann. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 429—30. 21/10. 1947. Inst. für Mikrobiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.4010

L. H. Werner, A. Wettstein und K. Miescher, *Synthese Penicillin-ähnlicher, acylierter Dipeptide*. III. Mitt. (II. vgl. *Helv. chim. Acta* 29. [1946.] 1874.) Es wird die Synth. zweier acylierter, sich von den opt.-akt. Penicillaminen (β . β -Dimethylcysteinen) ableitender Dipeptide beschrieben. d.l.-S-Benzyl- β . β -dimethylcystein (vgl. II. Mitt.) wurde zur Trennung in die opt. Antipoden nach DU VIGNEAUD u. PATTERSON (C. 1935. II. 3528) mittels Ameisensäure u. Acetanhydrid bei 50—60° in die N-Formylverb. (I) umgewandelt. Diese wurde in absol. Methanol mit Brucin behandelt, wobei das Brucinsalz der l-Komponente von I zuerst auskristallisierte. Nach ihrer Isolierung wurden beide Komponenten einzeln durch Schütteln mit nNH₃ u. Chlf. gespalten u. aus den dabei erhaltenen rohen akt. Formen durch Verseifung mit sd. verd. HCl die Formylgruppen abgespalten. Aus den beiden Benzyl-dimethylcysteinen wurde die Benzylgruppe durch Behandlung mit Na in fl. NH₃ entfernt, u. die nach HCl-Zusatz erhaltenen rohen Hydrochloride von l- bzw. d-Penicillamin ergaben beim Umsatz mit wss.-alkohol. CH₂O die l- bzw. d-5.5-Dimethylthiazolidin-4-carbonsäure (II). Die Konfiguration wurde ermittelt durch Vgl. mit der aus Penicillin gewonnenen d-II. (Penicillin-Na wurde mit schwachem Alkali hydrolysiert, die neutralisierte Lsg. mit HgCl₂ gefällt u. der Nd. mit H₂S zersetzt. Das so erhaltene rohe d-Penicillamin wurde mit CH₂O zu d-II umgesetzt.) — Beide Isomeren von II lieferten mit CH₂N₂ die Methyl ester, die mit Hippurylchlorid in Chlf. umgesetzt wurden zu den opt.-akt. N-Hippurylderiv., woraus mit methylalkohol. NaOH die freien N-Hippuryl-5.5-dimethylthiazolidin-4-carbonsäuren (III) erhalten wurden. — Beim Vers. zur Darst. opt.-akt. Dipeptide mit aliph. Acylrest bildeten sich (wohl unter teilweiser Racemisierung u. Abspaltung der Acylreste) die opt.-akt. Diketopiperazinderiv. der Konst. IV, z. B. aus dem Methyl ester der d-II mit Acetätsäurechlorid nach anschließender alkal. Verseifung eine Substanz, die Vff. als Mol.-Verb. des d-IV mit der gesuchten d-N-Acetylglucyl-5.5-dimethylthiazolidin-4-carbonsäure (V) ansehen. — Beide Antipoden von III wurden in 2%ig. Lsg. im Platten- u. Verdünnungstest gegen *Staph. aureus* als unwirksam befunden. Beide unterscheiden sich von dem kürzlich synthetisierten d-Phenylpenicillin (vgl. DU VIGNEAUD u. Mitarbeiter, *Science* [New York] 104. [1946.] 431.) nur durch das Fehlen einer Bindung zwischen den gekennzeichneten (X) beiden C-Atomen u. den Mehrgeh. von je 1 H-Atom an diesen C-Atomen. Es wird daraus geschlossen, daß die Öffnung des β -Lactamringes zwischen diesen C-Atomen für die Inaktivierung des Penicillins ausreicht. — Zur Prüfung ihrer Wirksamkeit wurden mehrere Substitutionsprodd. von Thiazolidin-4-carbonsäure (vgl. II. Mitt.) hergestellt durch Umsatz von d.l.-Cysteinhydrochlorid mit Aldehyden. Einige von ihnen waren auf *Staph. aureus* von ähnlicher (geringer) Wrkg. wie d.l.-Thiazolidin-4-carbonsäure selbst.



Versuche (alle FF. kor.) : d.l.-I, C₁₃H₁₇O₃NS, Krystalle aus Methanol, F. 147 bis 149°. — *Brucinsalz des l-I*, C₃₆H₄₃O₇N₂S, äußerst hygroskop. Krystalle, aus Methanol F. 96—100°; [α]_D²³ = -6 bis -10° (c = 1 in Methanol). — *S-Benzyl-β.β-dimethylcystein*, C₁₂H₁₇O₂NS, Krystalle aus Methanol. l-Form, F. 184—185°; [α]_D²¹ = +97° (c = 1,085 in nHCl). d-Form, F. 184—185°; [α]_D²¹ = -96° (c = 1,100 in nHCl). — *l-C₅H₁₁O₂NS*, l-Form, Krystalle aus wss. A., F. 193—195° Zers.; [α]_D²² = -119° (c = 0,982 in nHCl); *Hydrochloridhydrat von l-II*, (C₉H₁₁O₄NS)₂·HCl·H₂O, Krystalle aus W., F. 184—185°; [α]_D²³ = -102° (c = 0,970 in nHCl). d-Form, F. 192—194° Zers.; [α]_D²¹ = +114° (c = 1,30 in nHCl); *Hydrochloridhydrat von d-II*, (C₉H₁₁O₄NS)₂·HCl·H₂O, F. 184—185°; [α]_D²³ = +102° (c = 1,041 in nHCl). — III, C₁₅H₁₅O₄N₂S,

d-Form, Krystalle aus Essigester, F. 161—162°; $[\alpha]_D^{23} = +78^\circ$ ($c = 0,976$ in A.).
l-Form, F. 161—162°; $[\alpha]_D^{23} = -78^\circ$ ($c = 0,794$ in A.). — *Mol.-Verb. von d-IV mit d-V*, $C_{10}H_{16}O_4N_2S + C_8H_{12}O_2N_2S$, aus dem Hydrochloridhydrat von *d*-II u. CH_2N_2 , wurde wie oben der rohe Ester bereitet, in Ggw. von Chlf. u. Pyridin unter Kühlung mit Acetursäurechlorid (MAX, Liebigs Ann. Chem. 369. [1909.] 286) umgesetzt u. das Reaktionsprod. mit wss.-methanol. NaOH verseift. Krystalle aus Essigester u. aus W., F. 176—178°; $[\alpha]_D^{22} = +116$ —118° ($c = 0,636$ in A.). In den Mutterlaugen fand sich *d*-I-V (vgl. unten). — *Mol.-Verb. von l-IV mit l-V*, $C_{10}H_{16}O_4N_2S + C_8H_{12}O_2N_2S$, analog aus dem Hydrochloridhydrat von *l*-II, F. 176—178°; $[\alpha]_D^{23} = -113^\circ$ ($c = 0,985$ in A.). — *d*-I-V, $C_{10}H_{16}O_4N_2S$, aus dem Methylester von *d*-II mit Acetursäurechlorid u. Verseifung des rohen Esters von *d*-I-V mit wss.-methanol. NaOH, Krystalle aus Essigester u. W., F. 200—202°. — *d*-I-2-Methylthiazolidin-4-carbonsäure, $C_5H_9O_2NS$, aus *d*-I-Cysteinhydrochlorid durch mehrstd. Stehen bei 20° in A. mit 1 Äquivalent Acetaldehyd, Krystalle aus wss. A., F. 152—156°. Analog *d*-I-2-Isopropylthiazolidin-4-carbonsäure, $C_7H_{13}O_2NS$, F. 170—175°, u. *d*-I-2-*n*-Hexylthiazolidin-4-carbonsäure, $C_{10}H_{19}O_2NS$, F. 147—150°. (Helv. chim. Acta 30. 432—40. 1/2. 1947. Basel, Ciba A. G.) 115.4010

Norbert Neuss, Über Polyene. Turbenthal: Furrer. 1947. (53 S.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Roger J. Williams and Lewis F. Hatch, An Introduction to Organic Chemistry. 5th ed. London: Macmillan and Co. Ltd. 1948. (XII+608 S.) 26 s.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Jacques Winter, Über die Anziehung der Makromoleküle in den Flüssigkeiten auf eine große Entfernung. Es ist sehr wahrscheinlich, daß zwischen biolog. Makromoll. Anziehungskräfte auf größere Entfernung hin bestehen. Diese Anziehungen wurden von ROTHEN quer durch Filme beobachtet; es ist aber anzunehmen, daß sie auch in fl. Medium vorhanden sind. Durch elektronenmikroskop. Unters. konnte eine deutliche Orientierung von Bakteriophagen nach einer Bakterie zu beobachtet werden. Die Anziehungen im fl. Medium haben den Charakter der Selektivität u. der Nichtaggregationsfähigkeit. Es kann sich nicht handeln um ähnliche Entfernungen, noch um VAN DER WAALSsche Kräfte noch um Valenzkräfte. Vf. versucht das Phänomen mit Hilfe der Strukturigg. der Fl. mit besonderer Berücksichtigung der Molekülschwärme zu erklären. Die biolog. Makromoll. haben Dimensionen von der Größenordnung von einigen Hundert Å, vergleichbar denen der Molekülschwärme. Sie bilden demnach feste Strukturen, welche in einem Gitter variabler u. fluktuierender Strukturen von gleichen Dimensionen verstreut sind. Vf. versucht nun, die gegenseitige Einw. der Makromoll. u. der Schwärme durch elektrostat. Felder zu erklären. Schemat. wird die folgende Deutung gegeben: Zwei Makromoll. M u. M' sind durch α Ketten von n Schwärmen verknüpft. Sei A das Potential der Einw. der Makromoll. mit den benachbarten Schwärmen, E die Einwirkungsenergie zweier benachbarter Schwärme (A, E negativ) u. p das mittlere statist. Gewicht der ausgewählten Strukturen. Die mittlere potentielle Energie des Syst. ist dann

$$\alpha [2A + (n-1)E] \frac{1}{p^n} e^{-\frac{[2A + (n-1)E]}{KT}}$$

Wenn die Werte von p, E, A u. α eine nicht zu vernachlässigende Anziehung für $n \sim 20$ geben, dann ist das Phänomen der Anziehung der biolog. Makromoll. erklärt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 704—06. 1/3. 1948.) 110.4102

S. Balakrishna Rao und Leo Heller, Freies Glykokoll im Blute von normalen und mit Sarkomen behafteten Ratten. Vf. untersuchten den Glykokollspiegel im Blute n. u. sarkomkranker Ratten. Große, deutliche Unterschiede wurden nicht gefunden. Geringe, aber nicht regelmäßige Abweichungen bei den kranken Tieren waren anscheinend mehr auf Nekrosen, Infektionen u. Hämorrhagien im Tumor zurückzuführen als auf das neoplast. Wachstum. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 25. Nr. 9. 1—7. Juni 1948. Stockholm, Univ., Inst. für Organ.-chem. Forsch.) 273.4160

Hans von Euler und Leo Heller, Freies Alanin im Blute von normalen und mit Sarkomen behafteten Ratten. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten mit experimentell erzeugten Tumoren scheint der Alaninspiegel des Blutes etwas erniedrigt zu sein, u. zwar bei prim. Benzpyrentumoren deutlicher als bei JENSEN-Sarkomen. Durch sek. Änderungen in den Tumoren scheint dieser Effekt noch etwas verstärkt zu werden. Die Unter-

schiede sind jedoch so gering, daß sie nicht als charakterist. gelten können. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 25. Nr. 22. 1—10. Juni 1948.) 273.4160

Hans von Euler, Zur Biochemie der Tumorentwicklung und Tumورهemmung (Vgl. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 21. [1945.] Nr. 6 u. Ser. A. 21. [1945.] Nr. 12.) Untersucht wurde der Geh. an Ribonucleinsäure (I) u. Desoxyribonucleinsäure (II) in Leber u. Milz bei n. u. Sarkomratten. Beide Organe enthalten bei Tumortieren etwas mehr I u. II als bei n.; doch ist der Unterschied zu gering, um charakterist. zu sein. Das Verhältnis I:II zeigt keine deutlichen Unterschiede. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 25. Nr. 5. 1—7. Juni 1948. Stockholm, Univ., Inst. für Organ.-chem. Forsch.) 273.4160

H. Weil-Malherbe, Die Wirkung von lipoidhaltigen und lipoidfreien Lösungsmitteln auf die Art der Ausscheidung und die carcinogene Wirksamkeit von 3.4-Benzpyren nach subcutaner Injektion bei der Maus. Zur subcutanen Injektion von 3.4-Benzpyren (I) wurde synthet. Tricaprylin mit 3% Cholestanol (II) oder mit 2% Ascorbylpalmitat (III) benutzt. II rief eine erhöhte Ausscheidung von I hervor, die mit einer Steigerung des Wachstums implantierter Sarkome verbunden ist. Die Ausscheidung von I wurde andererseits von III temporär für 6—7 Wochen verzögert. Dieser Verzögerung folgte eine Periode erhöhter Ausscheidung. Dementsprechend wurde eine Wrkg. von III auf das Tumorstadium nicht beobachtet. (Biochemic. J. 42. Proc. XXXIII. 1948. Durham, Univ., Med. School.) 362.4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Léon Velluz, Robert Jequier und Cyrille Plotka, Beziehungen zwischen Polyphosphorsäurederivaten hinsichtlich ihrer Wirksamkeit. (Vgl. C. 1948. II. 741.) Vff. vergleichen Wrkg. u. Toxizität ihrer Thiamintriphosphorsäure (I) mit denjenigen der Adenosintriphosphorsäure (II) u. stellen im wesentlichen eine gleiche Wirkungsintensität u. -weise mit unterschiedlicher Wirkungsdauer fest. II wirkt zwar in kleineren Dosen, hat dafür aber im Gegensatz zu I eine sehr flüchtige Wirkung. Die gleichen Wirksamkeitsparallelen bestehen nicht zwischen I u. Thiaminpyrophosphat, was auf die Spezifität von an Vitamin B₁ angelagerten Polyphosphorsäureketten (Cocarboxylase) hindeuten würde. Vff. nehmen die Möglichkeit an, durch Triphosphorylierung des Thiamins an Stelle der NEUBERG'schen Cocarboxylase (Pyrophosphorsäureester des Aneurins) zu einem neuen Coenzymtyp zu kommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1855—57. 31/5. 1948.) 401.4210

G. Dessaux, Über die Phosphomonoesterasen des Hepatopankreas von Helix pomatia L. Aus dem Leberpankreas der Schnecke (*Helix pomatia* L.) konnten Extrakte gewonnen werden, die drei verschied. Phosphormonoesterasen enthielten. Eine Form war wohl ident. mit der von KARRER (Festschr. Al. Tschirch 1926, 421) beschriebenen (Optimum bei pH 3, gehemmt durch Mg⁺⁺, nicht durch Mn⁺⁺ oder F⁻, gleich wirksam gegen α - u. β -Na-Glycerinphosphat). Eine zweite Form zeigte das Optimum bei pH 5, wurde durch Mn⁺⁺ aktiviert u. durch F⁻ stark gehemmt u. war gegen β -wesentlich aktiver als gegen α -Phosphat. Das dritte Enzym besaß den gleichen spezif. Aktivitätsunterschied, wirkte jedoch optimal bei pH 8—9 u. wurde durch Mg⁺⁺ u. Mn⁺⁺ aktiviert. (C. R. Séances Soc. Bibl. Filiales 142, 337—40. März 1948. Lyon, Labor. pour Physiologie Générale.) 273.4210

George W. Schwert, Hans Neurath, Seymour Kaufman und John E. Snoko, Die spezifische Esterasewirksamkeit von Trypsin. Kryst. enzymat. einheitliches Trypsin zeigt eine Esterasewrkg. gegen spezif. Ester von Aminosäurederivaten. Dabei werden α -Benzoyl-L-argininmethylester (I) u. α -p-Toluolsulfonylargininmethylester etwa 60 mal rascher hydrolysiert als die entsprechenden Amide. Die Wrkg. erfolgt optimal bei pH 8. Über pH 11 wird keine Spaltung durch Trypsin beobachtet. Dabei wird in Rechnung gestellt, daß über pH 8 auch eine nichtenzymat. Spaltung erfolgt. Als Standardbedingungen gelten: pH 8, 25° u. Substratkonz. 0,006—0,025 molar. Die Katalyse der Ester erfolgt an den gleichen akt. Flächen wie die der Amide. — Im Gegensatz zu früheren Angaben ist α -p-Toluolsulfonyl-L-argininamid ein typ. Substrat von Trypsin; es wird sogar rascher gespalten als das α -Benzoyl-L-argininamid. — Obwohl I auch durch Chymotrypsin gespalten wird, bleibt II unangegriffen. — Die Äthylester von Carbobenzoxyglycyl-L-tyrosin u. von Carbobenzoxyglycyl-D,L-phenylalanin werden durch Chymotrypsin leicht hydrolysiert. Dies zeigt, daß die Aminosäureesterasewrkg. allg. den proteolyt. Enzymen zukommen kann. (J. biol. Chemistry 172, 221—39. Jan. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) 256.4210

J. Percy Baumberger und Naomi Fried, Magnesium als Aktivator von Antinvasin. Nach HAAS (J. biol. Chemistry 163, [1946.] 63) existiert im Serum ein Faktor, Antin-

vasin genannt, welcher die Wirksamkeit von *Hyaluronidase* auf Hyaluronsäure herabsetzt. Vff. zeigten an gereinigter *Hyaluronidase* (SCHERING Co.), daß die Wrkg. von Antivasin durch Citrat gehemmt wird. Die Wrkg. konnte nicht durch Ca, wohl aber durch Mg wiederhergestellt werden. Auch der bei Dialyse eintretende Verlust an Wrkg. kann durch Mg wiederhergestellt werden. (J. biol. Chemistry 172. 347—48. Jan. 1948. California, Stanford Univ.) 256.4210

Jacques Monod und Anne-Marie Torriani, *Synthese eines Polysaccharids vom Typ der Stärke aus Maltose in Gegenwart eines Bakterien-Enzym-Extraktes*. Der Enzymextrakt wurde durch Vorreiben der Bakterien des Stammes ML (Coli), der vorher auf Maltose gezüchtet war, durch Extraktion mit mol./10 Phosphatpuffer (pH 6,8) (I) gewonnen. Nach 2std. Zentrifugieren (12500 Umdrehungen) wurde die überstehende Fl. mit 75% gesätt. Ammoniumsulfat gefällt. Der Nd. wurde mit I wieder aufgenommen, noch zweimal mit 50% gesätt. Ammoniumsulfat gefällt u. 5 Stdn. bei 10° unter Rühren gegen dest. W. dialysiert. Der gebildete Nd. wurde abzentrifugiert u. in I wieder gelöst. Die besten Extrakte machen aus Maltose 660 μ Mol Glucose pro Stde. je mg N bei 28° (pH 6,8) frei. Am Schluß der Rk. gibt die Fl. eine intensive Blaufärbung mit J, die auf die Bldg. eines Polysaccharids vom Typ der Stärke hinweist. Durch 3std. Hydrolyse mit H_2SO_4 bei 100° wird eine der Hälfte der angewandten Maltose entsprechende Menge Glucose erhalten. Anorgan. Phosphat beeinflußt die Rk. nicht. Lactose, Saccharose, Melibiose, Cellobiose, α -Methylglucosid, β -Methylglucosid reagieren nicht mit den Extrakten. Die Rk. ist die gleiche mit gereinigten, mit rohen Extrakten u. mit mit Toluol behandelten Bakterien. Vff. vermuten einen neuen Enzymtyp, für den sie den Namen: „Amylomaltase“ vorschlagen. Aus auf Glucose gezüchteten Bakterien konnten Vff. keine wirksamen Extrakte erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 240—42. 19/7. 1948.) 362.4210

Jacques Monod, Anne-Marie Torriani und Joël Gribetz, *Über eine aus einem Stamm von Coli Escherichia mutabile extrahierte Lactase*. Aus einem auf Lactose gezüchteten Stamm (L+) von Coli Escherichia mutabile wurden durch Extraktion mit Phosphatpuffer (mol./10, pH 6,8), partielle Rsinigung durch Zentrifugieren u. fraktionierte Fällungen mit Ammoniumsulfat enzymat. wirksame Extrakte erhalten. (Zur Technik vgl. vorst. Ref., Gewinnung eines „Amylomaltase“-Extraktes zur Synth. eines stärkeähnlichen Polysaccharids aus Coli ML.) Die Extrakte spalten Lactose hydrolyt. zu Glucose (I) u. Galaktose (II). I wurde manometr. im WARBURG-App. durch Oxydation mit der I-Oxydase von *Penicillium notatum* zu Gluconsäure u. Zers. des gebildeten H_2O_2 durch Katalase bestimmt. II wurde als Osazon identifiziert. — Bei mol./100 Lactosekonz. verläuft die Rk. proportional der Enzymkonzentration. Die Wrkg. wird durch die Zahl der in 1 Stde. bei 28° (pH 6,8) durch 1 mg N (KJELDALL) entsprechende Enzymmenge gespaltenen Lactose-Moll. bestimmt. Die besten Extrakte hydrolysieren 2000 bis 2500 Moleküle. — Saccharose, Melibiose, Cellobiose u. Maltose werden nicht gespalten. Extrakte von (L-)-Bakterien oder auf I gezüchteten (L+)-Bakterien sind unwirksam. Auf II gezüchtete (L+)-Bakterien zeigen eine etwas geringere Wrkg. auf Lactose. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 315—16. 26/7. 1948.) 362.4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Sidney Dickinson und Margaret A. Keay, *Das Wachstum der Phytophthora infestans (Mont.) von Bary auf künstlichem Nährboden*. Ein neuer Nährboden für *Phytophthora infestans* enthält: 2,5% Erbsenmehl, 2,5% Saccharose, 1% Agar u. dest. Wasser. Zucker, Agar u. die halbe Menge des W. werden 15 Min. unter Druck sterilisiert, dann werden Erbsenmehl u. der Rest des W. (40°) zugegeben, darauf wird das Gemisch 18—24 Stdn. aufbewahrt u. schließlich 6 Min. unter Druck sterilisiert. Das Erbsenmehl wird aus unter Glas auf Sand gewachsenen Gartenerbsen gewonnen. Die Blätter u. Stengel der 2—3 in. großen Pflanzen werden auf Glasplatten 2—3 Stdn. im elektr. Ofen bei 55—60° getrocknet und darauf gemahlen. (Nature [London] 162. 32. 3/7. 1948. Cambridge, School of Agricult. Chem. u. Potato Stat.) 362.4310

J. A. Roper und H. McIlwain, *Darstellung und bakterielle Wirkung einiger der Glutaminsäure verwandten Verbindungen. Ihre Anwendung zur mikrobiologischen Bestimmung kleiner Mengen Glutamin*. Folgende Substanzen hatten weder hemmende Wrkg. auf das Wachstum von *Streptococcus faecalis* oder eines glutaminabhängigen *S. β -haemolyticus*, noch auf deren Glykolyse oder NH_3 -Bldg. aus Glutamin (alles d.l-Verbb.): α -Amino-, α -Propyl-, α -Amino- β -butyl- u. α -Amino- β -octylbernsteinsäure, α -Amino-adipinsäure, α -Aminopimplylsäure, α -Aminoundecan- α , β -dicarbonsäure, α -Amino- α -methylvaleriansäure, α -Amino- β -furylpropionsäure, α -Amino- γ -methylsulfinylbutter-

säure (außer bei *S. β-haemolyticus*), α -Amino- γ -methylsulfonylbuttersäure, Glutaminsäureäthylester. Keine dieser Substanzen kann bei den glutaminabhängigen Streptokokken dieses ersetzen. (Das Sulfon hemmt *Escherichia coli*.) — Hemmend auf die Streptokokken wirken dagegen *N*-(γ -Glutamyl)-hydroxylamin u. -hydrazin (auch dessen Acetonderiv., nicht das Benzalderiv.), sowie die analogen Asparaginsäurederivate. Der Angriffspunkt der Hydroxamsäure ist unbekannt, der der Hydrazide u. des Sulfoxyds ist der Glutaminsäure- bzw. Glutaminstoffwechsel. — Die Empfindlichkeit des β -haemolyticus-Stammes gegen das Sulfoxyd kann zur mikrobiolog. Best. von Glutamin in Anwesenheit von Glutaminsäure u. Ammonsalzen benutzt werden: durch Zusatz von 0,01 mol. Sulfoxyd wird die Verwertbarkeit der Glutaminsäure als Ersatz von Glutamin gehemmt, wonach letzteres aus dem photometr. gemessenen Wachstum der Kokken bestimmt werden kann.

Versuche: γ -Glutamylhydrazin, $C_5H_{11}O_3N_3$, 1,5 H₂O, aus dem Äthylester mit 50%ig. Hydrazinhydrat, Krystalle aus verd. A., F. 165°; Pikrat $C_5H_{11}O_3N_3 \cdot C_6H_5O_2N_3$, gelbe Krystalle aus 5%ig. A., F. 190° Zers.; Aceton-(γ -glutamyl)-hydrazon, $C_8H_{15}O_3N_3$, Krystalle aus verd. Aceton, F. 171°. Benzaldehyd-(γ -glutamyl)-hydrazon, $C_{12}H_{15}O_5N_3$, Krystalle aus verd. A., F. 192° Zers. — β -Asparagylhydrazin, $C_7H_9O_3N_3$, aus Asparaginoanhydrat u. Hydrazin, Krystalle aus verd. A., F. 194—195° Zers. — *N*-(γ -Glutamyl)-hydroxylamin, $C_5H_{11}O_4N_2$, aus neutralisiertem Hydroxylaminhydrochlorid u. Glutaminsäureäthylester, Nadeln aus verd. A., F. 155°. — *N*-(β -Asparagyl)-hydroxylamin, $C_7H_9O_4N_2$, aus Asparaginmonohydrat u. Hydroxylaminsulfat, Krystalle aus verd. A., F. 179—180° Zers. — *d.l.*- α -Amino- γ -methylsulfonylbuttersäure, $C_6H_{11}O_3NS$, aus *d.l.*-Methionin u. H₂O₂ in Eisessig, Krystalle aus verd. A., F. 240° Zers. — Vorschrift zur Best. von Glutamin vgl. Original. (*Biochemic. J.* 42. 485—92. 1948. Sheffield, Univ.) 107.4320

H. McIlwain, J. A. Roper und D. E. Hughes, *Beziehungen zwischen Wachstum und Glutaminstoffwechsel bei Streptokokken*. Der schon früher vermutete Zusammenhang zwischen Glutamin(I)-Stoffwechsel u. Wachstum von Streptokokken wurde bestätigt (vgl. vorst. Ref.). Die Wirkungsweise von gewissen strukturell der Glutaminsäure(II) verwandten Verb. verläuft nach zwei Richtungen: Der mit z. B. der Glykolyse gekoppelte Übergang von II + NH₃ in I wird durch α -Amino- γ -methylsulfonylbuttersäure, der ebenfalls z. B. mit der Glykolyse verbundene Abbau von I zu II + NH₃ dagegen durch γ -Glutamylhydrazin gehemmt. — Nur Zusatz von I (oder Arginin) zu hiervon abhängigen *S. β*-haemolyticus führt zu der Glykolyse parallel gehender *h*-NH₃-Bldg.; unwirksam sind: NH₄Cl, CH₃NH₃Cl (CH₃)₂NH₂Cl, C₂H₅NH₃Cl, *l*- oder *d.l.*-Glutaminsäure, Glutarsäuremonoamid, α -Acetamidoglutarsäureamid, *d.l.*-Uramidoglutarsäure, Pyrolidon- α -carbonsäure (u. deren Amid), Asparagin, Asparaginsäure, Prolin, Citrullin. Das für den I-Abbau verantwortliche Enzymsyst. konnte nicht in zellfreier Form erhalten werden. — Die für die Verhinderung der NH₃-Bldg. nötige Menge von γ -Glutamylhydrazin ist abhängig von der vorhandenen I-Konzentration. Ebenfalls hemmend auf NH₃-Bldg., Glykolyse u. Wachstum wirken Tetrachlor- u. Tetraiodfluorescein, Bromsulphalein, Phenolphthalein, Fluorescein, Trijodfluorescein, Eosin, Propamidin, Jodacetat u. KCN. Da aber Überschüsse von I hier nicht enthemmend wirken, auch die Größenordnung der Wirksamkeiten eine andere ist, kann der Angriffspunkt hier nicht der I-Abbau wie höchstwahrscheinlich beim Hydrazinderiv. sein. — Die Fähigkeit I-unabhängiger Streptokokken zur Synth. von I aus II + NH₃ wurde nachgewiesen. In deren Zellen tritt eine vorübergehende Anhäufung sowohl von synthet. wie von zugesetztem I ein, nicht dagegen bei I-abhängigen Kokken. — α -Amino- γ -methylsulfonylbuttersäure verhindert diese Anhäufung von synthetisiertem I u. in gleichem Maße die Glykolyse u. das Wachstum. Da bei Zusatz von I Enthemmung eintritt, kann angenommen werden, daß das Sulfoxyd die Synth. von I verhindert. (*Biochemic. J.* 42. 492—508. 1948.) 107.4330

A. Marshak, G. T. Barry und L. C. Craig, *Aus der Flechte Ramalina reticulata isolierte antibiotische Verbindung*. Die Identität der aus *Ramalina reticulata* isolierbaren (MARSHAK, Publ. Health. Rep. 62. [1947.] 1), gegen *Mycobact. tuberc. hom.* wirksamen Säure (I) mit *Usninsäure* (II) (CURD u. ROBERTSON C. 1937. II. 1583) wird nachgewiesen durch Vgl. der Analysendaten, des Mol.-Gew., des F., des Misch-F., des UV-Spektr., der opt. Aktivität, des U.R.-Spektr. u. durch Röntgenkristallanalyse. Die Homogenität von I wird mittels der Meth. der gegenläufigen Verteilung („counter current distribution“) bewiesen. (*Science* [New York] 106. 394—95. 24/10. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) 107.4340

A. R. Kemmerer und Fay Shapiro, *Drei Quellen von Aminosäuren zur Prüfung auf Niacin*. Es wurde das Ansprechen (Säureentw.) von *Niacin* auf *Lactobacillus arabinosus* bei der mikrobiolog. Prüfung in 3 verschied. Quellen von Aminosäuren untersucht,

nämlich in mit HCl hydrolysiertem Casein (KREHL, SHONG u. ELVEHJEM, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 471), in mit Trypsin hydrolysiertem Casein (SPRINCE u. WOOLLEY, C. 1947. 206) u. in mit Kohle behandeltem Pepton (ISBELL, Science [New York] 102. [1945.] 671). Alle 3 Quellen liefern zuverlässige Ergebnisse beim biolog. Nachw. von Niacin. Das stärkere Ansprechen auf *L. arabinosus* mit dem trypsinhydrolysierten Casein zeigt, daß dieses gegenüber den beiden anderen Präpp. noch unidentifizierte Stoffe enthält, die *L. arabinosus* leicht stimulieren. (Analytic. Chem. 19. 358—59. Mai 1947. Tucson, Ariz., Univ. of Arizona.) 101.4360

Jack G. Makari, *Ein unspezifischer Hemmungsfaktor im Albumin bei Reihenanalysen der Cephalinflockungskurven*. Es wird über Beobachtungen an Cephalinflockungskurven berichtet, die zur Auffindung eines Hemmungsfaktors im Albumin bei der Gewinnung von Verdünnungsreihen führen, u. die bes. beim Vgl. der Kurven von n. u. von kranken Personen in Erscheinung treten. (Nature [London] 160. 201—02. 9/8. 1947. Beirut, Libanon, Univ., Dep. for Bacteriol.) 178.4360

C. de Wyngaert, *Microorganismes de nos eaux douces*. Lausanne: F. Rouge & Cie. 1947. (162 S.)

E₄. Pflanzenchemie u. -physiologie.

H. Brüner und H. Rindfleisch, *Über die biologische Wirkung von Ultraschall*. Übersicht über die Ergebnisse der spärlichen Arbeiten, die sich mit der Ultraschallwrkg. auf Zellen pflanzlicher Organismen befassen. Eigene Verss. der Vf. an Erbsen ergeben für das Wachstum der Keimlinge eine im wesentlichen gleichmäßig zunehmende Schädigung bei steigenden Beschallungsdauern, die bis 60 Min. ausgedehnt werden. Nur bei 20 minutiger Beschallung tritt auffälligerweise eine starke, äußerst scharf begrenzte Zunahme des Wachstums der Keimlinge, verglichen mit dem des unbeschallten Kontrollgutes auf. Die Keimfähigkeit ändert sich bis zu einer Beschallungszeit von 20—25 Min. nur wenig gegenüber dem Kontrollgut, nimmt dagegen bei längerer Dauer stark ab. Eine Deutung der Befunde zu geben, erscheint den Vf. verfrüht. Eine Angabe über den Ertrag der ausgepflanzten Keimlinge ist noch nicht möglich, da die Pflanzen eingingen. (Naturwiss. 34. 347. 1947 [ausg. Juli 1948]. Göttingen, Inst. für Med. Physik.) 283.4455

Horst Drawert, *Zur Frage der Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle*. V. Mitt. *Zur Theorie der Aufnahme basischer Stoffe*. (Vgl. Flora [Jena] 135. [1941.] 101.) Vf. untersuchte Aufnahme u. Verteilung bas. Farbstoffe (*Methylviolett*, *Neutralrot* u. *Toluidinblau*) an den Ober- oder Unterepidermiszellen von *Allium Cepa* u. prüfte in Modellverss. das Verh. der Farbstoffe im elektr. Feld u. ihre Verteilung zwischen 2 nicht mischbaren Phasen (H_2O -Toluol; H_2O -Chlf.; H_2O -Toluol + Ölsäure). Daraus ergab sich folgende Hypothese: Über die Aufnahme eines Stoffes in die Vakuole entscheidet hauptsächlich der Koeff. seiner Verteilung zwischen dem Zweiphasensyst. Außenmedium-Zellsaft, der seinerseits bestimmt wird durch 1. H-Ionen-Konzentrationsgefälle Außenmedium-Zellsaft; 2. Dissoziationsgrad des aufzunehmenden Stoffes, 3. Gch. der beiden Phasen an adsorbierenden Substanzen. An zweiter Stelle erst hat die Permeabilität für die Stoffaufnahme Bedeutung als begrenzender Faktor im Sinne des Ultrafilterprinzips. Über die Aufnahme eines Stoffes in das *Protoplasma* aber entscheidet der Verteilungskoeff. (verschied. Löslichkeit des Stoffes in hydrophilen u. hydrophoben Medien). Die die Stoffaufnahme beeinflussenden Faktoren, wie H-Ionenkonz., Salze, Licht, Temp. wirken kaum verändernd auf die Permeabilität des Cytoplasmas, sondern auf die Verteilung des betreffenden Stoffes zwischen Außenmedium u. Zellsaft, u. zwar durch Verschiebung des Dissoziationsgrades der aufzunehmenden Verb. u. des pH -Wertes in der Zelle. — Das lebende Cytoplasma ist ein stabiler, nach außen reaktionsträger Eiweiß-Lipoid-Komplex (Carboxyl- u. NH_2 -Gruppen durch Lipoid abgeschildert); es entspricht in seinen Eigg. einem neutralen, hydrophoben Lipoid. Beim Absterben wird die Eiweiß-Lipoid-Bindung zerstört u. das Cytoplasma nach außen hin reaktionsfähig. (Z. Naturforsch. 3b. 111—20. März/April 1948. Jena, Univ., Botan. Inst.) 273.4460

E. T. Walker und Margaret McL. Smith, *Algenkultur*. Das Ziel dieser Arbeit war den geringsten Bedarf für die Entw. u. das n. Wachstum der Zoosporen u. Zygoten der Braunalge unter möglichst wenig von der Natur abweichenden Bedingungen festzustellen. Die Zoosporen entwickelten sich am besten, wenn dem natürlichen unveränderten Seewasser Na_2HPO_4 , $NaNO_3$ u. $NaHCO_3$ zugesetzt wurden. Bei Zugabe von *Urannitrat* zeigten die Zoosporen von *Laminaria Cloustoni* (I) ein überraschend fruchtbares Wachstum. An der schott. Küste ist das Wachstum der *Laminariae* spärlich,

während *Asophyllum nudosum* (II) vorherrscht. II liefert ein Antibioticum, das das Chlorophyll entfärbt u. dadurch das Studium der Kerne von I erleichtert. (Nature [London] 162. 31—32. 3/7. 1948. Musselburgh, Midlothian, Inst. of Seaweed Res.) 362.4480

A. Rhodes und W. G. Templeman, *Wirkung von 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure auf den Mineralgehalt und das Wachstum von Pflanzen*. Verss. an Pflanzen in Sandkultur in Töpfen, die ein- bis zweimal täglich mit Nährsg. begossen wurden. Nach 3 bis 4 Wochen wurde der Nährsg. 4-chlor-2-methylphenoxyessigsäures Na⁺ zugesetzt. Empfindliche Pflanzen (*Brassica campestris*) reagieren schon nach 7 tägiger Behandlung mit 0,5 Teilen auf 1 Million mit Chlorose, Schwellung der Hypocotyle u. der Wurzelspitzen u. Auftreten von zusätzlichen Wurzeln. 0,05 Teile auf 1 Million wirken ähnlich nach 35 Tagen unter Einschränkung des Spitzenwachstums. Der K-Geh. der Triebe behält nahezu seinen Ausgangswert, während er bei den unbehandelten Kontrollen erheblich ansteigt. P- u. Mg-Geh. zeigen dagegen keine Veränderungen. Bei weniger empfindlichen Pflanzen (*Anthemis arvensis*) waren die Erscheinungen nach 0,5 Teilen auf 1 Million auch nach 17 Tagen erheblich schwächer. Eine Red. des K-Geh. war nur angedeutet. Bei unempfindlichen Arten (Frühlingshafer) war 28 tägige Behandlung mit 0,5 Teilen auf 1 Million nur ganz unbedeutend wirksam. Vielleicht spielt die Beeinflussung des K-Stoffwechsels eine Rolle bei der selektiven Wrkg. als Unkrautvertilgungsmittel. (Nature [London] 160. 825—26. 13/12. 1947. Bracknell, Berks., Imperial Chemical Industries Ltd., Jealott's Hill Res. Station.) 120.4485

E₅. Tierchemie und -physiologie.

E. Brandenberger und H. R. Schinz, *Die Natur der anorganischen Knochensubstanz*. Aus Unterss. über den Aufbau einer größeren Zahl verschiedenartigster Verkalkungen bei Mensch u. Tier sowie über das Verh. der anorgan. Knochensubstanz bei menschlichen Knochenerkrankungen wurde in Übereinstimmung mit BREDIG (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 216. [1933.] 239) u. KLEMENT (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 213. [1932.] 263) u. im Gegensatz zu DALLEMAGNE u. BRASSEUR (Experientia [Schweiz] 3. [1947.] 469) geschlossen, daß der anorgan. Knochenanteil zur Hauptsache aus reinem oder nur einen untergeordneten Carbonatanteil enthaltenden *Hydroxylapatit* besteht. Der Schluß basiert auf Röntgendiagrammen, die eine Unterscheidung zwischen Hydroxyl-, Carbonat- u. Fluorapatit zugunsten des ersteren gestatten, u. auch das Interferenzsyst. des geglühten Knochens stimmt in jeder Hinsicht mit dem vom Hydroxylapatit überein. (Experientia [Schweiz] 4. 59—60. 15/2. 1948. Zürich.) 130.4510

Claude A. Villee und Harold B. Bissell, *Nucleinsäure als Wachstumsfaktor der Drosophila*. Die *Drosophila*-Fliegenlarve wurde mit einem sterilen, chem. definierten Futter, in dem die Ribonucleinsäure (I) durch *Purin* (II) oder *Pyrimidin* (III) allein oder gemeinsam ersetzt wurde, ernährt. Die Larven wuchsen in beiden Fällen gleich gut. Der Wachstumsfaktor befindet sich nicht in I, sondern in II, III u. bes. im *Adenin* (IV). *Guanin* scheint die wachstumsfördernde Wrkg. von IV zu regulieren. *Desoxyribonucleinsäure* hemmt das Wachstum u. die Verpuppung der Larve. Der gezüchtete Stamm vertritt im Gegensatz zum wilden Typ („Double Bar“) die Ggw. von *Benzimidazol* (V) u. scheint eine Genmutante zu besitzen, die ihn befähigt, V statt II auszunutzen. (J. biol. Chemistry 172. 59—66. Jan. 1948. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Biol. Chem.) 362.4584

Marie-Louise Chevrel und Marcel Cormier, *Wirkung einer Vitamin A-Mangeldiät auf das Genitalsystem des männlichen Kaninchens*. (Vgl. C. 1948. II. 1208.) Die Befunde einiger Autoren an anderen Versuchstieren (Mäuse, Ratten usw.), wonach das *Vitamin A* neben seiner Wachstums-, Antixerophthalmie- u. Antiinfektionswrkg. noch eine besondere Wrkg. auf das männliche Genitalsyst. hat, konnten von Vff. an Kaninchen eindeutig bestätigt werden. — Die Versuchstiere wurden auf RANDOIN-SIMONNET-Diät gesetzt u. erhielten täglich 10—20 mg Tocopherol. Die A-avitaminot. Symptome (Xerophthalmie) traten erst nach den Tocopherolgaben auf. Zwischen dem Auftreten der Xerophthalmie u. dem der Schäden des Genitalsyst. ließen sich keine Zusammenhänge nachweisen. Die Testikel sind eindeutig atrophisch. Die Schädigungen der Testikel bestehen in einer Degeneration der Spermatozoiden, Spermiden u. Spermatozyten in den Samenkanälen mit einer Kernchromatolyse, Bldg. von Riesenzellen u. Exfoliation degenerierter Zellelemente, die in den Nebenhodenkanälen abgestoßen werden. — Diese Schädigungen sind histolog. mit solchen als Folgen einer Vitamin E-Mangeldiät identisch. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1854—55. 31/5. 1948.) 401.4587

F. Bühler, *Hämorrhagien infolge Vitaminmangels*. Vf. weist darauf hin, daß mit der zeitbedingten Mangelernährung auch häufig Blutungen zusammenhängen, die auf Vitaminmangel zu beziehen sind. Es wird über den Fall einer bes. ausgedehnten derartigen Blutung an Knie u. Oberschenkel eines 65jährigen Mannes berichtet, die 3 Wochen nach einem leichten Unfall auftrat. Beziehung zu Vitaminmangel wird aus dem Ansprechen auf Behandlung mit *Vitamin C u. B (Cebion bzw. Betabion)* erschlossen, sowie aus dem ähnlichen Verlauf eines analogen, wenn auch nicht so schweren Falles. (Aerztl. Wschr. 1/2. 1071—73. 30/11. 1947. Düsseldorf, Evangel. Krankenhaus.)

120.4587

Th. Sabalitschka, *Zur Bestimmung von Vitamin C*. V. Mitt. (IV. vgl. Vitamine u. Hormone 4. [1943.] 376.) Der von SCHWARZE u. GÜNTHER (C. 1948. I. 385) vorgeschlagene Zusatz von HCl bei der Best. von Ascorbinsäure (I) im metaphosphorsauren Auszug ist nur anwendbar, wenn das Ausgangsmaterial u. der Auszug selbst keine Spur von Cu enthalten, da bei natürlich vorkommendem Cu je nach dessen Menge u. der der I die letztere nur zum Teil oder überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden könnte. Dadurch wird die Anwendbarkeit des Verf. etwas eingeschränkt. Außerdem läßt sich durch die Oxydation mit Cu die I nicht von allen anderen TILLMANS-Lsg. entfärbenden Stoffen, bes. nicht von *Reduktion u. Reduktinsäure* unterscheiden. Diese beiden Verbb. werden in wss. Lsg. von CuSO_4 noch schneller oxydiert als I. (Pharmazie 2. 159—60. April 1947. Berlin, Biolog.-chem. Forschungsanst. u. Inst. für Vorratsschutz u. -pflege.)

121.4587

W. K. Schwarze und E. Günther, *Die Bestimmung der l-Ascorbinsäure mit chemischen Methoden*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1948. I. 385.) Erwiderung auf die Ausführungen von SABALITSCHKA (vgl. vorst. Ref.) — Die von SABALITSCHKA bes. kritisierte Unspezifität des „blinden Wertes“ für Ascorbinsäure wegen der gleichartig reagierenden *Reduktone* wird von den Vf. durch den Hinweis entkräftet, daß in stark saurer Lsg. titriert wird, was nach verschied. Autoren die unspezif. Substanzen weitgehend ausschaltet. Außerdem ist in Naturprod. Redukton bisher mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden. Biolog. Verss. ergaben außerdem, daß mit dem blinden Wert auch in einem vorgetrockneten Material alle reduzierenden Stoffe erfaßt werden. (Pharmazie 2. 161—65. April 1947. Leipzig, Anst. für Vitaminforsch. u. Vitaminprüfung für die sowjet. Besatzungszone.)

121.4587

G. Spacu und P. Spacu, *Potentiometrische Titraktionen mit Kaliumjodat*. VII. Mitt. *Die potentiometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C)*. (Vgl. C. 1945. I. 200; 1949. I. 415.) 0,5 g l-Ascorbinsäure (I) werden in einem 100 ccm-Meßkolben in ausgekochtem W. gelöst unter Hinzufügen von einigen Tropfen $2\text{nH}_2\text{SO}_4$ oder 2%ig. HPO_3 -Lösung. 10 ccm dieser Lsg. versetzt man mit 1—2 g KJ, 1—5 ccm $2\text{nH}_2\text{SO}_4$ u. mit einem bestimmten Überschuß an 0,1 mol. KJO_3 -Lsg. u. titriert sofort den ausgeschiedenen J-Überschuß mit 0,1 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. potentiometr. zurück (vgl. C. 1937. I. 136). Wegen der leichten Oxydierbarkeit der wss. Vitaminlsg. ist es besser, für jede Best. feste I einzuwägen u. in den Titrierbecher zu geben, der schon die anderen Reagenzien enthält. Bei der Unters. handelsüblicher Präpp. auf ihren wirksamen Vitamingeh. muß die eventuell schon vorhandene Dehydroform der I mit H_2S vor der Titration red. werden. (Z. analyt. Chem. 128. 233—38. 1948. Bukarest, Univ. u. TH, Anorgan.-chem. Laborr.)

258.4587

Jean Guerillot-Vinet, *Über zwei Fungicide als Antagonisten des Vitamins K*. Feststellung eines Antagonismus zwischen den Fungiciden 2-Methoxy-1.4-naphthochinon (I) u. 2-Chlor-1.4-naphthochinon (II) u. Vitamin K (2-Methyl-1.4-naphthochinon) (III), das eine den Fungiciden I u. II analoge Struktur aufweist. Vergleichende Unters. der Einw. von I, II u. III auf *Fusarium solani*, jedes für sich u. gemischt miteinander in einer Verdünnung von $0,5 \cdot 10^{-4}$ (1 Tropfen enthält 0,5 γ wirksame Substanz). — I u. II zeigen deutlich wachstumshemmende Wrkg. auf *F. solani*. III ist Wachstumsfaktor für *niedere Pilze u. Bakterien*. Bei *F. solani* ist in einer Verdünnung von 10^{-4} mit III ebenfalls eine deutliche Proliferation feststellbar. Dagegen hat es bei 10^{-3} eine ausgesprochen *lytische Wrkg.* auf den Pilz. I, das bei $0,5 \cdot 10^{-3}$ eine ausgesprochen hemmende Wrkg. ausübte, hatte diese Wrkg. nicht mehr, wenn der Lsg. III in Verdünnung 10^{-4} zugesetzt wurde. Der gleiche Antagonismus fand sich bei II in Verdünnung 10^{-5} nach Zusatz von III in 10^{-4} . (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 93—94. 5/7. 1948.)

401.4587

Lucie Randoïn und Jean Causeret, *Physiopathologische Wirkung hoher Dosen von Nicotinsäureamid (Vitamin PP) bei jungen, weißen Ratten*. Es wurde eine typ. PP-Hypervitaminose bei jungen, weißen Ratten durch starke perorale Dosen von Nicotinsäureamid erzeugt u. Wachstumsstörung, trockener Schorf auf der Rückenhaut u. am Unterkiefer u. a. Hautveränderungen wurden beobachtet. Außerdem wurden Schädli-

gungen der Atmungs- u. Verdauungsorgane, am Nervensyst. u. an den Knochen festgestellt. Die Krankheitssymptome ähneln den bei A-Vitaminosen der B-Gruppe, bes. bei Abwesenheit von Pantothensäure, festgestellten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 367—69. 2/8. 1948.) 346.4587

Lucie Randoin und Jean Causeret, *Heilwirkung der Leber und des Pantothensäure-Folsäure-Komplexes gegenüber physiopathologischen Erscheinungen, die bei der jungen, weißen Ratte durch hohe Nicotinsäureamiddosen (Vitamin PP) hervorgerufen wurden.* Unter dem Einfl. von Leberpulver gingen Schädigungen der experimentell durch große Nicotinsäureamiddosen erzeugten Hypervitaminose weißer Ratten wieder zurück. Injektion von Pantothensäure allein hatte keine Wrkg.; dagegen wurde bei kombinierter Zuführung von Pantothensäure u. Folsäure die gleiche Wrkg. wie mit Leberpulver erzeugt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 399—401. 9/8. 1948.) 346.4587

W. W. Krause, *Nicotinsäureamid und Serumkrankheit. Nicotinsäureamid (Nicobion MERCK)* bewährte sich bei der Behandlung des Serumexanthems nach Injektion von *Diphtherieserum*. Es wurde anfänglich alle 2 Stdn. eine Tablette gegeben, später nach Anfangsdosis von 2 Tabletten halbstündlich eine Tablette. Nach wenigen Min. ließ der Juckreiz nach, u. nach wenigen Stdn. verschwand auch das Exanthem, u. zwar um so früher, je früher mit der Behandlung begonnen wurde. Um Rezidive zu vermeiden, darf die Behandlung nicht vorzeitig abgebrochen werden. Die Wrkg. ist überraschend u. weitaus eindrucksvoller u. nachhaltiger als die von *Adrenalin* oder von *Calcium*. (Aerztl. Wschr. 1/2. 1100—02. 15/12. 1947. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus.) 120.4587

P. Ellinger und M. M. Abdel Kader, *Der Stoffwechsel von Nicotinsäureamid und verwandten Verbindungen bei verschiedenen Säugelarten.* (Vgl. C. 1948. I. 1431.) Es wurde ein systemat. Vgl. der Ausscheidung von Nicotinsäureamidstoffwechselprod. im Harn verschied. Säugelarten ohne u. mit Darreichung von *Nicotinsäureamid* (I), *Nicotinsäure* (II) oder *Nicotinamid* (III) durchgeführt. Ratten erhielten 0,212 mg I, 0,370 mg II; Katzen 1,025 mg I, 3,450 mg II; Meerschweinchen 0,879 mg I, 0,315 mg II; Kaninchen 1,600 mg I, 1,600 mg II mit Kohl; 0,208 mg I, 0,336 mg II mit Hafer. Der 24 Stdn.-Harn wurde gesammelt u. auf I, II, *Trigonellin* (IV), *Nicotinsäure* (V) u. *Nicotinsäureamidmethoxychlorid* (VI) untersucht. Verschied. Dosen I, II u. III wurden beim Menschen subcutan, bei Tieren intraperitoneal gegeben. Der Kaninchenharn zeigte nach Injektion von III (16 Stdn.) eine starke purpurfarbige Fluoreszenz im Hg-Licht (306 μ). Mensch, Ratte u. Katze amidieren II u. methylieren I. Meerschweinchen desaminieren I, aber methylieren II nicht. Kaninchen desaminieren I, aber methylieren II. III wird von allen 5 Arten durch Abspaltung der Äthylgruppen vom Amino-N zu I abgebaut. (Biochemic. J. 42. Proc. XXXIII—XXXIV. 1948. London, Lister Inst.) 362.4596

I. W. McDonald, *Die Ammoniakresorption aus dem Rumen des Schafes.* Die Unters. ergaben NH_3 -Resorption aus dem Rumen (I) des Schafes. NH_3 kommt nur in Spuren in der allg. Zirkulation vor, während der venöse Abfluß des I etwa 1,5 mg% NH_3 -N enthält. Die tägliche NH_3 -N-Resorption wird auf 4—5 g/Tag errechnet. Ammoniumacetat auf leeren Magen führt zu einem Anstieg des NH_3 -Spiegels in den zugehörigen Venen. Ebenso steigt die NH_3 -Konz. im I-Inhalt bei Tieren, die auf der Weide standen. Der im Speichel in beachtlichen Mengen vorkommende Harnstoff wird im I zu NH_3 umgewandelt, das resorbiert, in der Leber wieder in Harnstoff zurückverwandelt u. im Speichel ausgeschieden wird. Das aus der Desaminierung von Nahrungseiweiß stammende NH_3 bildet einen wesentlichen Anteil des N der I-Ingesta. (Biochemic. J. 42. 584—87. 1948. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.) 130.4596

Irene Rosenfeld und O. A. Beath, *Gewebestoffwechsel des Natriumselenits und -selenits.* In vitro wird Natriumselenat durch Rinderleber, Nieren, Gesamtblut u. Plasma in Selenit u. flüchtiges Selen, Selenit in flüchtiges Selen, Selen in elementares Selen umgewandelt. Die hier wirksamen Faktoren der Rinderleber sind hitzeempfindlich, denn sie werden im Autoklaven zerstört. Frischer Meerschweinchendarm enthält diese Faktoren nicht. (J. biol. Chemistry 172. 333—41. Jan. 1948. Laramie, Univ. of Wyoming, Dep. of Res. Chem.) 362.4596

E. J. Conway und D. Hingerty, *Beziehungen zwischen Kalium- und Natriumgehalt des Säugelermuskels und des Blutplasmas.* Nach einer K-Verarmungsperiode in die Muskelfiber der Ratte eingetretenes Na wird langsam abgegeben, wenn die Ratte auf eine K-reiche Kost gesetzt wird. Die halbe Austauschperiode betrug 3 Tage. Der Muskel-K-Geh., der auf durchschnittlich 75—82 mMol/kg gefallen war, stieg 1 Tag nach der K-reichen Kost auf den Normalwert (ca. 100 mMol/kg) u. änderte sich nicht wesentlich, wenn die Plasmakonz. den Wert 9,0 mMol/kg erreichte. Die während der

K-Verarmung in die Muskelfibern eingetretenen Na-Mengen zeigten bei Ratten beträchtliche individuelle Schwankungen. Das relative Verhältnis des Durchgangs der K-Ionen in die n.Faser wird weit größer sein, als durch den ziemlich langsamen Austritt des Muskel-Na ersichtlich ist. Es erscheint wahrscheinlich, daß die Mischung markierter Ionen Werte liefert, die für den Ionentransport zu hoch sind. (Biochemic. J. 42. 372—76. 1948. Dublin, Univ., Biochem. Dep.) 362.4596

W. D. Armstrong und Cyrus P. Barnum, *Gleichlaufende Anwendung von radioaktiven Isotopen des Calciums und des Phosphors beim Studium des Stoffwechsels des verkalkten Gewebes*. Die Trennung von radioakt. Ca u. radioakt. P gelang durch fünfmaliges Umfällen des Ca-Oxalates. Die Aufnahme u. Resorption von ⁴⁵Ca u. ³²P geschah in folgender Reihenfolge: Knochenmark > Knochenepiphysis > Knochendiaphysis > Schneidezahndentin > -schmelz > Backenzahndentin > -schmelz. In vivo werden Ca u. P im verkalkten Gewebe nicht im gleichen Verhältnis ausgetauscht. Von den angewandten Mengen werden 91,2% des ⁴⁵Ca u. 95,1% des ³²P in dem tier. Gewebe u. in den Ausscheidungen wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 172. 199—204. Jan. 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. Physiol. Chem.) 362.4596

Henry E. Paul, Mary F. Paul, J. D. Taylor und Roger W. Marsters, *Biochemie der Wundheilung*. II. Mitt. *Wasser- und Proteingehalt heilenden Gewebes von Hautwunden*. Verss. an Gruppen von jungen u. alten männlichen u. weiblichen Ratten, denen Hautwunden am Rücken beigebracht wurden. W.- u. Protein-(N.)-Geh. des Regenerationsgewebes wurden im Laufe der Wundheilung verfolgt. Der n. W.-Geh. der Haut war bei Männchen 60,1 ± 3,1%, bei Weibchen 54,2 ± 3,6%. Er war unabhängig vom Alter. Der Proteingeh. war bei Männchen 25,5 ± 2,2%, bei Weibchen 22,6 ± 1,5%. Unabhängig von Geschlecht u. Alter war der W.-Geh. des Regenerationsgewebes bis zum 12. Tag der Wundheilung stark erhöht, der Proteingeh. war vermindert, erhöhte sich jedoch mit fortschreitender Heilung. (Arch. Biochemistry 17. 269—74. Mai 1948. Norwich, N. Y., Eaton Laborr., Inc.) 120.4597

Friedrich Glage, *Der Tod und seine Wirkung*. Betrachtungen über das Verhältnis der Medizin zu Physik und Chemie als Beitr. zum Autonomieproblem der Medizin. Ausbau des Gravitationsgesetzes durch das Paralyseprinzip der toten Welt. Berlin: Schoetz. 1947. (88 S. m. 9 Fig.) 8°. DM 7,60.

Karl Anton Hermann, *Der Einfluß von Sexualhormonen auf die Hauttemperatur bei Präbanten und Patientinnen mit peripheren Durchblutungsstörungen*. (30 S.) Gr.-8°. Zürich, Med. F. Diss.

Theo Löbsack, *Über den Einfluß des Thymus-Hormons auf das Wachstum von Süßwasserfischen*. (27 gez. Bl. mit eingekl. Photogr.) 4°. (Maschinenschr.) Halle, Naturwiss. F., Diss. vom 22/7. 1948.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

A. W. Lay, *Anwendung von Hochfrequenzströmen in der Chirurgie*. Bei der Verwendung von Hochfrequenzströmen bei Hirnoperationen wurden Schädigungen beobachtet, die über die Berührungsstelle der Nadel hinausgingen (GLEES, WALL u. WRIGHT, Nature [London] 160. [1947.] 365); durch Verwendung von Gleichstrom wurden diese Schädigungen vermieden. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Schädigungen auf Erwärmung der Nadel zurückzuführen sind. Der Hochfrequenzwiderstand von Eisen u. eisenhaltigen Legierungen ist hoch u. damit auch die Erwärmung beim Stromdurchgang. Ideale Elektroden sollten etwa die Temp. der Umgebung haben. Drahtelektroden von 0,25 mm Durchmesser aus einer Legierung von Pt mit 20% Ir sind am besten geeignet. (Nature [London] 161. 167—68. 31/1. 1948. Great Baddow, Marconi's Wireless Telegraph Co.) 250.4602

Luc de Seguin und Guy Castelain, *Anatomische Schädigungen an Versuchstieren bei Einwirkung von Wellen von ultrahoher Frequenz*. Ratten u. Mäuse vom Albinotyp wurden ganz oder teilweise der Einw. von elektromagnet. Wellen von etwa 14·10⁸ Frequenzen in der Sek. (λ = 21 cm) ausgesetzt. Bestrahlungen bis zu einer Dauer von 5 Sek. erzeugten nur geringe äußerliche Verbrennungen an den Ohren, Schwänzen u. Füßen. Bei längerer Einw. zeigen sich jedoch immer stärker werdende histolog. Veränderungen der verschiedensten Art im ganzen Körper, die ausführlich beschrieben werden. Gemeinsam ist allen Bestrahlungen nur eine außergewöhnliche Gefäßerweiterung im gesamten interalveolaren Capillarsystem. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1850—52. 30/6. 1947.) 121.4602

Bruno Minz und Michel Peterfalvi, *Eine neuere Anschauung über die biologischen Wirkungen von sympatholytischen Verbindungen*. Die biolog. Rkk. der sympatholyt. Verbb. (I) sind nicht einheitlich, die Versuchsergebnisse von verschied. Vff. teilweise einander widersprechend u. der Reaktionsmechanismus ungeklärt. Dies trifft sowohl für die natürlichen I wie *Yohimbin* u. *Corynanthin* als auch für die synthet. wie *F 933* zu.

Zur Unters. des Reaktionsmechanismus wurde die Wrkg. von I auf die Umwandlung von Cholin in Acetylcholin geprüft, die durch die Ggw. von Cocarboxylase (II) u. Adrenochrom (III) begünstigt wird. Die I verhinderten jede verstärkende Wrkg. von II u. III. Dies kann entweder als Verhinderung der Abspaltung von Acetylgruppen oder als Störung der Acetylierung erklärt werden. Die I wirken also als *Cholinacetylase*n im Sinne von NACHMANSOHN u. MACHADO oder als *Cholinesterasen*, was durch weitere Verss. geklärt werden soll. (C. R. hebdomadaire, Séances Acad. Sci. 224, 1589—91. 2/6. 1947.) 121.4608

Max Kneer, *Resorption und chemischer Abbau des Jodöls in entzündlich veränderten Eileitern*. Die nach Kontrastdarst. der Eileiter mit Jodöl mitunter über lange Zeit nachweisbaren Kontrastschatten werden durch weitere 4 Beobachtungen vermehrt, bei denen nach 7, 8, 14 u. 21 Monaten nach der Salpingographie Kontrastschatten nachweisbar waren. In allen 4 Fällen handelte es sich um entzündlich verändertes Gewebe. Der Vgl. zwischen Röntgenbefund, chem. u. histolog. Unters. ergab, daß unverändertes Jodöl nicht vorliegt. Es kann neben J auch Ca nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß im entzündlichen Gewebe Ca infolge gestörter Resorption liegen bleibt u. nach Versifung Ca-Seifen bildet, während J, wenn auch verzögert, resorbiert wird. Deshalb ist bei Entzündungen in der Tube die Indikation auf Salpingographie sehr streng zu stellen. (Vgl. auch REICHEL u. ROTTGER, C. 1947. 1679.) (Zbl. Gynäkol. 69. 959—72. 1947. Tübingen, Univ., Frauenklinik.) 130.4608

K. Lindblom, *Komplikationen bei der Myelographie mittels Abrodil*. Unter 721 Fällen von röntgenolog. Sichtbarmachung der Lumbalgegend des subarachnoidalen Raumes mittels *Abrodil* (Monojodmethansulfonsäures Na) zeigten sich bei 54 Fällen Nebenwrkkg. u. Komplikationen: 1. Kopfschmerz, Steifnackigkeit u. zweitägige Paresis der Blase (als Folge der Lumbalpunktion), 2. Schockwrkkg. (hervorgerufen durch unvollständige Anästhesierung), 3. Lumbalschmerzen (durch das *Abrodil* selbst), 4. manifeste Spasmen in den Beinen, Sekundärschock u. Paralyse der Beine u. des Sphinkters (durch falsch bereitete Lsgg. von *Abrodil* bzw. auch *Intron*). Vf. gibt techn. Vorschriften zur Vermeidung dieser Komplikationen. (Acta radiologica [Stockholm] 28. 69—73. 28/2. 1947. Stockholm, Karolinska Sjukhuset.) 344.4608

Léon Binet und Méjer Burstein, *Über die Vermittlungsfähigkeit der großen Arterien*. Bei einem chlorot. gemachten Hund wird ein innerviertes Arteriensegment, bestehend aus den beiden durch einen Aortastreifen vereinigten Arterien iliacae externae, chirurg. isoliert u. vom heparisierten Blut der Halsschlagader des betreffenden Tieres unter physiol. Bedingungen durchflossen. Die Menge des Blutes war konstant, genügender Druck wurde durch ein regulierbares Hg-Manometer künstlich hervorgerufen. Die Einw. von *Adrenalin* (I), *Histamin* (II) u. *Acetylcholin* (III), gelöst in 0,2 ccm Salzeserum, auf den Gefäßdruck wird studiert. 2—20 mg I rufen nach Injektion in das arterielle Segment eine Erhöhung des Druckes hervor, der anschließend wieder n. wird. Bei intravenöser Injektion tritt nur Druckerhöhung in der Halsschlagader, nicht aber in den künstlich durchflossenen Gefäßen ein. II u. III geben in Mengen von 1—10 mg intraarteriell keine Erhöhung des Druckes. Einw. eines Induktionsstromes auf das zentrale Ende des am Hals durchschnittenen Nervus vagus u. des Nervus Hering ergeben in der Halsschlagader eine Hypertension bzw. Hypotension. Diese Nervenreize wirken nicht auf die großen Arterien ein. Nach den Verss. ist die Vermittlungsfähigkeit der großen Arterien für die Genese des Blutdruckes ohne Bedeutung. (C. R. hebdomadaire, Séances Acad. Sci. 226. 697—99. 1/3. 1948.) 342.4623

A. Ju. Wyjassnowski und O. F. Krol, *Zur Frage der Acrichinpsychose*. *Acrichin* (I) besitzt gegenüber anderen Malariaemitteln eine größere Toxizität. Gegenindikationen der Anwendung sind Leber- u. Nierenaffektionen. Die Gefährlichkeit von I ist noch genauer zu erforschen. Die nervösen sowie psych. Schäden können beruhen auf Überdosierung, Kumulation (zumal bei Vernachlässigung der Gegenindikationen) u. n. Dosierung. Hierbei handelt es sich um eine Intoleranz gegenüber I. Die psych. Symptome sind Reizbarkeit mit Wutanfällen. Die Therapie mit I ist Sache der Klinik, wobei eine vorsichtige, individuelle Dosierung anzuwenden ist. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 43—51. Juli/Aug. 1947. Astrachan, Med. Inst., Psychiatr. Klinik.) 396.4650

Ss. Ss. Rotenburg, *Die Häufigkeit psychischer Erscheinungen bei Gebrauch von Acrichin*. (Vgl. vorst. Ref.) Psychosen im Verlauf einer Kur mit *Acrichin* (I) oder danach sind sehr selten, auch bei exzessivem, unkontrolliertem Gebrauch. Die meisten Kranken sind junge Menschen in der Pubertät. Die Entstehung der Psychosen beruht auf Überdosierung, Kumulation u. Überempfindlichkeit des zentralen Nervensyst. gegenüber I. Die Psychosen verlaufen schnell u. hinterlassen keine Residuen. (Меди-

динская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16, Nr. 4. 51—59. Juli/Aug. 1947. Zentralinst. für Malaria u. med. Parasitol., Klin. Abtlg.) 396.4650

H. Roger, J. Boudouresques und P. Balozet, *Über die Thalliumvergiftung aus Anlaß von zwei Selbstmordfällen durch Thalliumnitrat oder -sulfat*. Bericht über zwei Vergiftungsfälle (Selbstmordversuche). Als charakterist. wird ein diffuser Haarausfall beschrieben, während andere Krankheitssymptome nicht so spezif. sind u. gewisse Analogien zu einer Arsenvergiftung aufweisen. Beschreibung des klin. Bildes einer akuten, subakuten u. chron. Thalliumintoxikation, ihrer Diagnose u. der anatom. Veränderungen bei Mensch u. Tier. Die letale Dosis von Thalliumacetat beträgt nach Literaturangaben beim Erwachsenen 2,5 g, beim Kind 1,7 g, ist aber nach Ansicht der Vf. individuell verschieden. Zur Behandlung einer Thalliumvergiftung wird von Amerikanern vorgeschlagen, vom Organismus resorbiertes Thallium durch intravenöse Injektionen von Natriumjodat bzw. Natriumhyposulfit in ein unlösl. Salz überzuführen. (Ann. Méd. 48. 379—90. 1947. Marseille.) 370.4650

Erika Elfriede Gabriel, *Über die Nebenwirkungen der Narkotica*. (38 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Med. F., Diss. vom 29/11.1947.

Siegfried Geisler, *Experimentelle Untersuchung zur Frage der diuretischen Wirkung der Ca-Salze*. (16 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Med. F., Diss. vom 28/10.1947.

Oswald Zehe, *Die klinische Anwendung des Heparins*. (54 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. vom 16/1.1947.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans Bernsen, *Infektionshäufigkeit beim Gebrauch von Kappengläsern*. Reste verschied. in Gummikappengläsern aufbewahrter, ursprünglich steriler Injektionsfl. wurden nach 1—3 Monate langer Standzeit im Krankenhaus auf Sterilität geprüft. 5 Proben von insgesamt 110 (= 4,5%) erwiesen sich als infiziert (dreimal anaerobe Stäbchen, dazu einmal Schimmel, je einmal aerobe u. anaerobe Kokken). Naturgummi gibt zu Beanstandungen weniger Anlaß als synthetischer. Kappengläser sollten für Injektionsfl. nur zulässig sein, wenn der Inhalt binnen sehr kurzer Frist verbraucht wird. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 284—88. 16/8. 1947. Frederiksberg, Hospitals Apotek.) 183.4760

H. Sartorius jr., *Über eine selbsterrichtete Trocknungsanlage für Heilpflanzen*. Beschreibung der Herst. einer einfachen Trockenanlage für Heilkräuter (Holzrahmen mit Drahtgeflecht 104/53 cm). (Pharmazie 2. 560—61. Dez. 1947. Ochsenhausen i. Würt., Kloster-Apotheke.) 121.4786

Diptish Chakraborty, *Über die Gelierfähigkeit von Agar-Agar*. Vf. prüfte die Gelierfähigkeit (I) von Agarproben verschied. Alters. Es zeigte sich, daß bei jahrelanger Lagerung der Pektingeh. absinkt. Bei 95% Pektin (II) ist I hoch. Nimmt II beim Lagern ab, so sinkt I zunächst stark, unter 85% II jedoch langsamer. Eine einfache Meth. zur Best. der Gelfestigkeit wird angegeben. Zwischen I u. dem Geh. des Agars an reduzierenden Zuckern konnte keine Beziehung gefunden werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 159—61. Juni 1948. Kalkutta, Bengal Immunity Labor.) 306.4796

O. Lennert-Petersen, *Über die aseptische Herstellung von Injektionslösungen*. Anweisungen zum sterilen Arbeiten bei der Herst. injizierbarer Arzneimittel in der Apotheke. Falls kein eigener „steriler Raum“ vorgesehen ist, wird die Aufstellung zweier, von steriler Druckluft durchströmter, mit Schiebefenstern versehener Glasschränke empfohlen. Ferner werden Vorschriften zur Trockensterilisation von Substanzen u. App. (2 Stdn. bei 165°) u. zur Dampfsterilisation (1 Stde. bei 100°) sowie zur Händesterilisation gegeben. Schließlich wird die bakteriolog. Prüfung der hergestellten Injektionsfl. auf Sterilität behandelt. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 229—41. 2/8. 1947.) 183.4836

V. Aa. Christensen, *Über die Bestimmung von Chinin in Chinarinde*. I. Mitt. *Trennung von Chinin und Cinchonidin durch Fällung als Oxalat*. Es wurde geprüft, ob durch Änderung der Versuchsbedingungen (vgl. Ph. Dan. von 1893 u. 1907) schon bei einmaliger Oxalatfällung eine befriedigende Trennung von Chinin (I) u. Cinchonidin (II) erreicht werden könnte. — Bei Verwendung des leichter lösl. K-Oxalats statt NH₄-Oxalat ließ sich zwar eine vollständigere I-Fällung erzielen, aber bei Ggw. von II fiel dieses zum Teil mit, am wenigsten noch bei Fällung in großen Flüssigkeitsvolumina. Zusatz von K-Acetat bei der Fällung verbesserte die Ergebnisse etwas. Es wurden daher noch weitere Verss. mit dem gleichen Zusatz u. gesätt. NH₄-Oxalat-Lsg. ausgeführt.

bei denen aber ebenfalls II zum Teil mittel, selbst unter Bedingungen, unter denen die I-Fällung noch unvollständig war. Eine befriedigende Trennung von I u. II durch bloß einmalige Oxalatfällung ist demnach unmöglich. (Dansk Tidsskr. Farmac. 21. 221—30. Nov. 1947. Kopenhagen, Farmakopékommisionens Labor.) 183.4880

V. Aa. Christensen, K. R. Gottlieb und F. Reimers, *Über die Bestimmung von Chinin in Chinarine*. II. Mitt. *Titrimetrisch-polarimetrische Bestimmung*. (I. vgl. vorst. Ref.) In Verbesserung der alten COMMELINschen Meth. wurde folgendes Verf. zur Best. der Chinaalkaloide ausgearbeitet: 7,60 g fein gepulverte Chinarine werden 30 Min. auf Wasserbad mit 30 ccm 2nAmeisensäure u. 30 ccm W. erhitzt, worauf nach dem Abkühlen mit 120 g Chlf. u. 255 g Ae. unter Zusatz von 12 ccm konz. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt wird. Nach Zugabe von 6 g Tragantpulver wird der Extrakt abgesehen u. filtriert; 300 g davon (entsprechend 6 g der Droge) werden auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand wird in 20 ccm A. gelöst u. mit 0,1nHCl (Indicator Methylrot) bis zu deutlicher Rotfärbung titriert (gegen Ende der Titration Zusatz von 100 ccm W.). Die Titration liefert den Gesamtgeh. an Alkaloiden. — Die titrierte Lsg. wird zur leichteren Filtration mit 0,50 ccm 0,1nHCl versetzt, durch ein Faltenfilter filtriert (mit 50 ccm kochendem W. nachwaschen!) u. wieder mit 0,50 ccm 0,1nNaOH neutralisiert. Filtrat auf offener Flamme auf 90 g eindampfen u. mit einer kochenden Lsg. von 30 g K-Na-Tartrat in 30 ccm W. fällen. Nach 24std. Stehen in der Kälte werden die abgeschiedenen Alkaloidtartrate auf einem Filter gesammelt, gewaschen u. im Scheidetrichter nach Zugabe von 5 ccm 2nNaOH u. 30 ccm W. 4mal mit je 20 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Die gesammelten Auszüge werden zur Trockne gedampft (Wasserbad) u. (vgl. oben) titriert. Dabei wird der Geh. an Chinin (I) + Hydrochinin (Ia) + Cinchonidin bestimmt. — Die titrierte Lsg. wird auf offener Flamme auf ca. 15 g eingedampft u. nach Abkühlung mit 2,50 ccm nHCl u. W. (Gesamtvol. 25,00 ccm) versetzt. Nach Filtration wird $[\alpha]_D^{20}$ (2 dm-Rohr) bestimmt u. der %-Geh. an I in der Droge nach der Formel $I = -\alpha \cdot 1,82 - a \cdot 0,77$ ermittelt ($a = \text{cm-Zahl der bei der 2. Titration verbrauchten } 0,1nHCl$). Der (meist geringe) Ia-Geh. (ca. 10% des I-Geh.) wird bei der Berechnung nicht berücksichtigt. In 7 Parallelbestimmungen wurde ein I-Geh. von $1,26 \pm 0,03\%$ in einer Drogenprobe gefunden. (Dansk Tidsskr. Farmac. 21. 231—42. Nov. 1947.) 183.4880

Joseph Francis Byrne, Hove, und Philip Steward Powling, London, England, *Gewinnung von Agar*. Die Algen, z. B. Gigartina, Chondrus crispus, werden zunächst mit W. unter Druck gewaschen u. dann unter Zusatz von etwa 3% Ca(OH)₂ gekocht. Nach etwa 1½ Stdn. wird die Kochfl. abgelassen u. unter Druck mit KOH nach dem Neutralisieren, Filtrieren u. Konzentrieren behandelt. Nach abermaligem Neutralisieren u. Reinigen mittels Aktivkohle wird die Fl. zur Trockne eingedampft. Abbildung. (A. P. 2 439 964 vom 26/7. 1944, ausg. 20/4. 1948. E. Prior. 10/8. 1943.) 823.4791

Harold A. Abramson, New York, N. Y., V. St. A., *Neutralisierung eines zu hohen Gehaltes an Magensäure*. Es wird ein Gemisch von 7 (Gew.-Teilen) gefälltem CaCO₃ nach U. S. Pharmacop. u. 3 Glycin angewandt, das therapeut. den Vorteil hat, daß es ungefähr den pH-Wert der Milch besitzt u. infolge des leicht süßlichen Geschmacks angenehmer im Gebrauch als reines CaCO₃ ist. Es ist auch in großen Mengen in W. leicht dispergierbar. Die n. Dosis beträgt 2 Teelöffel voll. Das Präp. ist in einem pH-Bereich von 2,5—4,0 wirksam. (A. P. 2 429 596 vom 10/2. 1944, ausg. 28/10. 1947.) 805.4806

Vick Chemical Co., New York, übert. von: Frederick Constant Ninger, Flushing, N. Y., V. St. A., *Mittel gegen Magensäure*, bestehend aus dem Reaktionsprod. von Al(OH)₃ u. einer aliph. Oxyssäure bzw. deren Na-Salz. Als letztere sind genannt: K-Na-Tartrat, Na-Citrat u. Ca-Lactat, die in mol. Mengen 1 : 1 bis 1 : 1/8 angewendet werden. Die Herst. geschieht auf nassem Wege. Das Reaktionsprod. wird bei etwa 60° getrocknet. (A. P. 2 446 981 vom 6/12. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 823.4806

Harold M. Rabinowitz, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Blutdrucksenkendes Mittel*, bestehend aus einer Verb. von Urobilinogen (I) mit Hippursäure (II) in wss. Na₂CO₃-Lösung. I wird in heißem W. unter Zusatz von II bei 80—100° gelöst, zweckmäßig 2—10 (Teile) I u. 100 II. Nach der Filtration bilden sich beim Abkühlen Kristalle von F. 193 bis 194°. Vor der Injektion werden 10 g der Verb. in 100 ccm einer NaHCO₃-Lsg. (10%ig.) warm gelöst. (A. P. 2 447 363 vom 15/6. 1945, ausg. 17/8. 1948.) 823.4806

U. S. Vitamin Corp., New York, übert. von: Louis Freedman, Mount Vernon, N. Y., V. St. A., *Diuretisches und blutdrucksenkendes Arzneimittel*, bestehend aus Mannit-hexanitrat (I) 5,7 oder 4,44%, β -Lactose (II) 62,74 oder 48,8%, Theobromin 28,5

oder 44,4% u. Ca-Nicotinat (III) 3,06 oder 2,36%. Bei Ersatz des Theobromins durch Theophyllin 13,75 oder 26,95% werden I zu 6,87 oder 5,82%, II zu 75,68 oder 64,10% u. III zu 3,70 oder 3,13% angewendet. (A. P. 2 446 916 vom 27/2. 1946, ausg. 10/8. 1948.) 823.4306

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Gerät zur Erzeugung von Wasserstoff*. Als Ersatz für die augenblicklich schwer zu beschaffenden Geräte nach KIPP oder DEVILLE wird folgende Behelfseinrichtung empfohlen: In den Hals einer 500- oder 1000-cem-Flasche werden durch einen doppelt durchbohrten, mit Wachs luftdicht verschlossenen Korkstopfen ein 500-cem-Tropftrichter, dessen Rohr bis auf den Boden der Flasche reicht, sowie ein rechtwinklig abgobogenes, mit einem Hahn versehenes Rohr, das kurz unter dem Korkstopfen endet, eingeführt. Die Flasche enthält eine 5 cm hohe Schicht von Glaskugeln oder Glasröhrchen, die mittels einer Zange oder eines Eisendrahtes nebeneinander aufgeschichtet werden. Darüber befindet sich eine Lage Glaswolle; der übrige Teil der Flasche ist mit granuliertem Zn gefüllt. Der Tropftrichter enthält H_2SO_4 (10 Vol.-%) u. ein wenig $CuSO_4$. Wenn die Säure erschöpft ist, läßt man sie durch Abhebern oder Druckerzeugung in der Flasche in den Tropftrichter steigen, der durch Neigen entleert u. neu beschickt werden kann. (Chim. analytique 30. 35. Febr. 1948.) 397.5006

Bernard Lyot, *Ein photoelektrisches Polarimeter*. Es wird ein photoelektr. Polarimeter beschrieben, das bereits 1924 in den wesentlichen Zügen fertiggestellt war u. erst im Jahre 1946 durch die Beschaffung amerikan. Vervielfacherphotozollen zur vollen Leistungsfähigkeit gebracht werden konnte. Das Instrument, das zur Feststellung sehr kleiner Beimengungen linear polarisierten Lichtes an lichtschwachen, speziell astronom. Objekten dient, beruht in seiner ersten Gestalt auf folgendem Prinzip: Das zu untersuchende Licht tritt durch eine kleine Blende in der Brennebene einer Linse, durchsetzt eine Halbwellenlängenplatte, die eine rasche Drehung in ihrer Ebene ausführt, darauf ein NICOLSCHE Prisma u. fällt dann in eine Photozelle, in der es einen sinusförmigen Wechselstrom proportional dem Anteil an polarisiertem Licht erzeugt. Der Wechselstrom wird geeignet verstärkt. Später würde eine Reihe von Verbesserungen eingeführt, um den Einfl. des Röhrenrauschens zu beseitigen u. die Genauigkeit zu erhöhen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 25—28. 5/1. 1948.) 194.5052

Thomas H. Johnson, *Der Druckkoeffizient der Oberflächenspannung und das Expansionsverhältnis einer Hochdrucknebelkammer*. Beim Arbeiten mit einer mit Argon gefüllten Nebelkammer bei 110 at ergab sich, daß gut sichtbare Bahnen schon bei einem Expansionsverhältnis von 1,04 gebildet werden, gegenüber 1,07 bei 1,5 at (JOHNSON, DE BENEDETTI u. SHUTT, C. 1945. I. 1508). In beiden Fällen war der Dampf ein 50:50-Gemisch von W. u. n-Propylalkohol. Vf. führt diese Herabsetzung des Expansionsverhältnisses auf eine Erniedrigung der Oberflächenspannung durch den hohen Gasdruck zurück. Auf Grund der KÄLVINSCHE Theorie errechnet er bei einem 50:50-Gemisch von W. u. n-Propylalkohol eine Oberflächenspannung von 18,2 dyn/cm gegenüber 27,2 dyn/cm unter n. Bedingungen. (Physic. Rev. [2] 72. 86. 1/7. 1947.) 245.5052

D. B. Gogoberidse und P. S. Tandura, *Vorrichtung für die Strukturkammer von Müller zur Aufnahme von Röntgengoniometerdiagrammen*. Es wird eine dem SAUTER-Röntgengoniometer nachgebildete umgebaute MÜLLER-Kamera beschrieben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1141—43. Sept. 1947. Leningrad, Technol. Inst.) 261.5052

I. G. Murgulescu und E. Latiu, *Refraktometrische Methoden für die Analyse von Lösungen*. Eine allg. Meth. der refraktometr. Analyse von Elektrolyten beruht auf der Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsexponenten. Ausgehend vom linearen Zusammenhang zwischen dem Brechungsexponenten u. der prozentualen Konz. wurde von DE CRINIS (C. 1921. II. 53) eine Meth. angegeben, die es gestattet, den prozentualen Salzgeh. einer Lsg. durch Vgl. mit einer bekannten Hilfs-lsg. des gleichen Salzes zu ermitteln. Da die genannte Meth. auf der Ermittlung der Brechungsdifferenzen von Lösungsm. u. der beiden Salzlsgg. beruht, besteht die Möglichkeit, die refraktometr. Konzentrationsbest. als Differentialmeth. auszuführen. Mit Hilfe eines Refraktometers nach PULFRICH in der Differentialausführung haben Vf. die Linearität des Zusammenhanges zwischen dem Brechungsexponenten u. der prozentualen Konz. wss. Lsgg. von KCl nachgeprüft u. finden diese Linearität bis auf die konzentriertesten Lsgg. gut bestätigt. Bei anderen Elektrolyten treten aber möglicherweise auf Grund von Ionen-Deformationen u. Hydratationserscheinungen Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit

auf. Außerdem untersuchen Vff. die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit für den Fall, daß der Geh. der Lsgg. nicht in Gew.-%, sondern als Volumenkonz. (g/100 ccm oder Mol/1000 ccm) ausgedrückt ist. Bei einer Konzentrationsangabe von Mol/Liter besteht ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen Brechungsexponent u. Konz., wenn die Konz. unter 0,2 mol. liegt. Hat man eine Hilfslg., deren Konz. größer als 0,2 mol. ist, so ist auch diese noch mit Erfolg zu verwenden. Da die Konz. der zu untersuchenden Lsg. im Gültigkeitsbereich der erwähnten Gesetzmäßigkeit liegt, kann man folgendermaßen verfahren: Man mischt ein gemessenes Vol. der zu untersuchenden Lsg. mit einem gemessenen Vol. der Hilfslg. derart, daß die Konz. der entstandenen Lsg. die Gültigkeitsgrenze der Linearität nicht überschreitet. Auch in diesem Fall handelt es sich dann letzten Endes nur um die Messung von Brechungsdifferenzen, so daß zur Konzentrationsermittlung ebenfalls die Differentialmeth. angewandt werden kann. Geht man zu dem Bereich der hohen Konz. über, so gilt zwar die Linearität der Gesetzmäßigkeit nicht mehr, aber im allg. sind die Abweichungen von der Linearität nicht sehr groß, so daß in einem genügend kleinen Konzentrationsbereich die lineare Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsexponenten noch als genügend angesehen werden kann. Man kann dann, wie folgt, verfahren: Es wird ein gemessenes Vol. der Versuchslsg. mit einem kleinen Vol. des Lösungsm. v_8 u. ein zweites gleich großes Vol. der Versuchslsg. mit einem kleinen Vol. v_a der Hilfslg. versetzt, so daß $v_8 = v_a$ ist. Mit Hilfe der Messung der Brechungsexponenten nach der genannten Differentialmeth. u. der bekannten Konz. der Hilfslg. läßt sich nach einer von den Vff. abgeleiteten Formel die Konz. der zu untersuchenden Lsg. berechnen. Auch hier werden trotz vereinfachter Annahmen u. unvermeidlicher Ablesungsfehler zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Für Elektrolyte, bei denen die in Gew.-% ausgedrückten Konz. nicht der linearen Gesetzmäßigkeit gehorchen, kann das letzte Verf. ebenfalls angewandt werden, wenn die Konz. in Gew.-% angegeben sind. (Z. analyt. Chem. 128. 193—203. 1948. Timisoara, Rumänien, Polytechnikum, Chem. Labor.) 258.5063

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

H. A. Laitinen, T. Higuchi und Michael Czuha, *Potentiometrische Bestimmung von Sauerstoff unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode*. Unter Benutzung einer vereinfachten für die Unters. im strömenden Gas bes. geeigneten polarograph. App. untersuchen Vff. die theoret. u. experimentellen Voraussetzungen für die Best. geringer O_2 -Mengen in Gasgemischen sowie in W. oder wss. Lösungen. Die maximale Potentialdifferenz, die während der Ausbildung der Quecksilbertropfen entsteht, variiert bei Ggw. das Maximum unterdrückender Stoffe linear mit der O_2 -Konz. über einen Potentialbereich von 0—300 mV. Das Potential ändert sich mit der Quadratwurzel der Tropfzeit u. ist bei konstanter Tropfzeit unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Hg in der Capillare. Bei Verwendung von 0,1N KCl als Hilfelektrolyt mit einer Spur Methylrot als Maximumdämpfer zeigte das Verf. eine Empfindlichkeit bis zu 0,01% O_2 im Gasgemisch. Im Konzentrationsbereich zwischen 0—1% O_2 gilt eine lineare Beziehung. Die Empfindlichkeit der Meth. schwankt mit den Änderungen in der Kapazität der elektr. Doppelschicht an der Grenzfläche Quecksilber-Lsg., wie sie durch Änderungen in der Elektrolytkonz. oder durch Ggw. capillarakt. Stoffe hervorgerufen wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 561—65. Febr. 1948. Illinois u. Akron, Univ.) 118.5100

Gerhard Holder, *Bestimmung von Phosphorsäure neben Vanadinsäure mit Magnesiämischung*. Die Best. von Phosphorsäure mit Ammonmolybdat neben größeren Mengen von Vanadinsäure führt zu unbefriedigenden Ergebnissen, daher sucht Vf. nach einer Meth., die Phosphorsäure in Alkalivanadat-Phosphat-Salzgemischen mittels Magnesiämischung als $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ zu fällen. Es zeigte sich, daß in Ggw. von Weinsäure bei nachfolgender Ammoniakzugabe sich eine violette Form des Vanadin(IV)-oxydes bildet, die mit Magnesiämischung nicht mehr gefällt wird. Durch Luftsauerstoff hervorgerufene Oxidation des 4wertigen Vanadins zu der 5wertigen Stufe stört die Best. nicht mehr, da offenbar auch die entstehende Vanadinsäure wegen der Bldg. eines komplexen Anions nicht mehr ausgefällt wird. Arbeitsweise: 10 ccm einer 2,5%ig. Ammonphosphatlg. versetzt man mit einer 0,4%ig. Vanadinsäurelg. u. 20 ccm H_2SO_3 -Lsg., verkokt das SO_2 u. fügt 30 ccm Magnesiämischung, 30 ccm gesätt. Ammonchloridlg. u. 5 g Weinsäure hinzu, erhitzt zum Sieden u. fällt das $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ durch Zusatz von konz. Ammoniaklösung. Auch in Ggw. von Tonerde ließ sich die Phosphatbest. in Na-Phosphat-, Na-Vanadat-, Na-Arsenat-Salzgemischen erfolgreich durchführen. (Z. analyt. Chem. 128. 231—33. 1948. Lautawerk, Vereinigte Aluminiumwerke A.G., Tonerdefabrik.) 258.5100

August Keschan, *Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse*. II. Mitt. Trennung der Phosphorsäure von den zweiwertigen

Kationen, deren Hydroxyde schwache Basen sind. (I. vgl. C. 1943. I. 1084.) Vf. untersucht das schon früher von ihm beschriebene Verf. der Trennung der Phosphorsäure in der quantitativen Analyse durch Abscheidung als BiPO_4 bei den Kationen Mg^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} u. Co^{++} . Diese Metalle, deren Hydroxyde schwache Basen sind, sind leichter als die Alkalien u. Erdalkalien von der Phosphorsäure zu trennen, da sie nicht wie jene vom BiPO_4 -Nd. mitgerissen werden. Die Anwesenheit von Chlorid u. Sulfat stört nicht, auch die Temp. spielt keine Rolle. Die Analysenslg. enthielt 100—140 mg des betreffenden Kations, 100 mg P_2O_5 u. ebensoviel Cl^- u. SO_4^{--} -Ionen. Die Fällung wurde bei Zimmer-temp. u. auf dem Wasserbad in 0,5 n, u. 4nHNO_3 ausgeführt. Es erwies sich als am günstigsten, die Hauptfällung in heißer etwa 1nHNO_3 auszuführen, die Analysenslg. mit dem gleichen Vol. heißen W. zu verdünnen u. 6—8 Stdn. auf dem Wasserbad zu erhitzen oder 1 Stde. heiß zu schütteln. (Z. analyt. Chem. 128. 215—21. 1948. Riga, Univ., Anorgan. Labor.) 258.5100

H. Riehm, *Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium im Flammenphotometer nach Riehm-Lange.* Es wird eine eingehende Beschreibung des Flammenphotometers nach RIEHM-LANGE gegeben u. seine Anwendung auf die Best. des Na, K u. Ca untersucht. Großen Einfl. auf die Best. dieser Metalle hat die Wahl des Farbfilter, für Na u. Ca wurden Interferenzfilter der Firma SCHOTT u. GEN. (FV 0589 bzw. FV 0616) u. für K das Farbfilter RG 8 der gleichen Firma gewählt. Als Heizgas wird einmal Acetylen (I) u. zum andernmal Leuchtgas (II) angewandt. Wegen der höheren Temp. der I-Flamme ist die Empfindlichkeit der Messung bei Na 5mal u. bei Ca sogar 7,5mal größer als bei Verwendung der II-Flamme. Bei K ist die Empfindlichkeit in beiden Fällen die gleiche. Dagegen macht sich bei der II-Flamme bei der Best. des Na bzw. des K der störende Einfl. von K bzw. Na nicht mehr u. der des Ca nur noch sehr wenig bemerkbar, so daß es in vielen Fällen nicht notwendig ist, Ca vor der Best. der beiden anderen Metalle auszufällen. Da sich bei der Best. des Ca der störende Einfl. von Na u. K in beiden Fällen nicht bemerkbar macht, wird man meist die I-Flamme wegen ihrer höheren Temp. wählen. Die Best. von Na u. K wird nicht von den verschied. Anionen gestört, dagegen dürfen bei der Ca-Best. keine Phosphat-Ionen zugegen sein. (Z. analyt. Chem. 128. 249—64. 1948. Augustenberg, Baden.) 258.5100

W. M. Tarajan, *Potentiometrische Bestimmung des Calciums.* Ca kann potentiomet. nur mit Fällungs- u. Reduktions- u. Oxidations- u. Oxidations-Reduktions-Rk. bestimmt werden. Vf. beschreibt die Titration mit F'^- u. Oxalat-Ion. Da die Rk.: $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++} + 6\text{F}'^- = [\text{FeF}_6]^{--} + \text{Fe}^{++}$ eine indizierende Oxidations-Reduktions-Rk. ist, wird eine glatte Pt-Elektrode mit 1 qcm Oberfläche als Indicatorelektrode angewandt, die gesätt. Kalomelektrode war Vergleichselektrode, als Nullinstromdiente ein Zeiger galvanometer ($1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6}$ Amp). Fluoridtitration: CaCl_2 -Lsg. (pH 3,5) + 1 Vol. 96%ig. A., 1 Tropfen FeCl_2 -Lsg. (20%ig. Lsg.), Durchleiten von CO_2 , Titration mit 0,3nNaF. Ergebnis: Titration durchführbar, auch in Ggw. von Cl, jedoch $\frac{1}{5}$ (der Ca-Menge) an Mg stört bereits. Daher ist Oxalattitration vorzuziehen: 1,5—2,0 g Kalkstein oder Dolomit werden beim Erwärmen in HCl gelöst, die Sesquioxide mit NH_3 gefällt, zur 200-Marke aufgefüllt (nach dem Filtrieren u. Waschen), zur Titration 20—25 ccm mit 0,5nHCl u. Methylorange neutralisiert, gleiches Vol. A. zugesetzt, 5 Min. CO_2 durchgeleitet, 1 Tropfen FeCl_2 zugesetzt u. mit 0,25—0,3n NH_4 -Oxalat titriert. Ergebnis: deutlicher Potentialsprung, also Titration durchführbar, auch in Ggw. von Cl, NH_4 u. Mg, letzteres stört jedoch bei Anwesenheit von 3 Mg je 1 Ca, also bei Mg-reichen Mineralien unbrauchbar. Bestimmungsdauer 40—45 Min. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 554—57. Mai 1947. Eriwan, Staatl. Molotow-Univ.) 261.5100

Raluca Ripan und E. Popper, *Analytische Untersuchungen über das Thallium(I)-Ion.* Potentiometrische Bestimmung von Thallium (I)-Ion als Thallium-Calciumeisencyanid. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1945. I. 1150.) Die potentiomet. Best. des Tl (I)-Ions führt man in ähnlicher Weise wie die konduktomet. Best. aus, indem man zu der Tl (I)-Salz-Lsg. (Konz. 0,1—0,05 mol.) die gleiche Anzahl ccm einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. u. 1 ccm einer $\frac{1}{100}$ ig. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. hinzufügt u. mit einer 0,1 mol. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. titriert. Als Indicatorelektrode dient ein Platindraht. Die Potentiale stellen sich rasch ein, u. der Äquivalenzpunkt ist durch einen beträchtlichen Sprung des Potentials gekennzeichnet. (Z. analyt. Chem. 128. 239—41. 1948. Cluj, Univ., Inst. für anorgan. u. analyt. Chem. u. Timisoara, Rumänien.) 258.5100

G. Spacu und P. Spacu, *Potentiometrische Titrations mit Kaliumjodat.* II. Mitt. Die potentiometrische Bestimmung des Thoriums. (I. vgl. C. 1934. I. 3090; vgl. auch C. 1949. I. 406.) Inhaltlich ident. mit der C. 1944. II. 1207 referierten Arbeit. (Z. analyt. Chem. 128. 226—29. 1948. Bukarest, Univ. u. TH, Anorgan.-chem. Laborr.) 258.5100

G. Spacu und P. Spacu, *Potentiometrische Titrations mit Kaliumjodat.* III. Mitt. Die potentiometrische Bestimmung des Lanthans. (II. vgl. vorst. Ref.) 10 ccm einer wss.

0,005 mol. Lanthannitratlsg. versetzt man in einem 100 ccm-Meßkolben mit einem gemessenen Vol. (50 bzw. 60 ccm) einer 0,1 mol. KJ_3 -Lsg. u. füllt mit A. bis zur Marke auf. Es wird öfters umgeschüttelt u. einige Zeit stehen gelassen. Nach dem Absitzen des Nd. filtriert man durch trockenes quantitatives Filter. 10 ccm des Filtrats verd. man mit 100 ccm W., fügt 1—2 g KJ u. 5 ccm $2nH_2SO_4$ hinzu u. titriert den Überschuß an KJ_3 mit 0,1 mol. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. potentiometr. zurück (vgl. C.1937. I. 136). (Z. analyt. Chem. 128. 229—31. 1948. Bukarest, Univ. u. TH, Anorgan.-chem. Laborr.) 258.5100

G. Lemoine und J. Miel, *Volumetrische Manganbestimmung in stark gefärbten Lösungen*. Die Oxydation des Mn mit NH_4 -Persulfat verläuft bei Legierungen, die viel Ni enthalten, unvollständig, weil durch den üblichen Zusatz von komplementär gefärbten Co-Salzen (Sulfat) eine vollständige Oxydation des Mn verhindert wird. Dies wird durch Analysen belegt. Es wird nachgewiesen, daß die Co-Salze keinen Einfl. auf das Permanganat haben, vielmehr tritt eine Zerstörung des Persulfats ein, die schneller vor sich geht als die Oxydation des Mn. Um nach dieser Meth. dennoch genaue Resultate zu erhalten, bestimmt man in einer Sonderprobe die Menge des zur Farbzerstörung nötigen Co u. oxydiert in der eigentlichen Analysenprobe das Mn mit überschüssigem Persulfat. Erst vor dem Zurücktitrieren des $KMnO_4$ setzt man die nötige Menge Co-Salz zu. Verwendet man Bi-Tetroxyd an Stelle von Persulfat, dann stören Co-Salze nicht mehr. Eine weitere Bestimmungsart, bei der Zusatz von Co-Salz nicht nötig ist, besteht darin, daß man mit Persulfat in phosphorsaurer Lsg. bei Ggw. von $AgNO_3$ u. Abwesenheit von HCl oxydiert u. die Titration des $KMnO_4$ unter Zusatz von Diphenylamin als Indicator mit MOHR'schem Salz vornimmt (Umschlag von Blauviolett nach Grün bei Ggw. von Ni oder Cu, nach Blaußgelb bei deren Abwesenheit). (Chim. analytique 30. 32—35. Febr. 1948.) 407.5100

Hugo Krause, *Bestimmung und Phosphattitration des Kobalt(II)-Ions durch Überführung in Ammoniumkobalt(II)-phosphat*. Ein recht empfindlicher Nachw. für das Co(II)-Ion beruht auf seiner Fällung mit Ammoniumhydrophosphat (I) als $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$. Die mit NaOH nahezu neutralisierte u. zum Sieden erhitzte Salzlsg. versetzt man unter Rühren mit $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ ihres Vol. einer ebenfalls heißen Mischung aus 2 Voll. einer 6—7%ig. $(NH_4)_2HPO_4$ -Lsg. u. einem Vol. 10%ig. Ammoniak u. erhitzt weiter im sd. Wasserbad. Bei Ggw. von Co tritt zunächst eine Blaufärbung auf, die dann in Lila umschlägt u. rasch einen violettroten, aus flimmernden Blättchen bestehenden Nd. abscheidet. Die Empfindlichkeit der Rk. liegt etwa bei 3 mg Co/100 ccm; sammelt man den Nd. auf einem Filter, lassen sich noch 0,1 mg Co nachweisen. Das $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ ist in kaltem u. kochendem W. so gut wie unlösl. u. ebenso in 5%ig. Ammoniak. Bei 150° verliert es langsam W. u. färbt sich blau. Beim Glühen geht es in fahlblaues Pyrophosphat über. Will man diese Nachweisr. zu einer quantitativen Bestimmungsmeth. ausnutzen, ist es wichtig, daß die Abscheidung des Nd. rasch erfolgt, da sonst die Fällung des Co unvollständig bleibt, bes. in Ggw. von Cl^- -Ionen. Wesentlich für die Geschwindigkeit der Fällung ist die Konz. des I in der zu verarbeitenden Lsg. zu Beginn u. am Ende der Fällung. Sie soll in der Gesamtfl. nicht geringer sein als 1% u. nach beendeter Fällung noch etwa 0,5%. Bei Erfüllung dieser Bedingung genügt etwa die 4fache Menge. Nach Auftreten des roten Nd. rührt man noch 5 Min. weiter bei 100°, läßt etwas absitzen, fügt noch etwas Ammoniaklsg. hinzu, saugt heiß ab u. wäscht mit 5%ig. Ammoniaklsg. nach. Der Nd. wird bei 115—120° getrocknet. Enthält die Co-Lsg. noch Ni^{++} -Ionen, so fällt man zur Best. beider Metalle zuerst das Ni mit Dimethylglyoxim, dessen Menge so gewählt werden muß, daß auch das Co in die lösl. Dimethylglyoximverb. übergeführt wird. Am besten führt man die Ni-Fällung in schwach essig-saurer Lsg. aus. Im Filtrat muß der Co-Dimethylglyoxim-Komplex vor der Fällung mit $(NH_4)_2HPO_4$ durch Kochen mit HNO_3 zerstört werden. Auch in Ggw. von Ag läßt sich die Co-Best. nach dieser Meth. gut ausführen, dagegen verlief solch ein Vers. in Ggw. von Cu erfolglos. Auch zur titrimetr. Best. eignet sich dieses Ausfällungsverfahren. Man fällt das Co mit überschüssiger I-Lsg. u. titriert den Überschuß an Phosphatlsg. mit $ZnCl_2$ -Lösung. Man läßt in diesem Falle die Co-Lsg. zu der Phosphatlsg., die sich im sd. Wasserbad befindet, fließen, erhitzt noch 5 Min. weiter, saugt auf einer kleinen Nutsche rasch heiß ab u. wäscht noch 5mal mit 2,5—3 ccm heißem W. nach, indem man das Schwachser jedesmal 7—10 Sek. auf dem Nd. stehen läßt u. dann rasch absaugt. Das Filtrat fängt man in dem tarierten Titriergefäß auf. Die Rücktitration führt man nach dem schon früher vom Vf. beschriebenen Verf. aus (Z. analyt. Chem. 128. [1948.] 99; vgl. auch C. 1944. II. 984; 1948. I. 1144). (Z. analyt. Chem. 128. 241—48. 1948. Aschaffenburg, Privat-Labor.) 258.5100

N. A. Frese, *Halbquantitative spektroskopische Bestimmung kleiner Silbermengen*. 1 g Metall wird in verd. HNO_3 gelöst, zur Trockne eingedampft, in 5—10 ccm heißem W. gelöst u. elektrolyt. auf der Spitze eines emaillierten Cu-Drahtes, dessen Ende mit

einer Schere abgeschnitten wurde, das Ag abgeschieden. Elektrolysiert wurde 2 Stdn. bei 80—90° unter mechan. Rühren. Dann wurde abgespült, über der Flamme getrocknet u. spektroskopiert: 6000 V, Kapazität 3300 cm, Selbstinduktion $5 \cdot 10^{-5}$ H, Elektrodenentfernung 1 mm, kondensierter Funken nach einfachem Schema. Gemessen wurde die Sichtbarkeitsdauer der Linie 5465,4 Å. Bei dieser Anreicherungs-meth. wurde gefunden: γ Ag (Sek. Sichtbarkeit): 0,32 (2); 0,64 (4); 0,96 (5,5); 1,3 (7,5); 1,6 (11); 1,9 (14,5); 2,3 (17). Nach diesem Verf. wurden im Blei $1,3 \cdot 10^{-4}\%$, in Zn $1,9 \cdot 10^{-5}\%$ Ag gefunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 249—50. Febr. 1948. Tschimkent, Technolog. Inst.) 261.5100

Wenger and Duckert, Reagents. London: Cleaver-Hume Press. (391 S.) 39 s. 6 d.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Fritz Schuster, *Die Dezimalklassifikation*. Zweck, Aufbau u. Anwendungsmöglichkeiten der Dezimalklassifikation bei wissenschaftlichen u. techn. Ordnungsaufgaben. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiber Nr. 23. 3—4. Juli 1948. Hannover.) 252.5800

W. I. Ssokolow, *Ein angenähertes Verfahren sedimentometrischer Analyse mit Hilfe der Superzentrifuge*. Da die Ultrazentrifuge nach SVEDBERG für Fabriklab. zu teuer u. zu kompliziert ist, wird eine einfache Meth. mit gewöhnlichen Labor.- u. Industrie-Superzentrifugen entwickelt. Vf. beschreibt die Superzentrifugen der Firma SHARPLES, deren Rotor 12 500—40 000 Umdrehungen liefert. Es werden prakt. Winke zum Gebrauch gegeben. Hervorzuheben ist, daß die Suspension erst bei erreichter voller Rotiergeschwindigkeit in die Zentrifuge mit konstanter Geschwindigkeit eintreten soll. Vf. bringt auch die theoret. Grundlagen der Sedimentationsgeschwindigkeit, die mit der STOKESschen Gleichung übereinstimmen. Zum Schluß werden einige Sedimentationskurven aus der Praxis des Vf. gebracht, kumulative Kurven von Sikkativsuspension u. verunreinigtem Lack. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 590—95. Mai 1947. Allunions wiss. Forsch.-Inst. des chem. Maschinenbaus.) 261.5828

M. M. Tennenbaum, *Ein Apparat zur Prüfung des Rauheitsgrades von Oberflächen*. Im angegebenen App. gleitet ein Nadelstift mit 0,31 mm/sec Geschwindigkeit über die zu untersuchende Oberfläche. Er ist durch ein Hebelsyst. mit einem Seignettesalz-Piezoelement verbunden; jede Unebenheit der Bewegung erzeugt Piezoströme, die durch einen Röhrenverstärker einem zweiten Piezoelement zugeleitet worden, es zu Deformierungen veranlassend, welche auf eine Schreibvorr. übertragen werden, die Zitterkurven aufzeichnet. Es lassen sich Horizontalvergrößerungen von 16, 80, 400 m erhalten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 635—37. Mai 1947. Wiss.-Forsch.-Inst für Kraftfahrzeuge u. Kraftfahrzeugmotoren.) 261.5872

K. Rühl, *Neuere Hilfsmittel der Festigkeitsforschung*. Überblick über die Entw. der Geräte zur Messung von Kraftwrkkg. in Baukörpern. Bes. wird eingegangen auf die verschied. elektr. Meßverff. mit Hilfe des Piezoeffektes, der schwingenden Saite, der Änderung des OHMSchen Widerstandes, der Kapazität eines Kondensators u. der Modulation eines Trägerstromes mittels induktiver Geräte. (Technik 3. 301—04. Juli 1948. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) 112.5872

Franz Perktold, *Einfluß der Weberschen Schüttmethoden auf die Flüssigkeitsausbreitung in Füllkörpersäulen*. In einer Glassäule von 30 cm Durchmesser u. 50 bzw. 100 cm Höhe wird der Einfl. der WEBERSchen Schüttmethoden (Innen-, Neutral- u. Außenschüttung) für 12·12 mm RASCHIG-Ringe untersucht u. zahlenmäßig festgelegt. Unter der Voraussetzung flächenmäßig richtiger Flüssigkeitsaufgabe u. seitlich unbegrenzter Ausbreitung der Berieselungsdichte wird für die neutrale Schüttung berechnet, daß die Berieselungsdichte der äußeren Zonen geringer ist, so daß sich die Notwendigkeit ergibt, diese entweder zusätzlich zu berieseln oder den Wandverlust diesen Zonen durch Nasensteine, Rinnen oder andere Maßnahmen wieder zuzuführen, zumal der Wandverlust mit zunehmender Schütthöhe erheblich ansteigt. (Angew. Chem., Ausg. B 19. 184—85. Juli 1947. Duisburg.) 204.5906

British Chemical Plant Manufacturers Ass., British Chemical Plant, London. 1947. (212 S. m. Abb.)

Wilfrid Francis, Boiler house and power station chemistry. 2nd ed. New York: Longmans. (238 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 5.50.

V. Anorganische Industrie.

A. M. Logwin, *Reinigung des Ammoniaks in Fabriklaboratorien*. Beschreibung eines einfachen App. zur NH_3 -Dest.: In einem zylindr. Destillationsgefäß aus Eisenblech, oben Zufluß-, unten Abflußrohr mit Heizdraht (NiCr) auf Schamotterrohr gewickelt, wird das NH_3 zum Kochen gebracht, die Dämpfe steigen durch eine KIRP-App.-Kugel, die unten Glaswolle, oben Glasbruch enthält (hier werden Schaum u. Spritzer zurückgehalten), u. passieren 2 mit W. gefüllte Flaschen, deren erste außen wassergekühlt aufgestellt ist. Der App. bedarf nur geringer Beaufsichtigung u. liefert 10—15 Liter 10%ig. NH_3 täglich. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1271. Okt. 1947. Tscheljabinsk, Zinkfabrik.) 261.6069

W. G. Fasstowski, Ju. W. Petrowski, M. B. Stolper, *Über ein rationelles System der Verarbeitung von Luft unter Gewinnung von Krypton*. Durch Einbau einer Waschkolonne in die App. von LINDE-FRÄNKEL gelingt eine Steigerung der Kr-Gewinnung auf das 2,5 fache bei gleichzeitiger Erhöhung der O_2 -Ausbeute um 20%. Vff. berechnen die erforderliche Bödenzahl für die Waschkolonne u. die Verstärkungskolonne (Kr-Kolonne) für ein angereichertes Gemisch mit 0,2% Kr. Der Energieaufwand für 1 Liter Kr beträgt 21,8 kWh bei 0,62 kWh/cbm O_2 gegenüber 43—45 kWh beim früheren Arbeiten auf Kr als Hauptprodukt. (Кислород [Sauerstoff] 4. Nr. 6. 22—33. Nov.-Dez. 1947.) 185.6100

Ja. R. Goldstein, *Theorie und Praxis des Ammoniak-Soda-Prozesses*. I. Mitt. Zur Theorie des Carbonisationsprozesses der Ammoniaksole. Grundlage des Carbonisationsvorgangs ist die stufenweise Neutralisation des NH_3 durch CO_2 , wobei die pH-Änderung die Absorptionseigg., die Geschwindigkeit der $NaHCO_3$ -Bldg. u. den Beginn der Ausscheidung von $NaHCO_3$ bestimmt. Für diese ist die Ggw. des alkal. $(NH_4)_2CO_3$ neben $NaHCO_3$ u. NH_4Cl erforderlich. Vf. nimmt an, daß beim NH_3 -Soda-Prozess auch Na_2CO_3 ausfallen kann u. dann am Gleichgewicht teilnehmen muß. Die Geschwindigkeit der CO_2 -Absorption ist proportional der akt. Alkalität u. dem Partialdruck von CO_2 in der Gasphase. Als Neutralisationsprod. des NH_3 ist auch NH_4 -Carbamat zu berücksichtigen, bei dessen Übergang in Carbonat die Hydratation des CO_2 den Engpaß des Neutralisationsvorgangs darstellt. Wichtig ist, daß NH_3 mit CO_2 in Gasphase leichter reagiert als in fl. Phase, was für die Intensivierung der CO_2 -Absorption wichtig ist. Die Anomalie der Absorptionsgeschwindigkeit ist auf den pH-Unterschied zwischen dem ausfallenden $NaHCO_3$ u. dessen Mutterlauge zurückzuführen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 82—100. Jan. 1948.) 185.6124

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Charles R. Harris, Lockport, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Wasserstoffsperoxyd*. Partielle Oxydation von hydroaromat. KW-stoffen mit O_2 gibt in Lsg. oder Dampfform H_2O_2 u. eine geringe Menge von organ. Peroxyden, Aldehyden u. Ketonen als Nebenprodukte. Als Ausgangsprod. sind bes. geeignet: Dihydrobenzole, Hydronaphthaline, Hydrophenanthrene, Hydroanthracene sowie Alkylderiv. davon mit 1—4C-Atomen in der Alkylgruppe. Die verwendeten KW-stoffe müssen einen 1.2- oder 1.4-Dihydrobenzolkern besitzen. Prakt. verwendet werden z. B. 1.2- u. 1.4-Dihydrobenzol, 1.3-Dimethylcyclohexadien-1.3, 1.4-Dimethylcyclohexadien-1.3, 1.2- u. 1.4-Dihydronaphthalin, 9.10-Dihydrophenanthren, 9.10-Dihydroanthracen u. 1.2 3 4.9.10-Hexahydroanthracen. Die Rk. wird am besten in der Dampfphase bei 200—550°, vorzugsweise bei 250—450°, ausgeführt, wobei der O_2 -Geh. des Gasgemisches nicht mehr als 20% betragen soll. Die Rk. wird abgebrochen, wenn 90% des angewandten O_2 verbraucht sind, da sonst zuviel Nebenprod. entstehen. Dann wird das Reaktionsgemisch schnell auf n. Temp. abgekühlt u. in W. eingeleitet. Man führt die Rk. z. B. in einem Glasrohr von 22 mm innerem Durchmesser u. 2 ft. Länge aus, indem man es auf 330—347° erhitzt u. ein Gemisch von Luft u. 1.4-Dihydrobenzol 1:1 durchleitet. (A. P. 2 443 503 vom 19/4. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 805.6083

United States of America, United States Atomic Energy Commission, übert. von: Amos S. Newton, Ames, Ia., V. St. A., *Uraniumhydrid*. In zwei miteinander verbundenen Reaktionszonen eines geschlossenen Syst. wird in der ersten Reaktionszone bei Temp. von 600—800° durch Einw. von zugeführtem Wasserdampf auf Metalle, wie Fe oder Zn, H entwickelt, der in der zweiten Reaktionszone bei Temp. von 200 bis 400° mit U in Rk. gebracht wird. Während der Rk. löst sich U-Hydrid vom U ab u. macht neues U zur Umsetzung frei. So können 100 g U-Späne bei 250—300° in weniger als 1/2 Stde. u. ein 100 g schweres festes U-Metallstück in weniger als 2 Stdn. in U-Hydrid umgewandelt werden. Das fertige U-Hydrid wird, um Zers. zu vermeiden, in der H-Atmosphäre abgekühlt. In einer Tabelle sind die Werte für den Zersetzungsdruk des U-Hydrids bei Temp. von 250—438° angeführt. Der H-Druck während der

Rk. ist bei den entsprechenden Temp. oberhalb dieser Werte, aber nicht über 150 mm Hg über dem entsprechenden Zersetzungsdruck, einzustellen. Im allg. wird man die Entw. von H durch entsprechende Zuführung von Wasserdampf in die erste Reaktionszone so einstellen, daß die entwickelte H-Menge annähernd dem Verbrauch in der zweiten Reaktionszone entspricht. Das erhaltene U-Hydrid ist ein feines schwarzes oder braunschwarzes Pulver, dessen oben erwähnter Zersetzungsdruck in einem Temp.-Bereich von 252—438° 4—808 mm beträgt. — Eine Zeichnung erläutert das Verfahren. (A. P. 2 446 780 vom 22/7. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 813.6141

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Frank H. Butler, *Großfabrikation von Glasfäden*. Ausführliche Beschreibung der Herst. von „Vitron“-Glasfäden. Das wesentliche daran ist, daß die Glasmasso (Zus. nicht angegeben. Der Referent) in einem Pt-Tiegel elektr. geschmolzen u. bei 2400° F (1316° C) durch 204 Öffnungen (Durchmesser <0,00023 in.) gepreßt wird u. die austretenden Fäden sofort zu einem einzigen verzwirrt werden, wobei eine bestimmte Lufttemp. u. Feuchtigkeit genau eingehalten werden müssen u. die üblichen Schmiermittel für Glasfäden angewandt werden. — 6 Abbildungen. (Glass Ind. 28. 623—26. 658. Dez. 1947.) 121.6210

Wolfgang Bobeth, *Elastizitätsuntersuchungen an Glasfäden — Verfahrensmöglichkeiten und Ergebnisse*. Es hat sich gezeigt, daß zu Elastizitätsprüfungen an Glasgarnen die Gewichtsbelastungsmeth. an langen Fadenstücken am geeignetsten ist. Die Prüfung nach FRENZEL-HAHN ist nur für Glasseidengarn brauchbar. Faser- u. Garnzerreißapp. lassen bei der geringen Glasdehnung u. großen Elastizität Elastizitätsverss. nicht genügend genau auswerten. Bei den angewandten Prüfmethoden können die Glaseinzelfasern als vollelast. angesehen werden. (Melliand Textilber. 28. 409—13. Dez. 1947.) 104.6210

Ernst Sauerbrey, *Asbest. Einsatz- sowie Ausweichmöglichkeiten*. Die für die Technik wichtigsten Arten von Asbest; chem. u. physikal. Eigg.; Haupterzeugungsländer; Weltförderung; bergmänn. Gewinnung; Aufbereitung; handelsübliche Sorten. Als heim. Austauschstoffe kommen in Betracht: deutsches Asbestmehl, Schlacken- u. Gesteinswolle, Metallwolle, spinnbare Glasfaser u. Glasgarn, organ. Werkstoffe, Quarzglasfaser u. Quarzglasfaser, Quarzglaswolle, synthet. Asbest u. Cellulose. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 84—88. Juni 1948. Berlin-Wilmersdorf.) 252.6226

—, *Mikroanalyse von Gasen in Glas*. Die chem. Analyse des Inhalts von Blasen in Glas wird mit einigen Modifikationen nach dem von KROGH (Skand. Arch. Physiol. 20. [1908.] 279) ausgearbeiteten Verf. für die Unters. des Inhalts von Gasblasen im Blut ausgeführt. Hierzu wird das Glas bis auf $\frac{1}{1000}$ in. über der zu prüfenden Gasblase abgeschliffen, der von KROGH beschriebene Spezialbehälter daraufgesetzt, die Trennwand durchstoßen u. die Gasblase in der Glycerinfüllung des Gefäßes unter Luftabschluß aufzufangen. Unter dem Mikroskop werden dann mit dem Gas die in der Gasmikroanalyse üblichen Rkk. mit Cd-Acetat, Na₂S₂O₄, CuCl, koll. Pd nach PAAL usw. nach der Technik von FEIGL ausgeführt u. der Durchmesser der Blase vor u. nach der Rk. gemessen. Prakt. ausführbar sind die Rkk. mit Gasblasen bis zu 0,02 mm Durchmesser = 0,004 cmm Inhalt. (Glass Ind. 28. 516—17. 538. Sept. 1947.) 121.6242

A. A. Padmos, *Optisches Verfahren zur Messung der Wärmeausdehnung in Glas und Metall*. Die durch Wärme verursachten Spannungen in den Verbindungsstücken zwischen Glas u. Metall oder zwischen 2 verschied. Glassorten werden durch Beobachtung der Interferenzerscheinungen in den Spannungszonen mit dem Polarisationsmikroskop bestimmt u. können in Längenausdehnungen umgerechnet werden. Das Verf. soll viel einfacher sein als die direkte Messung der mechan. Ausdehnung. Theorie u. prakt. Ausführung des Verf. sowie die Umrechnungsmeth. werden ausführlich dargestellt. (Glass Ind. 28. 465—66. 476. 478. 480. Sept. 1947.) 121.6242

Carborundum Co., übert. von: Ralph H. Rushmer und George J. Goepfert, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Elektrisch leitfähige Schleifmischungen*. Ein dichter mit Harz gebundener Schleifgegenstand enthält Schleifkörner u. mit Harz gebundenen fein verteilten elektr. leitfähigen C. Der Anteil des C ist so bemessen, daß der elektr. Widerstand der Mischung zunimmt, wie die Temp. des Gegenstandes ansteigt. Z. B. werden 81 (Teile) einer Mischung von gleichen Anteilen von 14 Al₂O₃-Grieß u. 16 geschmolzenem Al₂O₃-Grieß mit 3 eines fl. Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprod. („BR-7534“ der Bakelit Corporation) oberflächlich angefeuchtet. 7 (Teile) von gepulvertem „A“ Stufe-Phenol-Formaldehyd-Harz („BR-2417“ der Bakelit Corporation) werden mit 9 gepulvertem Kryolith vermischt u. die Mischung wird den angefeuchteten Kör-

nen zugefügt. Die ganze M. wird gut durchgemischt, sodann werden $1\frac{1}{2}$ Teile Acetylenruß zugefügt u. über die mit Harz bedeckten Schleifkörner verteilt. Die Mischung wird in eine elektr. isolierende, durch ein Stahlband zusammengehaltene Preßform mit einem Innenseitendurchmesser von $3\frac{1}{8}$ in. u. einer in der Mitte befindlichen Isolierstütze von $\frac{1}{4}$ in. Durchmesser gebracht. Zwischen zwei stromleitenden Druckplatten wird die Mischung unter einem Druck von 2000 lbs./sq. in. zu einer Dicke von $\frac{9}{16}$ in. zusammengepreßt. Gleichzeitig wird sie durch Anschluß der Druckplatten an eine elektr. Spannungsquelle quer von einem elektr. Strom durchflossen. Bei einer anfänglichen Spannung von 120 V quer durch 2 Polklemmen wird ein Strom von 5,5 Amp verwendet. Er fällt auf $2\frac{1}{2}$ Amp am Ende einer Zeitspanne von 8 Min. ab, in welcher Zeit die Spannung entfernt u. der Druck aufgehoben wird. Der Formling wird aus der Form genommen u. zur Oberflächenhärtung des Harzes einer Wärmebehandlung unterzogen, z. B. nacheinander 16 Stdn. bei 170°F (77°C), 1 Stde. bei 195°F (91°C), 1 Stde. bei 215°F (102°C), 1 Stde. bei 225°F (107°C), 1 Stde. bei 250°F (121°C), 1 Stde. bei 275°F (135°C), 1 Stde. bei 300°F (149°C), 1 Stde. bei 325°F (163°C) u. 6 Stdn. bei 350°F (177°C). Der gehärtete Formling hat eine D. von 2,93 g/ccm u. ist gut für Schleifscheiben zu benutzen. (A. P. 2 440 300 vom 11/6. 1945, ausg. 27/4. 1948.)

800.6191

Agicid Laboratories Inc., Racine, Wis., übert. von: Edward Van der Pyl, Holden, Mass., V. St. A., *Herstellung von Preßkörpern aus harzhaltigen Stoffen wie Nußschalen (Walnuß, Paranauß, Hickorynuß, Butternuß, Pistaziennuß, Kakaonuß, Erdnuß, Haselnuß, Eichel), Schalen u. Kerne (Kaffeebohnen, Kakaobohnenschalen, Aprikosen-, Pfirsich-, Pflaumen-, Oliven-, Kirschkerne), Rinde (Pappel, Eiche, Kiefer, Ulme, Ahorn, Birke, Buche, Erle), Samenhülsen (Weizen, Hafer, Gerste, Roggen) durch Pressen der gemahlene Stoffe bei $140\text{--}160^{\circ}$ u. $1\text{--}20$ t./sq. in. Aus stark ölhaltigen Schalen entfernt man das Öl (Rösten von Kaffee, Zusatz ölaufnehmender Füllstoffe wie BaCO_3 , BaSO_4 , nachträgliches Abwaschen des Öls von dem Preßkörper). Man kann dem Preßpulver auch Kunstharze (Phenol-HCHO-Harz, Vinyl-, Acryl-, Methacryl-, Alkyd-, Harnstoffharze) in geringeren oder größeren Mengen zusetzen, wobei der Preßdruck wesentlich herabgesetzt werden kann; z. B. kann man das Material mit einer wss. Harnstoff-HCHO-Lsg. imprägnieren u. dann bei $120\text{--}180^{\circ}$ u. 3 t./sq. in. pressen. W. dient als Plastizier- u. Formenschmiermittel, Hexamethylentetramin, Anilin oder Furfural in 40%ig. HCHO-Lsg. dienen als Härtemittel; auch bei Verwendung von 20%ig. wss. KOH oder NaOH kann der Preßdruck herabgesetzt werden. Die in den Schalen enthaltenen Pentosane u. Lignin wirken vermutlich beim Pressen als Bindemittel. Die MM. können als Bindemittel für Schleifkörner (Si-, B-Carbid, Diamant) zur Herst. von Schleifkörpern dienen. (A. P. 2 440 789 vom 16/11. 1938, ausg. 4/5. 1948.)*

811.6191

* **Chamotte Unie N. V., Kalkbrennen.** Weiches CaCO_3 -haltiges Material wird mit einer Paste aus gelöschtem Kalk brikkettiert u. in einem Ofen gebrannt. — 90 Vol. eines weichen 10 mm Maschen-Mergels mischt man mit 10 Vol. einer wss. Kalkpaste, die 5,4 (Gew.-Teile) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. 1 Sulfitablauge enthält. Man stellt dann bei einem Druck von 120 kg/sq. in. $220\text{--}110\text{--}60\text{-mm}$ -Briketts her u. brennt sie 6 Stdn. bei 1200° . Der CO_2 -Geh. des Prod. beträgt 0,14%. (Holl. P. 60 286, ausg. 15/11. 1947.) 813.6235

U. S. Gypsum Co., Chicago, übert. von: Clyde C. Schuetz, Mount Prospect, Ill., V. St. A., *Asbestzementmischung.* Zur Herst. von Asbestzementschieferplatten wird eine Mischung von folgender Zus. benutzt: 15% Asbestfasern, 64% mit W. granulierte Hochofenschlacke, welche nach dem Trocknen so fein gemahlen ist, daß 87% durch ein 325 Maschen-Sieb gehen, 13% Portlandzement u. 8% Flugasche. Die Mischung wird mit W. zu einem Schlamm angemacht, der auf der HATSCHER-Maschine verarbeitet wird. (A. P. 2 446 990 vom 29/11. 1943, ausg. 10/8. 1948.)

834.6237

Wolfgang Grün, Beton richtig und gut. Kleine Baustoffkunde für Theorie und Praxis. Düsseldorf-Lohausen: Werner-Verlag. 1948. (134 S. m. Abb.) 8°. DM 4,50.

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

Carl B. French, Verbesserung des Pflanzenwachstums durch radioaktive Stoffe. Radioakt. Stoffe verbessern das Pflanzenwachstum nur dann, wenn sie zusammen mit Natur- oder Kunstdünger dem Boden zugesetzt werden. Es wird deshalb angenommen, daß sie den Reaktionsmechanismus einiger im Dünger enthaltener Verb. günstig beeinflussen. (Food Ind. 20. 196. Okt. 1948.) 121.6298

H. Caron und D. Raquet, Bestimmung des Ammoniakstickstoffs. Anwendung aus Düngemittel. Es handelt sich um eine Schnellbestimmungsmeth. für NH_3 -Stickstoff, die ohne Anwendung von Wärme u. ohne Dest. durchgeführt werden kann. Sie beruht

auf der Spaltung von NH_4 -Salzen mit Na-Hypochlorit in durch NaHCO_3 , Na_2HPO_4 u. Na-Borat gepufferten Lsgg., gemäß folgender Gleichung: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{NaOCl} = 2\text{N} + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Spaltung wird durch KBr geregelt, das gleichzeitig als Indicator dient. (Chim. analytique 30. 61. März 1948.) 409.6322

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Frank G. Keenen und Ralph L. Dodge, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Stickstoff-Phosphor-Dünger*. Superphosphat kann ohne übermäßige Erwärmung u. damit verbundene N-Verluste mit Ammoniakverbb. gemischt werden, wenn man gleichzeitig eine endotherme Rk. mit N-Verbb. damit verbindet u. z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gleichzeitig mit Harnstoff, Hexamethylentetramin, Ca-Cyanamid u. Kalk zusetzt. Die Menge der einzelnen Komponenten muß so geregelt werden, daß keine zu starke Abkühlung u. Verlangsamung der Rk. eintritt; der bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 23 u. 80° F (—5 u. 27° C). Man mischt z. B. 2200 lbs. Superphosphat, 150 lbs. Ammonbicarbonat u. 110 lbs. UAL (= urea-ammonia-liquor mit 30% NH_3) bei 82° F (28° C), die Temp. steigt dabei für kurze Zeit auf 95° F (35° C), um dann auf die der Umgebung abzusinken. (A. P. 2 439 432 vom 27/9. 1943, ausg. 13/4. 1948.) 805.6283

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Howard A. Jones, Orlando, Fla. und Raymond C. Bushland, Fort Worth, Tex., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel*. Die Wrkg. von *Pyrethrum*präpp. kann erheblich durch Zusatz von Dialkyl- oder substituierten Dialkylphthalaten, bes. von *Dibenzylphthalat* gesteigert werden, obgleich diese Verbb. selbst keine Insektenbekämpfungsmittel sind. Sie sind in Pulverform mit *Pyrethrum*präpp. u. *Pyrophyllit* gemischt bes. wirksam gegen *Pediculus humanus corporis*. Geeignete Gemische enthalten 0,025% *Pyrethrin* u. 2% *Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Dibenzyl-, Di-β-methoxyäthyl-, Di-β-äthoxyäthyl-* oder *Di-β-butoxyäthylphthalat*. (A. P. 2 428 494 vom 28/5. 1944, ausg. 7/10. 1947.) 805.6313

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Samuel F. Gertler und Herbert L. J. Haller, Washington, D. C., V. St. A., *Fliegenbekämpfungsmittel*. Zur Vernichtung von Fliegen, Mücken, Moskitos u. anderen fliegenden Insekten werden Lsgg. von *N.N-Diisopropylacetamid*, *N.N-Diisobutylacetamid* u. *N-Heptylacetamid* unter Zusatz von Insektenvertilgungsmitteln wie *Pyrethrum-* u. *Derris*extrakt verwendet. Die Mittel wirken nicht tödlich, nur betäubend, verstärken dadurch jedoch die Wrkg. der eigentlichen Gifte. Geeignete Lsgg. zum Versprühen enthalten z. B. 5% *N.N-Diisopropylacetamid* in Kerosin u. 1 mg im ccm an *2.2-Bis-(p-chlorphenyl)-1.1.1-trichloräthan* als Giftstoff oder die gleichen Mengen an *N.N-Diisobutylacetamid* u. *N-Heptylacetamid* zusammen mit Extrakten aus *Derris*, *Lonchocarpus*, *Mundulea*, *Tephrosia* u. anderen rotenoidhaltigen Pflanzen. (A. P. 2 428 844 vom 9/10. 1944, ausg. 14/10. 1947.) 805.6313

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Samuel F. Gertler und Herbert L. J. Haller, Washington, D. C., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Zur Bekämpfung von Insekten auf empfindlichen Pflanzen wie Pfirsichen u. Glashaugewächsen wird *p-Chloracetophenonsemicarbazone* in Form von Suspensionen, Lsgg. oder Pulvern verwendet. Lsgg. werden in A., Methanol u. Aceton hergestellt, Suspensionen in W., indem man die genannten Lsgg. in W. unter Zusatz eines Netzmittels wie *Na-Laurylsulfat* verrührt, u. pulverförmige Gemische gewinnt man durch Zusatz von Talkum, Bentonit, Kaolin usw. Das Mittel hat den Vorteil, daß es für Menschen u. höhere Tiere ungiftig ist. (A. P. 2 426 349 vom 7/12. 1943, ausg. 16/8. 1947.) 805.6313

General Chemical Co., übert. von: William A. Knapp, New York, N. Y., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bes. zur Bekämpfung von Insekten auf Kohlblättern, bilden die Chlor- u. Bromsubstitutionsprodd. von Chinolin, Chinaldin u. Lepidin. Sie werden in Form von Lsgg., Suspensionen u. Pulvern, eventuell zusammen mit anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln angewandt u. bilden wirksame Kontaktgifte. Es kommen dafür z. B. in Frage: 2-Chlorchinolin, 2-Chlorlepidin, 4-Chlorchinaldin, 4-Bromchinaldin u. 8-Chlorchinolin. Eine prakt. angewandte Lsg. enthält z. B. 1g 2-Chlorchinolin, 1,5 ccm Bzl., 0,5 g Ölsäure u. 1 ccm Triäthanolamin in 800 ccm Wasser. Das hierin entstehende Triäthanolaminoleat dient als Dispergiermittel. (A. P. 2 427 677 vom 24/1. 1942, ausg. 23/9. 1947.) 805.6313

Dow Chemical Co., Midland, Calif., übert. von: John Franklin Kagy und Robert R. McPherson, Long Beach, Calif., V. St. A., *Bekämpfung von Bodenschädlingen im Erdreich*, bes. von Getreidekulturen, durch Zusatz eines fl. Mittels, welches *Athylen-*

bromid als wesentlichen Bestandteil enthält. Dabei werden mindestens 10 lbs. bis zu 120 lbs. auf einen Acre von dem fl. Mittel etwa 2—7 in. unter die Oberfläche des Bodens gebracht. (A. P. 2 448 265 vom 22/12. 1945, ausg. 31/8. 1948.) 808.6313

N. I. Gorbunow, Die resorptive Fähigkeit von Böden und ihre Natur. M. Sselchosgis. 1948. (216 S.) 6 Rbl. 10 Kop. [in russ. Sprache].

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. E. St. John, *Schmelzen und Raffinieren von Altmetallen*. Allg. Ausführungen über die Maßnahmen, die in einer modernen Anlage bei Chicago dazu geführt haben, daß die aus Altmetallen erschmolzenen Legierungen den aus Neumetallen hergestellten gleichwertig sind. (Metal Progr. 52. 609—12. Okt. 1947. American Smelting and Refining Co.) 271.6388

Eugen Piwowarsky, *Der Werkstoff Gußeisen*. Überblick. Auch kurzer Hinweis auf die legierten Sorten „Monikrom“, „Cromol“, „Chromidium“ u. „Cralfer“. Erwähnt wird ferner ein russ. Gußeisen mit 3,5 (%) C, 0,5 Si, 0,5 Mn, 0,5 P, 0,1 S, 17 Cr, 0,8 Ti u. 3,3 V, welches sich für Schnittwerkzeuge für hohe Geschwindigkeiten im Vgl. mit einem 18/4/1-Stahl sehr bewährt hat. (Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 2—6. Juli 1948. Aachen.) 112.6402

—, *Verbesserung der Bearbeitbarkeit von Gußeisen*. Der Gußeisenschmelze wird eine von der INTERNATIONAL NICKEL CO., New York, entwickelte Ni-Legierung „Nisoley“ zugesetzt, die 60 (%) Ni, 30 Si u. 10 Fe enthält. Infolge ihres geringen F. wird sie leicht von der Schmelze aufgenommen, in der sie wegen ihrer hohen D. untersinkt. (Machinery [New York] 54. Nr. 8. 178. April 1948.) 271.6404

—, *Direkte Oxydation bei der Stahlherstellung im basischen Herdofen*. Berichtet wird über eine Arbeit von Edward B. Hughes u. Frank G. Norris, nach welcher an Hand von Versuchsschmelzen Vgl. angestellt werden zwischen direkter Oxydation im bas. Herdofen mittels reinen Sauerstoffs u. dem üblichen indirekten Verf. der Entkohlung durch Erzzusatz. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung von reinem Sauerstoff eine erhebliche Zeitersparnis bei der Entkohlung u. damit eine Erhöhung der Produktion erzielt werden konnte gegenüber dem früheren Verfahren. Es ist möglich, das Erz vollständig durch Sauerstoff zu ersetzen u. damit ein Windfrischverf. im Herdofen durchzuführen. Auch erübrigt sich ein Zusatz von Roheisen oder Ferrosilicium am Ende der Schmelze zur Erhöhung der Temperatur. Die direkte Oxydation des S wird begünstigt. (Iron Coal Trades Rev. 157. 305. 306. 310. 6/8. 1948.) 156.6408

B. D. Ertlund, *Härte und Sprödigkeit abgeschreckter unlegierter Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt*. Unterss. ergaben, daß unlegierte Stähle mit bis 0,2% C nach einem Abschrecken von verhältnismäßig niedrigen Temp. sehr spröde waren, u. daß sie zäher u. duktiler waren, wenn sie zur Erreichung ihrer Höchsthärte von höheren Temp. abgeschreckt wurden. Infolgedessen tritt auch z. B. in Schweißungen die größte Sprödigkeit nicht dicht bei der Schweißnaht auf, wo der Stahl die höchste Härte besitzt, sondern in Zonen beiderseits der Schweißnaht, in welchen der Stahl 1350—1475° F (732—800° C) warm geworden u. dann so schnell abgekühlt war, daß eine Härtung eintrat. Bei der Beurteilung eines Stahles auf seine Eignung für Schweißzwecke genügt daher nicht die Prüfung auf Höchsthärte in oder dicht bei der Schweißnaht; wesentlicher ist vielmehr die Neigung des Stahles zum Härten, wenn er schnell von etwa 730 bis 800° abgekühlt wird. (Jernkontorets Ann. 132. Nr. 4. 91—104. 1948. — Iron Coal Trades Rev. 157. 563. 10/9. 1948.) 112.6408

N. M. Rodigin, *Berechnung der Geschwindigkeit der Umwandlung von tafelförmigem Perlit in Austenit in eutektoidem Stahl bei Elektroheizung*. Bei der elektr. Erhitzung von Stahl hängen die Geschwindigkeit der Umwandlung u. die Umwandlungstemp. von der übertragenen elektr. Energie u. der Diffusion des C in der festen Lsg. ab, die wärmetechn. Charakteristik des Stahls spielt hingegen kaum eine Rolle. Der Übergang in Austenit geschieht an der Grenze Ferrit-Zementit. Vereinfachend wird angenommen, daß die C-Diffusion senkrecht zur Plattchengrenzfläche erfolgt u. daß die Austenitkeime momentan u. ohne Energieabsorption entstehen. Man kann die zur Austenitumwandlung erforderliche Zeit sowie die Konzentrationsverteilung des C im Austenit am Ende des Prozesses finden, wenn man die Temp. der Erhitzung, die je Zeiteinheit zugeliessene Wärmemenge u. die zur Umwandlung verbrauchte Wärmemenge kennt. Das Temp.-Intervall der Umwandlung steigt mit der Erhitzungsgeschwindigkeit.

(Dokлады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 53—56. 1/4. 1948. Inst. für Metallphysik der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.6408

D. Marles, *Die Carbide in Eisen-Kohlenstoff-Silicium-Legierungen und in Gußeisen*. Es wird bestätigt, daß in Fe-C-Si-Legierungen u. in Gußeisen eine Struktur auftreten kann, die sich von n. Zementit durch ihr Verh. beim Anlassen unterscheidet. Es wurde festgestellt, daß bei Si-Gehh. bis 2,5% nur n. Zementit entsteht; oberhalb 2,5% Si beginnt die Bldg. einer anlaßunempfindlichen Phase, die stetig zunimmt u. ab etwa 7% Si allein vorhanden ist. Diese 2. Phase ist nach dem Anlassen bei etwa 300° in Luft mkr. gut zu erkennen; sie ist auch, im Gegensatz zu n. Zementit, nicht anisotrop, wie Unterss. mit polarisiertem Licht ergaben. Vf. bezeichnet sie als Fe-Si-Carbid. Die Grenzen seiner Bldg. werden durch Veränderung des C-Geh. zwischen 1,7 u. 3,6% C nicht beeinflußt. Auch innerhalb der Grenzen 2,5—7% Si, in denen n. Zementit u. Fe-Si-Carbid gemeinsam auftreten, wird das Mengenverhältnis dieser beiden Phasen lediglich durch die Höhe des Si-Geh., jedoch nicht durch die Höhe des C-Geh. bestimmt. Hingegen ist die Art des Gießens (Überhitzung) u. des Abkühlens von Einfluß. Die Fe-Si-Carbide scheinen bei höheren Temp. weniger beständig zu sein als n. Zementit. (J. Iron Steel Inst. 158. 433—36. 1948.) 326.6410

Theo Hömßen, *Leichte Förderkörbe und Fördergefäße*. Hingewiesen wird u. a. auf die Verwendung von *Leichtmetallen*, deren Brauchbarkeit jedoch durch ihre hohe Korrosionsempfindlichkeit begrenzt ist, u. von *Leichtbaustählen*, bes. eines gut schweißbaren Cr-Mn-V-Stahles mit 90 kg/qmm Festigkeit, dessen Festigkeitsabfall in der Schweißnaht u. in ihrer Nähe nur geringfügig ist u. dessen Korrosionsempfindlichkeit durch Schweißen nicht erhöht wird. (Glückauf 81/84. 392—403. 5/6. 1948. — Iron Coal Trades Rev. 157. 87. 9/7. 1948. Duisburg.) 112.6420

O. H. C. Messner, *Über die Dauerstandfestigkeit von Zink-Legierungen*. Die geringe Dauerstandfestigkeit von geknetetem Zn u. seinen Legierungen läßt sich durch geeignete Behandlung u. Legierung mit Cu, Pb, Fe erhöhen. Nach allg. Betrachtungen über die bekannten Langzeit- u. Kürzungs-Dauerstandverss. werden eine einfache App. u. Verss. an reinem u. gewalztem Zn u. verschied. Zn-Legierungen in verschied. Behandlungszuständen bei 20° beschrieben. Zn-Legierungen verhalten sich unter Dauerbelastung wie andere Metalle im Bereich der „Kriech“-Temperaturen. Bei konstanter Belastung nimmt die Dehnung mit der Zeit ständig zu. Innerhalb gewisser Grenzen bleibt der Logarithmus der Gesamtdehnung proportional dem Logarithmus der Zeit. Kriecherholung wurde ebenfalls festgestellt. Als Dauerstandfestigkeit werden diejenigen Belastungen vorgeschlagen, die nach einer der Gebrauchsdauer entsprechenden Zeit, z. B. 10000 Stdn., nur eine für den Bauteil zulässige Gesamtdehnung, z. B. 0,2, 0,5 oder 1%, bewirken. Diese Gesamtdehnung läßt sich aus Kurzverss. von 10—30 Stdn. mit genügender Genauigkeit extrapolieren. Als überwiegende Ursache für das Kriechen von Zn werden Gleiterscheinungen im Inneren der Krystallite angesehen. — 107 Literaturstellen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 86—94. März. 118—27. April. 147—56. Mai. 182—91. Juni 1948.) 393.6426

Norman E. Woldman, *Nickel und Nickel-Legierungen*. Nach einem Überblick über die Zus. der verschied. Arten von Ni u. Ni-Legierungen mit 93,5—99,5(%) Ni u. maximal 4,5 Mn, mit 63—70 Ni u. 29—30 Cu, mit 85 Ni u. 10 Si, mit 54—78,5 Ni, 12—18 Cr, 6—28 Fe, mit 55—62 Ni, 17—32 Mo u. 6—22 Fe sowie mit 51—62 Ni, 15—22 Cr, 5—19 Mo u. 6—8 Fe wird eingegangen auf die Wärmebehandlung, Kalt- u. Warmverarbeitung, das Schweißen, Reinigen u. Beizen u. das Verh. gegen Alkalien, nasse u. trockne Gase, Mineralsäuren, oxydierende Salze u. Säuren u. organ. Säuren u. Verbindungen. (Materials and Methods 24. 1475—90. Dez. 1947.) 118.6434

Howard Scott und R. B. Gordon, *Titan und Molybdän als Härtner in Nickel-Kobalt-Eisen-Chrom-Legierungen für Gasturbinenteile*. Bericht über das Verh. von 4 Legierungen auf Ni-Cr- bzw. Fe-Basis mit Zusätzen von Ti, Mo oder beiden in Abhängigkeit von wechselnden Bedingungen bei der Vergütung, die mit der Ausscheidung von Titaniden oder Molybdäniden in der Ni-Co-Fe-Cr-Grundmasse erklärt wird. Auf Grund von bei verschied. Temp. u. in verschied. Betriebszuständen vorgenommenen Prüfungen ist es jetzt möglich, die Querschnitte der Rotorteile zu errechnen. Auf die Ermüdungseigg. u. die Arbeitstemp., bei denen die einzelnen Legierungen brauchbar sind, wird kurz eingegangen. (Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 583—99. 1947. — Metal Progr. 53. 589. 590. 592. April 1948.) 271.6434

G. Seumel, *Über einige Betriebserfahrungen in einem Aluminiumschmelzwerk*. Nach einem Überblick über die Möglichkeiten der Entfernung von Legierungsbestand-

teilen aus Al-Legierungsschrott, unter denen das Filtrieren noch als am aussichtsreichsten angesehen wird, wird auf die Abscheidung des Fe, bes. aus großstückigem Flugzeugschrott, in einem mit Braunkohlenstaub gefeuerten Ofen mit geneigter Sohle eingegangen. Etwa 85% aller Chargen ergaben ein Al mit höchstens 0,5% Fe. Bei 96% der Chargen betrug der Fe-Geh. höchstens 0,56%. Damit können in bezug auf den Fe-Geh. die Anforderungen an Umschmelzlegierungen für Knetmaterial erfüllt werden. (Metall 1948. 324—25. Okt. Berlin.) 271.6442

A. W. Winston und M. E. Brooks, *Herstellung und Verwendung von Magnesiumguß*. Überblick über die Gießmethoden (Sand-, Dauerform- u. Spritzguß) u. die hauchlichen Grundsätze, die auf Grund der besonderen Eigg. des Werkstoffs beim Entwurf der Gußstücke zu berücksichtigen sind. (Mechan. Engng. 70. 425—31. Mai 1948.) 271.6444

Hugo Vosskübler, *Die Dauerstandfestigkeit der Magnesium-Legierungen*. Es wird eine Dauerstandapp. beschrieben zur Aufnahme von Zeit-Dehnungs-Kurven bei konstanter Belastung u. gleichbleibender Temp. an techn. gebräuchlichen *Elektron*-Legierungen. Gußlegierungen haben, mit Knetlegierungen gleicher Zus. verglichen, bei hohen Temp. stets die höheren Dauerstandwerte; bei niedrigen Temp. sind die Knetlegierungen überlegen. Zwischen Sand- u. Kokillenguß konnte kein großer Unterschied festgestellt werden. Bei hohen Temp. ist grobes Korn günstiger, bei niedrigen Temp. aber ungünstiger als feines Korn. Unterss. ergaben, daß es bei den Mg-Legierungen notwendig ist, die Dauerstandwerte bis zur Raumtemp. herunter zu bestimmen. (Z. Metallkunde 39. 193—204. Juli 1948.) 399.6444

—, *Gegenwärtiger Stand der Forschung und des Unterrichts an deutschen Hochschulen auf dem Gebiet der Metalle*. (Metall 1948. 285—88. Sept.) 118.6480

L. L. Wyman, *Grundsätze und Anwendung von betriebsähnlichen Prüfungen*. An Hand von Beispielen, z. B. Dauer-, Korrosions- u. Festigkeitsverss., wird dargelegt, daß in vielen Fällen nicht die übliche Werkstoffprüfung, sondern nur die betriebsmäßige Prüfung ganzer Konstruktionsteile brauchbare Ergebnisse liefert. (Materials and Methods 27. 63—67. Juni 1948. General Electric Co.) 393.6480

W. Seeliger, *Außergewöhnliche Prüfarten für Gußeisen*. Berichtet wird über eine Arbeit von J. S. Vaniek über Festigkeitsprüfungen mit n. u. Sonderabmessungen der Proben u. Prüfungen der Korrosion, Hitzebeständigkeit u. a. Sonderprüfungen an legiertem Gußeisen. Bei langen Druckversuchsproben zeigt sich ein deutlicher Abfall der Druckfestigkeit. Anstatt des üblichen Druckbügungsvers. werden die elast. Verformungen beim Zugvers. bestimmt. Kerben u. Bohrungen haben bei stat. Prüfungen auf die Torsionsfestigkeit keinen Einfluß. Die Biegewechselfestigkeit wird durch Wärmebehandlung nicht verbessert; die Schlagfestigkeit ist stark von dem Prüfverf. abhängig. Korrosionsverss. mit Fettsäurelsgg. werden beschrieben. (Neue Gießerei 33/35. [N. F.]1). 53—54. Aug. 1948.) 393.6480

A. L. Boegehold, *Härtungskontrolle von Werkstücken aus legiertem Stahl*. Berichtet wird über die guten Erfahrungen, die mit den unter Verwendung der JOMINY-Härteproben aufgestellten Härtebändern der H-Stähle gemacht wurden. Ferner werden die Kurven der ROCKWELL-Härte in Abhängigkeit vom Martensitgeh. für Rundstäbe von $\frac{1}{2}$ —4 in. Durchmesser diskutiert. (Metal Progr. 53. 697—709. Mai 1948. Detroit, General Motors.) 393.6480

—, *Messen der Mikrohärtigkeit von Stahl*. Bei dem Verf. dringt eine Diamantspitze, die mit nur wenigen Gramm belastet wird, so in die polierte Oberfläche der Probe ein, daß eine rechteckige Vertiefung entsteht, die aber mit bloßem Auge meistens nicht wahrnehmbar ist. Die Diagonalen des Rechtecks werden in Tausendstel Millimeter gemessen; hieraus wird in Verb. mit der aufgelegten Last die Härte bestimmt. (Machinery [New York] 54. Nr. 5. 166. Jan. 1948.) 112.6480

C. W. MacGregor und N. Grossman, *Der Einfluß kombinierter Beanspruchungen auf die Spröbruchttemperatur*. (Weld. J. 27. 7s—16s. Jan. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 112.6480

C. W. MacGregor und N. Grossman, *Vergleich der durch Charpy-Kerzbähigkeits- und statische M. I. T.-Biegeversuche ermittelten Temperaturen zur Spröbruchneigung*. Es wurde gefunden, daß durch den stat. Biegevers. die Spröbruchtemp. an dem oberen Knie der CHARPY-S-Kurve etwas vor dem Zähigkeitssteilabfall angezeigt werden. (Weld. J. 27. 16s—19s. Jan. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 112.6480

C. W. Mac Gregor und N. Grossman, *Einige neue Erkenntnisse über die Metallermüdung auf Grund von Versuchen bei der Übergangstemperatur zum Spröbruch*. Gekerbte, runde Dauerbiegestäbe aus halbberuhigtem Stahl SAE 1020 (0,27[%] C, 0,57 Mn, 0,08 Si) wurden bei Belastungen über u. unter der Dauerfestigkeit ver-

schied. Lastspielen unterworfen; dann wurde in einer stat. Biegemaschine die Übergangstemp. vom Verformungs- zum Trennbruch ermittelt. Mit wachsenden Lastspielen steigt die Übergangstemp., während die Trennbruchspannung sinkt. Für diese Beziehungen wird eine Formel angegeben. Diese Erscheinungen deuten auf eine Verfestigung durch die Dauerbeanspruchung hin u. können eine Erklärung für zahlreiche Sprödbrüche sein, die bei niedrigen Belastungen im Betriebe aufgetreten sind. — Literatur. Diskussion. (Weld. J. 27. Suppl. 132s—44s. März 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 393.6480

R. S. Zeno und I. R. Low jr., *Einfluß der Kerbschärfe auf die Übergangstemperatur bei Kerbschlagversuchen mit Schiffbaustahl*. An 2 halbberuhigten Schiffbaustählen (0,17 u. 0,23 [%] C, 0,75 u. 0,44 Mn, 0,044 u. 0,06 Si, 0,017 u. 0,015 P, 0,035 S) wurden Kerbschlagvers. bei Temp. bis -182° zur Best. der Übergangstemp. ausgeführt. Die Kerbung variierte vom ungekerbten Biegestab über den n. CHARPY-V-Kerb bis zum Kerbradius 0, der durch flache Dauerbruchnarisse (mittlere Rißtiefe 0,013 in.) erzeugt wurde. Die Übergangstemp. lagen bei ungekerbten u. sehr scharf gekerbten Proben um 170° auseinander (-135 bis $+35^{\circ}$), wobei die Temp. des zweiten Stahles $15-30^{\circ}$ höher lagen als die des ersten. Der Standard-V-Kerb entspricht scharfen Kerbungen. (Weld. J. 27. Suppl. 145s—47s. März 1948. Pennsylvania State Coll.) 393.6480

C. F. Elam Tipper, *Bruchvorgänge in Flußeisenblechen*. Zusammenfassung von Berichten verschied. Autoren über Forschungsergebnisse betreffend die Mechanik von Brüchen, die an geschweißten Schiffsblechen aufgetreten sind. Sehnige u. spröde Brüche sind die Folge von intrakristallinen Rissen oder von Einschlüssen je nach ihrer Art u. ihrer Lage zur Krafttrichtung, was an Hand zahlreicher Makro- u. Mikrobilder erläutert wird. (Iron Coal Trades Rev. 157. 829—34. 15/10. 1948.) 393.6480

A. B. Bagsar, *Erzeugung von Trennbrüchen in Flußeisen*. Die Trennbruchempfindlichkeit von Schiffbau- u. Kesselstählen läßt sich durch eine neue Trennbruchprobe (cleavage-tear-test), eine gekerbte, Zug-Biege-Probe, bestimmen. Verf., Probeformen, Spannungszustände u. Verss. mit verschied. Stählen in verschied. Zuständen werden eingehend beschrieben. (Weld. J. 27. Suppl. 97s—123s. März 1948. Philadelphia, Pa., Sun Oil Co.) 393.6480

A. B. Bagsar, *Trennbrüche und Übergangstemperaturen von Flußeisen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die vom Vf. entwickelte Trennbruchprobe (cleavage-tear-test) eignet sich gut zur Ermittlung der Übergangstemp. von Stählen, das heißt der Temp., bei der ein Übergang vom Verformungsbruch zum Trennungsbruch stattfindet. Verss. an verschied. Stählen mit mehreren Kerbformen werden beschrieben. (Weld. J. 27. Suppl. 123s bis 131s. März 1948. Philadelphia, Pa., Sun Oil Co.) 393.6480

E. P. Klier, F. G. Wagner, M. Gensamer, *Die Beziehung von Laboratoriumsversuchen und Bruchversuchen an ganzen Schiffsblechen*. Beruhigte Schiffbaustähle mit 0,17 bis 0,26 (%) C, 0,33—0,86 Mn, 0,02—3,3 Ni, 0,03—0,22 Cu, 0,03—0,12 Cr u. 0,004—0,009 N wurden daraufhin untersucht, inwieweit sie in Abhängigkeit von der Temp. zu Trennungsbrüchen neigen. Die üblichen CHARPY-Kerbschlagproben gaben im Vgl. zu Bruchverss. an 72 in.-Blechen nicht immer eindeutige Voraussagen für das wirkliche Verhalten des Stahles. Dagegen wurden zufriedenstellende Ergebnisse mit der stat. Kerbbiegeprobe nach SCHNADT erzielt, bei der an der Druckseite der Werkstoff ausgebohrt u. durch einen Stopfen aus gehärtetem Stahl ersetzt ist. — Zahlreiche Mikroaufnahmen der untersuchten Stähle. Diskussionen. (Weld. J. 27. Suppl. 71s—96s. Febr. 1948. Pennsylvania State Coll., Pa.) 393.6480

W. Seeliger, *Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften und der inneren Spannungen von der Form eines Gußstückes*. Nach einer Arbeit von FLINN treten innere Spannungen in einem Gußstück dann auf, wenn dünnere Teile unterhalb 550° (Gebiet der elast. Verformung) schneller abkühlen als seine dicken Teile. Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird bewiesen, daß bei einem Eisenbahnwagenrad zwischen abgeschrecktem Radkranz u. dünnen Scheibenteil Spannungen bis 23 kg/qmm auftreten können. Durch gleichmäßiges Abkühlen in Ausgleichsruben oder ähnlichem können derartige Spannungen vermieden werden. (Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 55—56. Aug. 1948.) 393.6480

H. v. Weingraber, *Zur Normung der Oberflächengüte*. Die Gesichtspunkte, die zur Oberflächenkennzeichnung (Oberflächengeometrie) erforderlich sind, werden erläutert u. tabellar. aufgezeichnet. Über die Oberflächenprüfverf., die die mechan., opt., elektronenopt., elektr. u. pneumat. Verff. umfassen, wird ebenfalls durch eine Tafel eine Übersicht gegeben. (Technik 3. 417—23. Okt. 1948. Berlin-Charlottenburg.) 118.6480

H. Klemm, *Die Rauheitswert-Bestimmung mit Hilfe des Flachscliffverfahrens*. Das Flachscliffverf. (vgl. C. 1948. II. 1338) ergibt gegenüber den Normalschliffverf. eine so erhebliche mechan. Vergrößerung, daß es als Mikroverf. charakterisiert ist. Es gibt jede kleine Änderung des Profils wesentlich exakter wieder, als es beim Normalschliff möglich ist. (Arch. Metallkunde 2. 46—49. Febr. 1948 [ausg. 30/7. 1948].)

393.6480

K. W. Keohane, *Mikrophotographieren von heißen Metalloberflächen*. Es wird ein hierzu bes. geeignetes, von BURCH, Univ. Bristol, erfundenes, neuartiges Mikroskop beschrieben, dessen opt. Syst. nur aus Spiegeln besteht. (Iron Coal Trades Rev. 156. 1296. 18/6. 1948.)

382.6482

Ludwig Dreyfus, *Hochfrequenz-Induktions-Erhitzen in Schweden*. Überblick über die Anwendung bei der Wärmebehandlung von Metallen. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1015—19. 5/11. 1948. Västerås, Asea Works.)

112.6492

Oswald Kubaschewski, *Diffusion in Metallen*. Behandelt wird das neuere metallkundliche Schrifttum des Auslandes. (Z. Metallkunde 39. 216—18. Juli 1948.)

118.6492

G. T. Dunkley, *Die Eigenschaften von Ölen für die Wärmebehandlung von Stahl*. Die zum Abschrecken von Stahl verwendeten tier., pflanzlichen u. Mineralöle sowie ihre Mischungen werden besprochen. Es werden prakt. Hinweise für die Wahl der Öle gegeben u. darauf hingewiesen, daß die Viskosität die wichtigste Eig. ist, da sie die Abkühlungsgeschwindigkeit des Stahles bestimmt. Es ist ferner erforderlich, die Badtemp. innerhalb von 30—70° (besser 40—50°) zu halten. (Metal Treatment 15. 67—72. Sommer 1948.)

393.6492

William Lehrer, *Schutzgase und Ofenatmosphären beim Glühen von NE-Schwermetallen*. Nach einem Überblick über die zwischen den einzelnen Legierungstypen u. den Schutz- u. Ofengasen bei verschied. Temp. möglichen Rkk. u. die Anforderungen, die an die Auswahl der Schutzgase getroffen werden müssen, wird auf die Verhältnisse bei den einzelnen Ofentypen zum Blankglühen eingegangen. Bes. hervorgehoben wird das Blankglühen von Edelmetallen. (Metal Progr. 53. 393—402. März 1948. Toledo, O., Surface Combustion Corp.)

271.6492

Karl Ludwig Zeyen, *Neue Entwicklungen und Erkenntnisse bei Schweißzusatzwerkstoffen*. Überblick an Hand des in- u. ausländ. Schrifttums. (Stahl u. Eisen 68. 305—09. 12/8. 357—60. 9/9. 1948.)

112.6506

Lester Tarnopol, *Eine neue hochfeste Schweißelektrode*. Es werden Verss. mit der Elektrode „Planeweld“ AWF 144—4130 beschrieben, die für hochfeste Schweißungen verwendet wird. Der Schweißdraht besteht aus Stahl mit 0,33(%) C, 0,93 Cr, 0,62 Mn, 0,27 Si, 0,17 Mo. Die Zuss. der Umhüllung, des Grundwerkstoffes u. der Schweiße sowie die erreichten Festigkeitswerte werden mitgeteilt. (Weld. J. 27. 517—21. Juli 1948. San Francisco, Calif., San Francisco City Coll.)

393.6506

F. W. Daniels, F. S. Gardner und R. M. Rood, *Vergleichsversuche mit Flußeisenschweißungen mit den Elektroden E 6010 und 6016*. Um den Einfl. von H zu klären, der im Lichtbogen erzeugt u. von der Schweiße aufgenommen wird u. sich im Zugvers. als „Fischaugen“ in der Bruchfläche bemerkbar macht (Verformungsverminderung etwa 50%), wurden Kerbschlagverss. an geschweißten Proben bei Temp. zwischen —68° u. +93° ausgeführt. Diese Fischaugen traten bei Schweißungen mit beiden Elektroden gleichmäßig auf u. verschwanden bei 24 std. Anlassen bei 200°. Die Übergangstemp. lag bei E 6016 um 42—56° niedriger als bei E 6010. Beide Schweißungen hatten gleiche Festigkeits- u. Dehnungswerte. (Weld. J. 27. Suppl. 436s—40s. Sept. 1948. Pittsfield, General Electric Co., Labor.)

393.6506

—, *Elektroden für Nahtschweißung*. Die neue Schweißelektrode „Mallory 22 Metal“ der P. R. MALLORY & Co., Inc., Indianapolis, Ind., besteht aus einer Cu-Legierung mit Cd u. Zr. Sie zeichnet sich aus durch hohe Leitfähigkeit u. Härte u. lange Lebensdauer. Es können damit sowohl plattierte Metalle, wie verzinktes Eisen, Weißblech usw., als auch gewöhnlicher C-Stahl geschweißt werden. (Weld. J. 27. 484. Juni 1948.)

118.6506

P. C. van der Willigen, *Berührungs-(Kontakt-)Lichtbogenschweißung*. Bei bestimmten Sonderarten dick umhüllter Elektroden, bei denen 50% des Kerndrahteisens in Form von Eisenpulver in die Umhüllung verlagert sind u. deren Umhüllung kraterförmig abbrennt, kann das Ende der Umhüllung während des Schweißens mit dem Werkstück in Berührung gehalten werden, ohne daß der Lichtbogen erlischt. Die Vorteile dieses Verf. werden erörtert, auch im Vgl. mit dem bekannten Verf. der Lichtbogenhandschweißung mit dicken Elektroden unter Benutzung sehr hoher Stromstärken, das auch als „Heiß“-Schweißen bezeichnet wird. (Iron Age 158. Nr. 24. 58—62. Dez. 1946. — Werkstatt u. Betrieb 81. 221—22. Aug. 1948.)

112.6506

D. M. Kerr, *Faktoren in der Betriebskontrolle von Lichtbogenschweißungen.* (Trans. Inst. Weld. 11, 35—42. Febr. 1948.) 393.6506

R. Groves, *Das „Heliarc“- und „Argonarc“-Schweißverfahren.* Überblick über die Vorzüge u. die Durchführung von Lichtbogenschweißungen, bei denen ein umhüllendes Schutzgas aus Helium oder Argon benutzt wird. Erläuterungen für das Schweißen von Mg u. Mg-Legierungen, rostsicheren Stählen, Al u. Al-Legierungen, Cu u. Ni-Cr-Legierungen. (Machinery Lloyd (Continent. Edit.) 20. Nr. 9 A. 67—73. 1/5. 1948.) 112.6506

Friedrich Bischof, *Untersuchungen zur Metallurgie des Ellira-Schweißverfahrens.* Es wird festgestellt, daß auch beim Ellira-Schweißen metallurg. Umsetzungen u. physikal.-chem. Gesetzmäßigkeiten zwischen Schweißbad u. Schlacke in gleicher Weise bestehen müssen wie bei der Lichtbogenschweißung umhüllter Elektroden. Über die Verschlackungs- oder Verteilungsverhältnisse wie $[Mn]/(MnO)$ u. $[Cr]/(Cr_2O_3)$ entscheidet der Basizitätsgrad der Schlacke. Desgleichen wird eine Si-Red. aus der Schlacke u. eine Verschlackung von Fe beobachtet, wie auch eine Verschlackung von P u. S bei stärker bas. Schlacken als sicher anzunehmen ist. Die N-Gehh. liegen bei dem Ellira-Verf. niedriger. Die Ansicht, daß kein Abbrand von Legierungsbestandteilen durch Oxydation stattfinden kann, wird als nicht zutreffend erachtet. (Stahl u. Eisen 68, 92—93. 26/2. 1948.) 112.6506

N. H. Cuke, *Preßschweißverfahren.* Beim Preßschweißen können die beiden Schweißflächen entweder im geschmolzenen oder im festen Zustand sein. Beim Preßschmelzschweißen („open-butt pressure welding“ oder „open-joint pressure welding“ oder „fusion pressure welding“) werden die Schweißflächen auf Schmelztemp. erhitzt, dann aufeinander gebracht u. dann zusammengepreßt. Bei dem anderen Verf. („closed-butt pressure welding“ oder „closed-joint pressure welding“ oder „solid phase pressure welding“) werden die zu verschweißenden Flächen zunächst aufeinander gebracht; nur während des Erhitzens werden die Stücke zusammengepreßt; die Erhitzung reicht zum Schmelzen der Schweißflächen nicht aus. Diese beiden Verff. u. ihre Anwendungsbereiche werden besprochen. (Weld. J. 27. 39—47. Jan. 1948. Montreal, Quebec, Canada, Canadian Liquid Air Co., Ltd.) 112.6506

A. J. Hipperson, *Mechanische Eigenschaften und die Schweißtechnik der Einfach-Projektionspunktschweißung von weichen Blechen aus Kohlenstoffstahl unter besonderer Berücksichtigung der 14 S. W. G.-Dicke.* Die Mechanik des Schweißvorganges der Buckelschweißung wird eingehend durch stat. u. dynam. Eindringvers. untersucht, um die optimalen Schweißbedingungen (Elektrodenndruck, Größe u. Dauer der Stromstöße) der SCIAKY-Schweißmaschine, die Kurzschlußstromstärken bis 30 000 Amp erzeugen kann, festzulegen. Die Formgebung der Buckel wird erörtert. Für einen 14 S. W. G. dicken weichen Tiefziehstahl werden die optimalen Schweißbedingungen ermittelt. (Trans. Inst. Weld. 11, Nr. 4. Weld. Res. 2, Nr. 4. 69 r—80 r. Aug. 1948.) 393.6506

T. E. Kihlgren, *Schweißen von Gußeisen.* Überblick über das Lichtbogenschweißen mit Ni- oder Ni-Cu-Elektroden. Behandelt wird auch das Entgasen der Gußstücke, das Schweißen von mit Öl imprägnierten Stücken u. das Zusammenschweißen von Gußeisen mit anderen Metallen. (Weld. J. 27. 19—25. Jan. 1948. Bayonne, N. J., International Nickel Co., Inc.) 112.6506

Orville T. Barnett, *Ausbesserungsschweißen an Stahlguß.* Für Ausbesserungsschweißungen sind neben sorgfältiger Vorbereitung der Schweißung Kenntnis der Härtebarkeit u. Zähigkeit des Grundmaterials u. richtige Elektrodenwahl notwendig. Z. B. wird bei starkem Abfall der Härtekurve der JOMINY-Endabschreckungsprobe in Verb. mit einem Biegewinkel von 20° auf gute Schweißbarkeit geschlossen. Bei starken Blechen empfiehlt sich die Verwendung einer kalkferrit. Elektrode mit möglichst großem Durchmesser. (Foundry 75, Nr. 1. 75—76. 202—03. 206. 208. 210. 1947. — Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 56—57. Aug. 1948.) 393.6506

E. G. West, *Schweißen von NE-Metallen.* XIV. Mitt. Schweißen von Edelmetallen. (XIII. vgl. C. 1948. II. 1231.) Die physikal. u. metallurg. Eigg. von Au u. Pt werden beschrieben. Au ist gut autogen (C_2H_2 , H, Leuchtgas) schweißbar. Flußmittel: Borax. Elektroschweißung ist nicht anwendbar, in beschränktem Umfange jedoch mit atomarem H. Gut zu verwenden ist die Preßschweißung, nach welcher die polierten Oberflächen mit Königswasser geätzt, 10 Min. auf 800° in Luft erhitzt u. bei 100° unter einem Druck von 6700 lbs./sq. in. zusammengepreßt werden. Nach Erhitzung auf 800° wachsen die Krystalle durch die ursprüngliche Verbindungsstelle. Kaltschweißung ist bei Zahnfüllungen üblich, aber die Dichte ist geringer als bei gegossenem oder warmgeschweißtem Au. Brauchbar für Bleche von 0,05—0,25 mm ist auch die Hammer-

schweißung, bei der die Bleche 3 mm überlappt durch Punktschweißung geheftet, durch Sauerstoff-Wasserstoff-Brenne mit O₂-Überschuß bei 950° erhitzt u. dann gehämmert werden. Pt u. Pt-Legierungen werden auch mit Sauerstoff-Wasserstoff-Brenner geschweißt. Leuchtgas ergibt Versprödungen. Die Hammerschweißung ist wie bei Au, jedoch bei 1350° anwendbar. (Sheet Metal Ind. 25. 2046—47. Okt. 1948.) 393.6506

Frank G. Harkins, *Punktschweißstabellen für Nickel und Nickel-Legierungen*. Tabellen für die Schweißung von Ni, Monel, Inconel in Dicken von 0,005—0,125 in. werden auf Grund von Verss. gebracht. Die mechan. u. chem. Reinigung der Bleche wird beschrieben. Auf die Bedeutung der richtigen Elektrodengröße u. -zus., Schweißzeit, Stromstärke usw. wird hingewiesen u. die Schweißbedingungen für das Schweißen verschied. dicker Bleche werden gegeben. (Weld. J. 27. 695—702. Sept. 1948. San Diego 12, Calif., Solar Aircraft Co.) 393.6506

G. E. Troxell, E. R. Parker, H. E. Davis und A. Boodberg, *Der Einfluß von Temperatur und Schweißbedingungen auf die Festigkeit großer, geschweißter Rohre*. An längsgeschweißten Rohren von 20 in. Durchmesser, 12 ft. Länge u. $\frac{3}{4}$ in. Wanddicke wurden Spannungs- u. Ausdehnungsmessungen bei +21° u. -40° bei zum Teil gleichzeitiger Belastung durch Innendruck u. axialer Zugbeanspruchung durchgeführt u. die Brucharten beobachtet. Die Rohre wurden in 3 Zuständen (ungeglüht u. spannungsfrei geglüht vor u. nach dem Schweißen) geprüft. Der Stahl war halbberuhigter Schiffbaustahl mit 0,23% C. Festigkeit u. Dehnung der Rohre schwankten in weiten Grenzen u. waren von der Versuchstemp., den Schweißspannungen u. Schweißbedingungen abhängig u. lagen erheblich unter denen des Grundmaterials. Die Neigung zum Trennbruch nahm bei -40° zu. Die Wärmebehandlung hatte einen günstigen Einfluß. (Weld. J. 27. Suppl. 34s—49s. Febr. 1948. California Univ.) 393.6506

Milton Forman, *Beachtenswerte neue Faktoren beim Entwurf und Schweißen von Schiffen*. Die bei geschweißten Schiffen aufgetretenen Brüche, bes. an quadrat. ausgeführten Teilen, z. B. bei Luken, werden besprochen. An Stellen mit hohen Spannungsspitzen können die bes. anfälligen dicken Bleche in mehrere dünne aufgeteilt werden. Für die Prüfung der Stähle auf Schweißrissigkeit wird die Biegeprobe nach KINZEL vorgeschlagen, die ähnlich der deutschen Aufschweißbiegeprobe ist, aber einen Kerb ($r = 0,25$ mm) quer über die geschweißte Seite aufweist. Auf die Verwendung geeigneter Elektroden, beruhigter Stähle u. das Ausglühen nach dem Schweißen wird hingewiesen. Literatur. (Weld. J. 27. 671—78. Sept. 1948. Battelle Memorial Inst.) 393.6506

Joe Lawrence Morris, *Hämmern von Schweißungen zur Spannungsentfernung*. Erörtert wird bes. der Einfl. der Hammerausführung auf die Tiefe u. den Grad der Kristallverformung. (Weld. J. 27. 148s—58s. März 1948.) 112.6506

Hermine Vogel, *Gesundheitsschutz und erste Hilfe in der Eisen- und Metallbearbeitung*. Eingegangen wird auf das Verh. bei Verätzungen durch Säuren u. Laugen sowie bei Vergiftungen durch Blausäure u. nitrose Gase (vgl. auch C. 1948. II. 891). (Metalloberfläche 2. 150—52. Juli 1948.) 118.6512

—, *Beizen von Metallwaren vor der Glanzvernickelung*. Dem HCl- oder H₂SO₄-Beizbad wird ein von der ENTHANE, INC. in New Haven, Conn., V. St. A. entwickeltes Mittel „Actone“ zugesetzt, um koll. Filme zu entfernen, die sich beim Reinigen auf der Metalloberfläche abscheiden u. die zu fleckigen u. streifigen Vernickelungen führen. Das Mittel ist bes. bei Cu- u. Messingwaren brauchbar. (Machinery [New York] 54. Nr. 11. 189. Juli 1948.) 271.6512

Richard Erdmann, *Kupferniederschläge aus Fluorboratbädern*. Der Vorteil dieser Badtype besteht vorwiegend darin, daß infolge der sehr hohen Metallionenkonz. (bis zu 120 gCu/Liter) mit hohen Stromdichten gearbeitet werden kann (35—50 Amp/qdm). Der pH-Wert der Bäder liegt bei ca. 1. Durch Zusätze zum Elektrolyten kann die Härte der Ndd. von 44 auf 77 ROCKWELL-Härte gesteigert werden. Es werden weiter Angaben für die analyt. Badkontrolle gegeben. (Metalloberfläche 2. 197—98. Sept. 1948.) 382.6516

G. E. Proske, *Gummi-Metall-Bindung mit Hilfe von Vermessung*. Damit Gummi auf Eisen nach dem Vulkanisieren gut bindet, muß einwandfrei vermessenigt werden. Das Messing muß die Zus. von 70/30 haben. Die Mindestbindefestigkeit soll 35 bis 40 kg/qmm betragen. Es werden sehr eingehende Arbeitsvorschriften für die Vorbehandlung, für die Zus. der galvan. Messingbäder u. die Abscheidungsbedingungen, für die Haftmischung u. deren Vulkanisation gegeben. Eine Gegenüberstellung mit anderen Bindungsverf. zeigt den Vorteil der Vermessung. (Metalloberfläche 2. 79—83. April 1948.) 382.6516

D. G. P. Paterson, *Die neue kontinuierlich arbeitende Verzinnungsanlage im Ebbw Vale-Werk der Richard Thomas & Baldwins Ltd.* Die Betriebsweise der nach dem „Ferrosan“-Verf. arbeitenden Anlage, bei der das zu verzinnende Band mit einer Geschwindigkeit von 550 ft./Min. (160 m/Min.) durch die Bäder hindurchgezogen wird, wird beschrieben. Der Elektrolyt besteht aus einer Lsg. von SnSO_4 in einer organ. Säure u. enthält ein organ. Zusatzmittel. Nach der Verzinnung sind folgende Behandlungen vorgesehen: Wiedergewinnung des anhaftenden Elektrolyten, Bearbeitung des Bandes mit Neusilberdrahtbürsten, Schmelzglänzen, Passivieren durch Säurebehandlung, Prüfung auf Oberflächenfehler mittels Photozellen, Aufbringung eines Ölfilms, Richtwalzen u. Aufteilung des Bandes. (Sheet Metal Ind. 25. 311—20. Febr. 1948.) 271.6524

A. Hamelain, *Narbenbildung auf feuerverzinnem Weißblech.* Erörtert werden die Entstehungsursachen u. die Gegenmaßnahmen. (Sheet Metal Ind. 25. 1125—26. 1140. Juni 1948.) 118.6524

M. Staesche, *Über die chemische Erzeugung einer dickeren Magnesiumfluoridschutzschicht auf Magnesium-Legierungen.* Ausgegangen wird von einer Magnesiumhydroxydschicht, die chem. in sd. hochkonz. Natronlauge, eventuell unter Druck, aufgebracht wird. Durch Kochen dieser Schicht in Fluoridlsgg. erfolgt Umsetzung. Die Korrosionsbeständigkeit ist der des Bichromatverf. ebenbürtig. Die Verss. wurden mit den Legierungen Mg-Al_6 , Mg-Mn , Mg-Mn-Ce , Mg-Al_3 u. Mg-Al_2 durchgeführt. (Arch. Metallkunde 2. 99—102. März 1948 [ausg. 20/8. 1948].) 382.6528

E. Fenner und L. Koch, *Der Schutz des Eisens durch thermisch erzeugte oxydische Bedeckungsschichten (Thermoxydverfahren).* Nach Tauchen in ein Spezialbad, dessen Zus. nicht näher angegeben ist, u. Trocknen an der Luft werden die Teile 1 Stde. bei ca. 750° gegläht. Die Schutzschicht ist hart, abriebfest u. korrosionsbeständig. Infolge der Sprödigkeit der Schicht ist eine nachträgliche Verformung der Werkstücke nicht möglich. (Arch. Metallkunde 2. 53—56. Febr. 1948 [ausg. 30/7. 1948].) 382.6530

—, *Das Phosphatieren von Sintereisen.* Sintereisen hat einen porigen Gefügebau u. bedarf deshalb eines wirksamen Korrosionsschutzes. Außer Tränken mit Kunstharz oder Inkromieren ist auch das Phosphatieren geeignet. Allerdings ist hierzu ein besonderes Verf. erforderlich, da auch innerhalb der Capillarenden Sinter Eisens eine Bonderschicht gebildet werden muß. Es wird eine eingehende Arbeitsanweisung gegeben. (Metalloberfläche 2. 173—74. Aug. 1948.) 382.6532

Mars G. Fontana, *Die acht Korrosionsarten.* Überblick über die Vorgänge bei allg. Korrosion, interkristalliner Korrosion, Lochfraß, galvan. oder Kontaktkorrosion, Konzentrationskorrosion durch Konzentrationspolarisation, Entzinkung, Erosionskorrosion (z. B. Kavitation) u. Spannungskorrosion (Korrosionsermüdung, Alterungsrisse, Beizsprödigkeit). Kurzer Hinweis auf die Verf. zur Korrosionsverhütung. (Metal Progr. 53. 231—33. Febr. 382—86. März. 686—89. Mai. 838—40. Juni 1948. Ohio State Univ., Corrosion Res. Labor.) 112.6538

Oswald Kubaschewski, *Der Oxydationsmechanismus von Metallen und Legierungen.* Überblick über die neueren Beiträge des Auslandes zur Erforschung der Vorgänge beim Zundern von Metallen u. Legierungen. (Z. Metallkunde 39. 218—20. Juli 1948.) 118.6538

—, *Korrosion von Stahl und Gußeisen.* Für Transport u. Lagerung hat sich als Schutzüberzug für Eisen ein Film mit Natriumbenzoat am besten bewährt. Als Beispiel wird angegeben: „Cellophan 400“ mit 6% Benzoat. Für die Korrosion von Rohren, die im Boden vergraben sind, werden vor allem anaerobe Bakterien (*Spiriovirio desulfuricans*) verantwortlich gemacht, die SO_4 zu reduzieren vermögen. Verss., unter Luftabschluß durchgeführt, bestätigen diese Beobachtungen. In SO_4 -haltigen Böden müssen die Rohre durch Bitumen geschützt oder durch solche aus Asbestzement ersetzt werden. (Iron Coal Trades Rev. 157. 85—86. 9/7. 1948. Teddington, Dep. of Scientific and Industrial Res., Chemical Res. Labor.) 382.6538

—, *Wirkung von Wasserstoff auf die Korrosion von Stahl.* Berichtet wird über eine Arbeit von **M. H. Bartz u. C. E. Rawlins**. Besondere Bedeutung hat das Problem für die Petroleumindustrie, weil jetzt stärker saure oder stark schwefelhaltige Prodd. verarbeitet werden. Es wird festgestellt, daß atomarer Wasserstoff zu Rißbldg., mol. Wasserstoff zu Blasenbldg. im Stahl führt. Die Wrkg. wird durch die Ggw. von S, As, Se, Te, Sb, P verstärkt. Reine Stahlsorten, die möglichst frei sind von Überwalzungen, sind weniger empfindlich als halbberuhigte oder unberuhigte Stähle. (Iron Age 161. 93—94. 17/6. 1948.) 382.6538

Franz Perktold, *Angriff von Eisen in technischen Schwefelsäuren und Nitrosen.* Die Austauschmöglichkeiten von Blei durch Eisen an einzelnen Stellen des Schwefel-

säureturnsyst. wurden untersucht. Für warme u. heiße H_2SO_4 scheidet Eisen aus. Gegen Nitrosen ist Gußeisen ausreichend beständig, Stahl u. Schmiedeeisen dagegen nur oberhalb der Passivierungstemperatur. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 125—28. Mai/Juni 1948. Duisburg, Chem. Fabrik Curtius A. G.) 382.6538

P. Schläpfer und A. Bukowiecki, *Grundsätzliche Betrachtungen über die bei der Lagerung und Beförderung von Gasen in Druckgefäßen auftretenden Korrosionserscheinungen*. Gut getrocknete Gase greifen zwischen -20 u. $+50^\circ$ die verwendeten metall. Werkstoffe der Druckgasgefäße nicht nennenswert an. Innere Korrosionsangriffe an Druckgefäßen können durch weitgehende Trocknung der Gase u. der Gefäße bekämpft werden. Besprochen werden ferner die korrosionsfördernde Wrkg. des W. u. der Mechanismus der Korrosionsvorgänge, die Loch- u. Ribkorrosion u. die Korrosionsschutzmaßnahmen. Ausführliche Literaturübersicht. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 28. 105—13. 129—41. Juni 1948. Zürich.) 252.6538

F. O. Walter Meyer, *Korrosionsschäden an Dampfkesseln, Rohren und Trommeln*. Die Korrosion an Kesseln ist bedingt durch das Zusammenwirken von Sauerstoff u. Kohlensäure. An Siederohren sind die Ursachen für die Korrosion schwerer zu ergründen. Man kann annehmen, daß sie durch die auf Warmestau zurückzuführende Dampfspaltung erfolgt. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 139. Aug. 1948.) 382.6538

Gerhard Schikorr, *Über die Korrosionsverhältnisse in den Auspuffleitungen von Verbrennungsmotoren*. Für die Korrosion an den Auspuffleitungen von Verbrennungsmotoren sind folgende Gründe möglich: unvollständige Verbrennung, S- u. N-haltige Verb. der Brennstoffe, Antiklopfmittel u. der Taupunkt. Modellverss. ergaben für Gußeisen eine Abtragung von $0,06$ — $1,4$ mm/Jahr, für Kupfer $0,03$ — $1,0$ mm/Jahr. Der Unterschied zwischen beiden Metallen besteht darin, daß die Abgase Fe bei 70° u. Cu bei 400° am stärksten angreifen. (Metalloberfläche 2. 73—79. April 1948. Stuttgart-Feuerbach.) 382.6538

Edward J. Hopkins, *Basische Bestandteile und die Vermeidung der Korrosion durch Verwendung von Kalk*. Bas. Bestandteile führen in Eisen- u. Stahrohrden der Wasserleitungen zu Korrosionen, deren Ursache auf den im W. gelösten O zurückzuführen ist. Neutralisieren des freien CO_2 durch schwach alkal. W. führt zu einer Ausscheidung von $CaCO_3$ -Eisenoxyd, das sich an der Innenfläche der Rohre ansetzt, wodurch die Korrosion verhütet wird. (Paper Trade J. 127. Nr. 1. 61—63. 1/7. 1948.) 104.6538

H. Hurworth, *Korrosion durch Ölverschlechterung in Transformatoren und Schaltanlagen*. Verss. zur Feststellung der Ursachen von an Transformatorendeckeln oft auftretenden starken Korrosionen ergaben eindeutig, daß bei Durchgang hoher Wechselspannungen durch das Öl u. im stärkeren Maße durch den Luftraum über dem Öl der Geh. an freier Säure zunimmt. Es werden Maßnahmen besprochen, wie die hierdurch bewirkten Korrosionen vermieden werden können. (Engineer 184. 608—09. 26/12. 1947.) 382.6538

J. Reitstötter und J. Rzymkowski, *Redoxsysteme als Korrosionsschutzmittel für Metalle gegen Angriffe durch Wasser-in-Öl-Emulsionen*. W.-in-Öl-Emulsionen, bes. W.-in-fl.-KW-Stoffen, z. B. sprithaltiges Benzin, greifen Lagerbehälter aus Eisen oder Aluminium stark an. Durch organ., alkal. Redoxsysteme mit hohem r_H -Wert, z. B. Diphenylamin, kann eine Korrosion verhindert werden. Es genügt die Zugabe von 10^{-2} Mol je Liter fertiger Emulsion. (Arch. Metallkunde 2. 9—12. Jan. 1948.) 382.6538

Günter Wassermann, *Über die Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Spannungskorrosion*. Die für unlegierten C-Stahl getroffene Feststellung, daß sich in einem Schaubild die Standfestigkeit einer Probe in Abhängigkeit von der angelegten Zugspannung als gerade Linie darstellen läßt, sofern man für die Lebensdauer u. die Belastung den logarithm. Maßstab wählt, bestätigt sich auch für andere Werkstoffe. Auf Grund von aus der Literatur bekannten Werten wird dies an *Thomasstahl*, *austenit. Stahl*, *Al-Cu*-, *Al-Mg*-, *Al-Zn-Mg*-, *Mg-Al-Zn*-Legierungen u. *Messing* im Bereich von Belastungen zwischen 5 u. 50 kg/qmm gezeigt. Die Empfindlichkeit eines Werkstoffs gegen Spannungskorrosion in einem bestimmten Mittel läßt sich hiernach aus der Neigung u. der Lage der logarithm. Geraden beurteilen. Eine Extrapolation auf geringere Spannungen ist jedoch nur bedingt möglich. An Al-Legierungen durchgeführte Verss. zeigen, daß bei der angegebenen logarithm. Darst. auch die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temp. eine Gerade ergibt. Die hieraus sich ergebende prakt. Auswertung von Spannungskorrosionsverss. wird im einzelnen erörtert. (Z. Metallkunde 39. 66—71. März 1948. Clausthal, Bergakad., Inst. für Metallkunde.) 271.6540

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: Porter H. Brace, Forest Hills, Pa., V. St. A., *Raffination von Metallen*, wie *Cr*, *Ti*, *Zr*, *V*, *Mn*, *Cu*, *Co*, *Ni*, *Fe*, *Nb*,

W, Mo oder Hf, mit einem F. über 1000°, die bei einer Temp. zwischen 70 u. 95% ihres F. eine Verdampfungsgeschwindigkeit von $\geq 4 \cdot 10^{-3}$ g/qcm in der Stde. besitzen. Zur Entfernung von O₂ werden die Metalle zunächst in einem Vakuumgefäß unter Erhitzung entgast (z. B. Cr bei 700° u. einem Druck von 10⁻³ mm Hg), worauf man möglichst reinen H₂ (mit <2% O₂-haltigen Verunreinigungen) in das Vakuumgefäß einströmen läßt u. dabei das zu reinigende Metall so hoch erhitzt, daß ein Teil verdampft (Cr auf ca. 1500° bei einem Druck von 10 cm Hg-Säule). Ein Teil des Dampfes wird auf Kosten des O₂-Geh. des H₂ oxydiert. Das entstandene H₂-Metalloxyd-Gemisch leitet man durch ein Filter aus Stahlwolle od. dgl., wo sich das Metalloxyd abscheidet. Der O₂-freie H₂ wird wieder auf das zu reinigende Metall zur Einw. gebracht. Durch den ständigen Umlauf des H₂ sinkt allmählich der O₂-Geh. in dem Metall (bei Elektrolyt-Cr mit etwa 1% O auf 0,03%). Gleichzeitig mit dem O werden P u. S aus dem Metall entfernt. Bei C-haltigem Metall leitet man den H₂ zur Abscheidung der gebildeten KW-stoffe außerdem durch ein Filter mit Holzkohle oder akt. Al₂O₃. (A. P. 2 432 856 vom 9/6. 1945, ausg. 16/12. 1947.) 818.6381

Murex Ltd., übert. von: George Leslie Miller, Hornchurch, England, *Einführung von Molybdän in Metallbäder, besonders Stahlbäder*. MoO₃ mit geringen Gehh. an NH₄-Molybdat (NH₄-Geh. der M. 0,05–2%) wird mit 0,7–5% W. angefeuchtet u. zu Briquetten hoher Härte u. Festigkeit verpreßt, die nach dem Trocknen in das Metallbad eingeführt werden. Durch den C-, Mn- oder Si-Geh. des Bades wird MoO₃ zu Metall red., das von der Schmelze aufgenommen u. in ihr gleichmäßig verteilt wird. (A. P. 2 434 048 vom 21/2. 1945, ausg. 6/1. 1948. E. Prior. 8/3. 1943.) 818.6411

Combined Metals Reduction Co., übert. von: Niels C. Christensen, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Chlorieren von oxydischen Zinkerzen*, bes. solchen, die wegen ihres zu hohen Geh. an Fe oder lösl. SiO₂ für die Laugung ungeeignet sind. Die Erze werden mit so viel C gemischt, daß eine spätere Chlorierung von Fe nicht eintritt, worauf die Mischung zur Chlorierung von Zn, Pb u. Mn bei über 750° mit Cl₂ behandelt wird. Dabei verflüchtigen sich die Chloride von Zn u. Pb, während MnCl₂ im Rückstand verbleibt. Die fl., kondensierten Chloride werden zur Entfernung der staubförmigen Verunreinigungen filtriert. Dann wird ZnCl₂ von Pb u. Cu durch Behandlung mit Zn-Staub befreit u. als solches abgesetzt oder elektrolysiert, wobei das frei gesetzte Cl₂ zur Erzbehandlung benutzt wird. Im 1. Fall stellt man das für das Verf. benötigte Cl₂ durch HCl-Behandlung von zinkhaltigen MnO₂-Erzen her. Das verbleibende MnCl₂ wird zusammen mit dem aus dem Chlorierungsrückstand gewonnenen mit Wasserdampf behandelt. Die gebildete HCl dient zur Laugung von MnO₂-Erz. (A. P. 2 425 995 vom 17/1. 1944, ausg. 19/8. 1947.) 818.6427

Combined Metals Reduction Co., übert. von: Niels C. Christensen, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Auslaugen sulfidischer, eisenhaltiger Zinkerze (Marmatite)*. Die Erze werden mit heißer MgCl₂-haltiger HCl gelaugt. Dabei gehen Zn, Fe, Cd, Pb u. Ag in eine Lsg. über, aus der die Hauptmenge des Fe als FeCl₃ durch teilweises Eindampfen ausgefällt wird. Aus dem FeCl₃ gewinnt man durch Behandlung mit Dampf u. Luft HCl für den Laugprozeß zurück. Aus der nach der Auskristallisation des FeCl₃ zurückbleibenden Lsg. werden der Rest des Fe u. Mn mit MgO u. hierauf Zn als Carbonat mit MgO + CO₂ gefällt. Vor der Zn-Fällung werden die edleren Metalle (Ag, Cd, Pb) mit Zn-Staub niedergeschlagen. Die nach der Zn-Fällung verbleibende MgCl₂-Lauge wird teilweise eingedampft. Ein Teil wird zur Erzlaugung benutzt. Den Rest behandelt man mit MgO u. Dampf u. zieht die sich bildende HCl ebenfalls zur Erzlaugung heran. Der MgO-Rückstand wird als Fällmittel u. als Zusatz bei der HCl-Gewinnung aus MgCl₂ benutzt. (A. P. 2 424 351 vom 1/5. 1944, ausg. 22/7. 1947.) 818.6427

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: Edward J. Boyle und Edmund A. Anderson, Palmerton, Pa., V. St. A., *Zink-Titan-Cadmium-Legierungen*. Zn-Legierungen mit 0,05–0,5% Ti u. 0,1–1% Cd, bei denen das reine Zn mit höchstens 0,1% Pb verunreinigt sein darf, sind bes. zum Walzen geeignet u. können dabei große Dauerfestigkeit erreichen. Durch Anlassen in Öl bei 150–400° werden die guten Festigkeitseigg. noch verbessert. (A. P. 2 448 169 vom 17/5. 1944, ausg. am 31/8. 1948.) 833.6429

Falconbridge Nickel Mines, Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: Anton Martin Gronningsaeter, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Kupfer und Nickel aus Schlacken*. Es wurde festgestellt, daß der hohe Geh. der Konverterschlacken an Cu u. Ni durch den verhältnismäßig hohen Geh. dieser Schlacken an Fe in Form von Silicat u. Magnetit bedingt ist u. daß man allein schon durch inniges Vermischen der Schlacke mit einer zweiten, geringere Fe-Mengen enthaltenden Schlacke, z. B. einer Flamm- oder Schachtofenschlacke, eine Bldg. u. Abscheidung von Cu-Ni-Stein durch

Umsetzung des Cu- u. Ni-Geh. mit in den Schlacken enthaltenen Fe-Sulfiden erreicht. Zur weiteren Entarmung der Schlacken an Cu u. Ni werden sie reduzierenden Bedingungen ausgesetzt, die jedoch zu einer Red. der Fe-Verbb. nicht ausreichend sein dürfen. — Die Verarbeitung der Konverterschlacken im Verlauf des Flammofen- bzw. Schachtofenschmelzens wird im einzelnen beschrieben. (A. P. 2 438 911 vom 21/4. 1945, ausg. 6/4. 1948.) 818.6433

General Electric Co., New York, übert. von: John D. Seaver, Marblehead, Mass., V. St. A., *Wärmebehandlung von Kupfer-Nickel-Kobalt-Legierungen für Dauermagnete*. Legierungen, welche 20—85% Cu, 10—50% Ni u. 5—70% Co enthalten, werden auf 1100° erhitzt u. dann langsam auf 800—870° abgekühlt. Nach mechan. Bearbeitung werden die Legierungen in wenigen Min. erneut auf 1100° erhitzt, hierauf abgekühlt u. einige Stdn. (z. B. 4 Stdn.) auf 575—650° erhitzt. (A. P. 2 437 563 vom 24/7. 1942, ausg. 9/3. 1948.) 834.6433

General Electric Co., New York, übert. von: Richard B. Nelson, Schenectady, N. Y. V. St. A., *Lot aus etwa 37,5% Au, Rest Cu, zur Verb. von Cu mit Cu, Stahl oder Fe-Ni-Co-Legierungen in Vakuumröhren*. Das Lot besitzt einen F. über 778°, jedoch unter dem des Cu u. ermöglicht Lötarbeiten an Teilen, die anschließend mit einem niedriger schm. Ag-Cu-Lot verbunden werden sollen, so daß hierdurch eine Beeinträchtigung der ersten Lötverb. durch zu hohes Erhitzen nicht eintreten kann. (A. P. 2 426 467 vom 18/7. 1945, ausg. 26/8. 1947.) 818.6433

* **Roberto Piontelli**, Italien, *Reinigung von Nickellösungen für elektrolytische Zwecke*. Lsgg., aus denen Ni elektrolyt. abgeschieden werden soll, werden von Cu, Pb, Bi u. As durch Zugabe von RANEX-Ni in einer Menge, die größer ist als zur Ausscheidung der genannten Elemente erforderlich ist, befreit, indem man sie 1 Stde. bei n. Temp. damit rührt u. dann filtriert. (It. P. 417 690, ausg. 25/1. 1947.) 805.6435

Permanent Metals Corp., Oakland, übert. von: Donald A. Rhoades, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium durch carbothermische Reduktion*. Zum Abschrecken des erhaltenen Mg-Dampf-CO-Gemisches mittels Gasen benutzt man einen Teil des nach dem Abscheiden des Mg-Staubes verbleibenden Gases. Der Rest ist Frischgas bzw. Umlaufgas, aus dem das CO entfernt wurde. Dieses Gas wird dem Mg-Dampf-CO-Gemisch zugesetzt, ehe man das unbehandelte Umlaufgas einführt. Eine Rückoxydation des Mg-Dampfes im empfindlichsten Temperaturgebiet wird durch die weitgehende Verdünnung des CO-Geh. vermieden. (A. P. 2 433 397 vom 21/3. 1945, ausg. 30/12. 1947.) 818.6445

Hybinette and Cary, übert. von: Sven E. Hybinette und Francis C. Cary, Wilmington, Del., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium durch Red. mit Ferrosilicium od. dgl. in von außen beheizten metall. Retorten*. Zur Verbesserung der Wärmeübertragung auf die brikettierte Beschickung ordnet man in der waagerechten Retorte eine Anzahl senkrechter Querwände an, die den Dämpfen in der Mitte freien Durchgang lassen u. die in die Charge fest eingebettet sind. Ein Abströmen von Wärme nach dem Kondensationsraum wird durch einen Schutzschild vor dem Kondensator verhütet, der so eingebaut ist, daß die Mg-Dämpfe ungehindert zwischen seinem Rand u. der Retortenwand hindurchstreichen können. (A. P. 2 426 148 vom 19/10. 1943, ausg. 19/8. 1947.) 818.6445

Adolf Beck, Gustav Siebel und Hugo Vosskübler, Bitterfeld, *Magnesium-Gußlegierung enthält 0,5—1,5 (%) Ce, gegebenenfalls Elemente, die im Mg im festen Zustand lösl. sind, wie Cd, Sn u. Ag, in einem Höchstbetrag vom 10, vorzugsweise < 4, sowie 4—8 Zn. Die Höchstgeh. für Al, bzw. Si, bzw. Fe sind 1, 0,01 u. 0,05. Zur Steigerung des Korrosionswiderstandes kann man 0,3—0,8 Mn zusetzen. Der Ce-Geh. verhindert das Auftreten von Mikrolunkern.* (A. P. 2 420 293 vom 2/3. 1940, ausg. 13/5. 1947. D. Prior. 4/3. 1939.) 818.6445

Cutler-Hammer, Inc., Milwaukee, übert. von: Irvin W. Cox, West Allis, Wis., V. St. A., *Herstellung von für metallkeramische Zwecke geeigneten Metallteilchen* in Form von gewölbten Flocken mit unregelmäßiger Seitenbegrenzung, die sich bei der Verflachung unter Einw. des Preßdruckes ineinander verzahnen. In einer elektrolyt. Zelle wird das Metall auf einer Kathode niedergeschlagen, die aus einer Vielzahl ständig bewegter polierter Kugeln aus rostsicherem Stahl besteht. Durch die Reibung der Kugeln aneinander wird das abgeschiedene Metall verdichtet u., wenn es eine gewisse Dicke erreicht hat, abgedrückt. Zweckmäßig arbeitet man in einem mit dem Elektrolyten gefüllten zylindr. Gefäß aus nichtleitendem Stoff, das sich ständig um eine schräge Achse dreht. In den Elektrolyten ragt von oben her ein Korb hinein, der mit Kugeln aus dem niederzuschlagenden Metall gefüllt ist u. sich mit dem Gefäß dreht. Im Gefäß selbst befindet sich die Kathode aus Stahlkugeln. Das Verf. ist bes. geeignet zur Herst.

von Ag-Flocken, die sich ohne Sinterung zu Körpern, bes. elektr. Kontakten, hoher Festigkeit verpressen lassen. In ähnlicher Weise lassen sich auch Flocken aus Cu, Ni oder Fe herstellen. (A. P. 2 425 919 vom 28/7. 1943, ausg. 19/8. 1947.) 818.6475

United States of America, Secretary of War, übert. von: Horace H. Lester, Cambridge, Mass., V. St. A., *Herstellung von Sinterkörpern*. Metallpulver wird in einer Form gleichzeitig durch mechan. oder elektr. Mittel in Schwingungen versetzt u. der Einw. einer Schleuderkraft ausgesetzt. Zur Verstärkung der Schleuderkraftwrkg. wird die Form durch einen losen Stopfen verschlossen, der beim Schleudern eine Pressung auf das Pulver ausübt u. ein Verschütten des Forminhalts verhindert. Es wird eine äußerst dichte Packung des Pulvers erreicht. (A. P. 2 435 227 vom 25/8. 1942, ausg. 3/2. 1948.) 818.6475

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: William J. Newman, East Orange, N. J., V. St. A., *Sintern von stabförmigen Preßkörpern aus Wolfram oder Molybdän*. Die Preßkörper werden auf einer Unterlage aus gewelltem Mo- oder W-Blech-verhältnismäßig lange Zeit bei einer Temp. gesintert, die 50—75% des F. des Sinter gutes beträgt. Als Schutzatmosphäre dient H_2 , der bei 20—40° mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Die Wellung des Bleches, das zur Verhinderung einer Verschweißung mit dem Sintergut mit einem fein verteilten feuerfesten Stoff, z. B. einem Oxyd von Al, Zr oder Th, überzogen ist, liegt quer zur Längserstreckung des Sinterkörpers. Durch die niedrige Sintertemp. u. die allseitige Schutzgasumspülung des Sinterkörpers, der sich auf der Unterlage frei bewegen kann, verhütet man ein Verziehen des stabförmigen Körpers. (A. P. 2 431 691 vom 13/3. 1944, ausg. 2/12. 1947.) 818.6475

Harvey S. Rader, Palmerton, Pa., V. St. A., *Behandlung von Metallen, wie Cu, Messing, Mg, Al oder Stahl*. Zur Verbesserung der Festigkeit, Elastizität u. des Korrosionswiderstands taucht man die Metalle in eine heiße wss. Mischung aus $MgCO_3$, Asbest, KCN, $NaNO_3$, H_3BO_3 u. $Ba(OH)_2$. Die Ursache für die hervorgerufene Verbesserung der Eig. ist nicht geklärt. Spektograph. Unterss. ergaben die Anwesenheit von B_2O_3 als gitterartige Bindung der Moleküle. Das Mittel kann auch zur Härtung von Holz, Gummi u. feuerfesten Ziegeln verwendet werden. (A. P. 2 430 647 vom 4/11. 1944, ausg. 11/11. 1947.) 818.6493

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: George M. Bouton, Madison, George S. Phipps, Chatham, und Earle E. Schumacher, Maplewood, N. J., V. St. A., *Blei-Legierung für Metallüberzüge*. Metalle, wie Eisen oder Kupfer, werden auf schmelzfl. Wege mit einer Legierung überzogen, die aus 0,25—2,0 (%) Sb, 0—2,0 Sn, 0—0,5 Bi, 0,05—2,0 Cd, 0—0,1 Cu, 0—0,5 As, 0—0,5 Ag, Rest Pb besteht. Während Cd u. Sb die Benetzungsfähigkeit günstig beeinflussen, verbessern Sn u. Bi außerdem noch die Schmelzbarkeit. As u. Ag wirken kornverfeinernd u. verhindern somit die Bldg. von Poren. Eine zweckmäßige Legierungszus. ist: 1,25 (%) Sb, 0,25 Cd, 0,25 Bi, 0,06 Cu, 0,01 As, Rest Pb. (A. P. 2 446 996 vom 6/6. 1942, ausg. 17/8. 1948.) 834.6517

John S. Nachtman, Youngstown, O., V. S. A., *Bad für elektrolytische Blei-Zinn-Niederschläge*. Zur Erzielung feinkörniger Ndd. wird dem Bade Nicotin zugesetzt. Das Bad soll, auf 1 Liter berechnet, folgende Stoffe enthalten: 112,5 (g) Bleiweiß, 11,35 Zinnoxid, 186,8 Borsäure, 650 Flußsäure (30%ig.), 10 Nicotin u. 2 β -Naphthol. Das Bad wird bei Raumtemp. benutzt. Stromdichte 25—150 Amp./sq. ft. (2,7 bis 16 Amp./qm). (A. P. 2 446 716 vom 26/6. 1940, ausg. 10/8. 1948.) 834.6517

Republic Steel Corp., Cleveland, übert. von: Alvin Frederick Prust, Warren, O., V. St. A., *Zinkbad für elektrolytische Niederschläge*. Um Fe-haltige Metalle auf elektrolyt. Wege mit glänzenden, dichten, feinkörnigen u. festhaftenden Zn-Überzügen zu versehen, wird eine wss. Lsg. als Elektrolyt benutzt, welche pro gpl. 10—20 (oz.) $ZnCl_2$, 10—20 NaCl, 0,15—1,0 F in Form eines Alkalisalzes u. ca. 0,2 Erdalkali- oder Al-Chlorid enthält u. einen pH -Wert zwischen 4,8 u. 5,4 aufweist. (A. P. 2 446 983 vom 19/1. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 834.6523

Paul Schimpke und Hans A. Horn, Praktisches Handbuch der gesamten Schweißtechnik. Bd. 1. Gasschweiß- und Schneidtechnik. 4. umgearb. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag. 1948. (VIII+400 S. m. 412 Abb.) Gr. 8°. DM 19,50.

S. Wernick, Electrolytic Polishing and Bright Plating of Metals. London: Alvin Redman, Ltd. (XV+243 S.) 30 s.

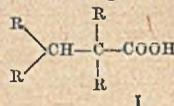
Clarence Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals. London: Cambridge Univ. Press. 1948. (X+170 S.)

IX. Organische Industrie.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham und Richard E. Brooks, Wilmington, Del., V. St. A., *Synthese von organischen Säuren durch Reaktion zwischen Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser*. Zur Verwendung gelangen Olefine mit

2–10 C-Atomen. Die Behandlung der Bestandteilmischung erfolgt bei etwa 175–375° unter einem Druck von 500–1500 at in Ggw. eines Metallcarbonyls als Katalysator (Nickel- u. Kobaltcarbonyl). Die Synth. verläuft nach der Gleichung $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. Z. B. wird eine Mischung aus 9 cem W., 10 g red. gesintertem alkalifreiem Kobaltoxyd als Katalysator u. 28 g Äthylen 30 Min. in einem druckwiderstandsfähigen Gefäß bei einer Temp. von 160–178° unter einem Kohlendruck von 395–410 at erhitzt. Bei zu trägem Verlauf der Rk. unter diesen Bedingungen werden Temp. auf 220–238° u. Druck auf 740–820 at erhöht. Schnelle Rk. setzt ein, das Reaktionsprod. ist eine Mischung von Propionsäure u. Diäthylketon. Man gewinnt den Kobaltcarbonylkatalysator durch direkte Dest. aus dem Reaktionsprod. in einer Kohlenoxydatmosphäre zurück. Die gewonnene Propionsäure wird ebenfalls von dem Reaktionsprod. abgetrennt. (A. P. 2 448 368 vom 19/11. 1945, ausg. 31/8. 1948.) 800.646

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Alfred T. Larson, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von aliphatischen Carbonsäuren aus einem Olefin, Wasserdampf und Kohlenmonoxyd*. Vorgesehen ist die Herst. aliphat. Säuren der Strukturformel I, worin R Wasserstoff oder ein substituiertes oder ungesätt. Alkyl- oder Aralkylradikal derselben oder verschied. Art bedeutet. Als Katalysatoren finden Nickelcarbonyl u. Kobaltcarbonyl Verwendung. Z. B. wird Propionsäure zusammen mit anderen aliphat. Säuren erhalten, wenn 95 (Vol.-%) CO u. 5 Äthylen mit einer größeren Menge Dampf vermischt werden, so daß ein CO-Äthylen-Verhältnis von etwa 0,25 erhalten wird. Dieses Dampf-Gas-Gemisch wird in einen Reaktionsraum geleitet. Der Raum wird zum Teil mit aktivierter Holzkohle gefüllt, gleichzeitig wird Nickelcarbonyl in einer Menge, die ausreicht, eine Mischung mit etwa 1 Gew.-% Nickelcarbonyl zu geben, eingebracht. Die Temp. wird bei etwa 325°, der Druck bei 700 at gehalten. Zur Herst. einer Mischung aus Propionsäure zusammen mit geringen Mengen Diäthylketon werden 72 (Vol.-%) CO, 3 Äthylen u. 25 Dampf unter denselben Bedingungen behandelt. Kobaltcarbonyl wird nur in einer Menge von 0,5 Gew.-% in den Reaktionsraum eingebracht. Die Mischung wird über aktivierte Holzkohle geleitet. (A. P. 2 448 375 vom 31/10. 1945, ausg. 31/8. 1948.) 800.646



Sun Chemical Corp., New York, übert. von: William Kaplan, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Nitrile*, bes. Nitrile höherer Fettsäuren, erhält man in ausgezeichneter Ausbeute durch Erhitzen von höheren Fettsäuren mit mehr als 10 C-Atomen, wie Laurin-, Olein-, Stearin-, Elaidin- oder Palmitinsäure oder ihre Gemische, mit Cyanursäure (I) oder Harnstoff(II) im Mengenverhältnis von 1 Mol Fettsäuren zu 1–2 Mol I oder II bei Temp. von 250–310°. Die erhaltenen Prodd. sind, gegebenenfalls nach dem Filtrieren mit Entfärbungsmitteln, von heller Farbe u. für viele techn. Zwecke ohne zusätzliche Vakuumdest. verwendbar. — Man erhitzt 10 (g) techn. Stearinsäure (Hydrofol 150) u. 5 I (EASTMAN KODAK CO.) 3 Stdn. unter Rückfluß bei 280–300°. Die über-schüssige I entfernt man durch Filtrieren. Man erhält hellbraunes fast reines Stearonitril (III). In ähnlicher Weise erhält man Fettsäurenitrile aus 500 Cocosnußölfettsäuren u. 250 II; u. leicht orangefarbiges Oleonitril aus 500 hellgelber Oleinsäure u. 250 II. — Man erhitzt 500 Stearinsäure u. 180 II 4 Stdn. bei 280–290°, kühlt auf 150°, verrührt 20 Min. lang mit 25 Filtrol, filtriert u. kühlt auf Raumtemp. herab. Es kryst. hellbraunes fast reines III aus. (A. P. 2 444 828 vom 12/2. 1946, ausg. 6/7. 1948.) 813.664

* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Oliver W. Cass und Harry B. Copelin, *Tetrachlorsuccinonitril*, F. 184°, erhält man durch Chlorieren von $(\text{CH}_2\text{CN})_2$ oder einer Mischung von Monochlor- u. Dichlormaleo- u. fumaronitrilen in der Dampfphase bei 350–500°. Wenn man die Dämpfe über oberflächenakt. Materialien (z. B. Aktivkohle) leitet, kann die Reaktionstemp. auf 200–300° erniedrigt werden. (A. P. 2 422 528, ausg. 17/6. 1947.) 813.695

Wingfoot Corp., übert. von: Henry A. Pace, Akron, O., V. St. A., *Fumarsäurenitril (I)* erhält man in guter Ausbeute aus Fumaramid (II) ohne Zersetzungerscheinungen u. ohne einen Überschuß an P_2O_5 verwenden zu müssen, wenn man II mit P_2O_5 in Ggw. von Metallpulvern, wie Zn, Cd, Mg, Fe u. Al, u. Metallen, die (mit Ausnahme der Alkali- u. Erdalkalimetalle) elektropositiver sind als H, behandelt. Mit Al-Pulver verläuft die Rk. z. B. wie folgt: $2 \text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 4 \text{Al} \rightarrow \text{AlPO}_4 + 6 \text{H}_2 + 3 \text{NC} = \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CN}$. — Verrührt man 23 (g) fein gepulvertes II, 19 P_2O_5 u. 26 Zn-Staub, so steigt die Temp. in 10 Min. auf 290° an. Bei 180° beginnt I zu dest. u. kann in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen werden. In 5 Min. ist I überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 66%. Verwendet man an Stelle der 26 Zn-Staub 7,5 Al-Pulver,

so erhält man I in 85%ig. Ausbeute. (A. P. 2 438 019 vom 23/7. 1946, ausg. 16/3. 1948.) 813.703

* American Cyanamid Co., übert. von: Daniel E. Nagy und Bryan C. Redmon, *Bariumdicyanimid*. 2 Mol Zn[N(CN)₂]₂ setzt man in gegen Phenolphthalein schwach alkal. W. mit 1,5 Mol Ba(OH)₂ um. Das Zn(OH)₂ wird abfiltriert, das Filtrat mit HCl neutralisiert u. im Vakuum eingedampft. Das Ba[N(CN)₂]₂ ist nicht hygroskop. u. schm. wenig unter 315° unter Zersetzung. An Stelle der Zn-Verb. können die Ca- oder Cu-Verbb. verwendet werden. (A. P. 2 427 619, ausg. 16/9. 1947.) 813.1062

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Andrew McLean, Wm. E. Tetlow und John Munro, *Triaminobenzole*. Symm. Trinitrobenzole werden in aliphat. Estern bei niedrigem Druck in Ggw. von RANEY-Ni zu den entsprechenden Triaminoverbb. hydriert. — 10 (Teile) 1.3.5-C₆H₃(NO₂)₃ in 270 CH₃COOC₂H₅ werden 40 Min. unter einem Druck von 40 lbs./sq. in. mit 3—5 RANEY-Ni geschüttelt. Nach dem Filtrieren der Lsg. erhält man in 86%ig. Ausbeute 1.3.5-C₆H₃(NH₂)₃·H₂O, F. 84—85°, Nadeln, die im Licht langsam nachdunkeln. In ähnlicher Weise erhält man: 2.4.6-Triaminotoluol, F. 121°, Ausbeute 61% (Monohydrat, F. 350° Zers., Krystalle; Triacetyle-deriv., F. 283°); 2.4.6-Triamino-1-äthylbenzol, F. 73—74°, Ausbeute 60%. (E. P. 589 716, ausg. 27/6. 1947.) 813.1174

* Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, *p*-(Dialkylaminomethyl)-benzylamine. Kondensiert man in der *p*-Stellung mit einer halogenierten Methylgruppe substituiertes Benzonitril mit Dialkylaminen, so erhält man araliphat. Diamine, die als Reinigungsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger u. pharmazent. Prodd. Verwendung finden können. — Man erhitzt 196 (g) *p*-BrCH₂C₆H₄CN auf dem Wasserbad mit 146 (C₂H₅)₂NH in C₂H₅OH. Das ausgefallene (C₂H₅)₂NH·HCl wird abfiltriert. Aus dem Filtrat entfernt man den A. u. erhält nach der Dest. des verbleibenden Rückstandes *p*-(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₄CN (I), Kp.₂₀ 155—156°. Wird I bei 70° u. einem Druck von 80 mit H u. RANEY-Ni in Tetrahydronaphthalin red., so erhält man in 60%ig. Ausbeute *p*-(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₄CH₂NH₂, Kp.₂₀ 145—150°. (E. P. 593 921, ausg. 29/10. 1947.) 813.1186

* A. Boake, Roberts & Co. Ltd., übert. von: Michael F. Carroll, *Ather aus Glycerin und Phenolen* erhält man in ca. 60%ig. Ausbeuten durch Behandlung von Glycerin mit einem Überschuß an Phenolverbb. unter Verwendung von CH₃COONa als Katalysator. — Man erhitzt unter Rückfluß u. unter Rühren 150 (Teile) Glycerin, 330 m- u. *p*-Kresol u. 25 CH₃COONa auf 250° u. entfornt H₂O u. etwas Kresol durch azeotrop. Destillation. Nach 12 Stdn. kühlt man ab u. extrahiert die Mono- u. Diäther aus einer wss. Lsg. des Reaktionsgemisches mit Xylol. Die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe können wiedergewonnen worden. (E. P. 589 821, ausg. 1/7. 1947.) 813.1262

* Dominion Tar & Chemical Co., Ltd., übert. von: Murray G. Sturrock und Thomas Lawe, *Aromatische Verbindungen*. Zur Herst. von Styrolen u. a. aromat. Verb. bringt man die Dämpfe von diarylsubstituierten Paraffinen (I), die die Arylgruppen am selben C-Atom einer wenigstens 2 C-Atome enthaltenden Paraffinkette gebunden enthalten, bei einer Temp. von mindestens 350° mit einem Metallsilicat-Katalysator in Berührung. Die beste Kontaktzeit bei einer vorteilhaft anzuwendenden Temp. von 500° beträgt ca. 0,05—1 Sek., u. ein Verdünnungsmittel, bes. H₂O, kommt im Verhältnis von 5—150 Mol auf 1 Mol I zur Verwendung. — Man beschickt das Reaktionsrohr mit einem Zr-Silicat-Katalysator in Form von 4—8 Maschenteilen u. leitet in Dampf- form bei 500° u. einer Kontaktzeit von 0,052 Sek. 510 (Teile) *Di-m-xylyläthan* u. 660 H₂O durch das Rohr. Man erhält 491 eines H₂O-freien Kondensats, das dest. 300 nicht umgesetztes *Di-m-xylyläthan* u. 189 eines leichten Öls ergibt. In Ggw. eines Polymerisationsinhibitors erhält man aus dem Öl durch Fraktionieren 86 reines *m-Xylol*, 91 *2.4-Dimethylstyrol* u. 8 *1.3-Dimethyl-4-äthylbenzol*. In ähnlicher Weise erhält man mit einem Ti-Silicat-Katalysator aus 579 *1.1-Di-p-tolyläthan* (II) zusammen mit 1160 Wasserdampf 361 nicht umgesetztes II u. 198 eines Leichtöls, Kp. 250°, das im Vakuum dest. 88,8 *Toluol*, 14,6 *Äthyltoluol* u. 86 *p-Methylstyrol* ergibt. (A. P. 2 422 318, ausg. 17/6. 1947.) 813.1784

* United Gas Improvement Co., übert. von: Claude W. Jordan, *Reinigung von Styrol und seinen Alkylderivaten*. Das bei der Aufarbeitung von Teer anfallende *Styrol* (I) enthält noch *Phenylacetylen* (II), *Thiophenderivv.*, *Mercaptan*, *Disulfide*, *Peroxyde*, *Aldehyde*, *Säuren* u. ungesätt. KW-stoffe. Die Reinigung erfolgt mit Alkali- oder Erdalkalimetall in Ggw. von NH₃ bei —33 bis 50° u. anschließender Dest. unter vermindertem Druck. Z. B. versetzt man 270 g 99%ig. I, das 0,053% II enthält, bei —33° mit 30 cem fl. NH₃ u. 1 g Na, rührt 5 Min., erwärmt auf 25° u. dest. unter vermindertem Druck. Der Geh. an II beträgt dann unter 0,001%. Statt Na können Li, K, Ca, Sr, Ba oder Legierungen, wie Na—Pb, sowie Hydride oder Methoxyde dieser Metalle ver-

wendet werden. — Zur Reinigung von I u. *Methylstyrol* benutzt man zweckmäßig Alkali- oder Erdalkaliamido, z. B. Na- oder Mg-Amide, die aus den Metallen u. NH₃ hergestellt werden können. (A. P. 2 423 338 u. 2 423 389, ausg. 1/7. 1947.) 809.1784

* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Peter G. Carter**, *Herstellung von Gemischen von Tri- und Tetrachlorpyrenen* durch Chlorieren von pyrenhaltigen Fraktionen des Steinkohlenteers, von hydriertem Steinkohlenteer oder hydriertem Kohle in einem inerten organ. Lösungsm., in welchem die Chlorpyrene unlösl. sind. Z. B. sind Nitrobenzol u. o-Dichlorbenzol geeignete Lösungsmittel. Vor dem Chlorieren wird das Reaktionsgemisch vorteilhaft auf 100° erhitzt. Das Chlor wird am besten mit 20 Liter in der Stde. auf 100 g Pyren durchgeleitet. Die Chlorierung ist beendet, wenn die festen Anteile nicht unter 310° zu schmelzen beginnen. Das erhaltene Gemisch von Tri- u. Tetrachlorpyrenen wird verwendet zur Herst. von Polychlorpyrenen u. von *Naphthalin-1.4.5.8-tetracarbonsäureanhydrid*. (E. P. 584 770, ausg. 22/1. 1947.) 808.2776

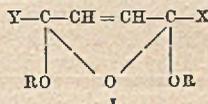
Iowa State College Research Foundation, übert. von: **Robert F. Holdren, Ames, Ia., V. St. A.**, *Herstellung von Methylfuran* (I). Man läßt Furfuraldehyd oder Furfurylalkohol in Dampfform zusammen mit einem H₂ enthaltenden Gas bei Temp. zwischen 200 u. 225° über ein Gemisch von Cu- u. Cr-Oxyden u. von Oxyden der 2. Gruppe des Period. Syst., bes. CaO u. BaO, z. B. Kupfercalciumchromat, streichen. Dabei sind die Reaktionsbeschleuniger auf Trägerstoffen niedergeschlagen. Die aus W., I u. unverändertem Furan deriv. bestehenden Reaktionsprodd. werden kondensiert, überschüssiger H₂ wird in den Reaktionsraum zurückgeführt. Nach Abtrennung von W. u. organ. Schicht wird das I durch Dest. gereinigt. (A. P. 2 445 714 vom 13/11. 1945, ausg. 20/7. 1948.) 819.2852

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **David G. Iones**, *Substitutionsprodukte von 2.5-Dihydrofuran*. Furan oder substituierte Furane behandelt man mit Br oder Cl u. aliph. oder alicycl. ROH oder ROM, worin M ein Alkalimetall bedeutet. Man erhält Verbb. der allg. Zus. I, worin X u. Y von olefin. Bindungen frei sind u. R einen aliph. oder alicycl. Rest darstellt. Die Rk. verläuft glatt bei Atmosphärendruck. Zur Neutralisation des entstehenden Halogenwasserstoffs arbeitet man in Ggw. von Na₂CO₃ oder CaCO₃. Geeignete Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran, CHCl₃ u. andere gesätt. Chlor-KW-stoffe. — Unter Rühren schiebt man 6 Stdn. lang bei 5–7° 10 Liter Cl pro Stde. durch ein Gemisch aus 260 ccm C₄H₄O, 1800 ccm CH₃OH u. 640 g Na₂CO₃. Nach dem Filtrieren u. der Vakuumdest. erhält man 234 g *2.5-Dimethoxy-2.5-dihydrofuran*, Kp.₂₀ 67–69°, D.₂₀ = 1,073, n_D²⁰ = 1,4353. In ähnlicher Weise erhält man: aus C₄H₄O.

COOCH₃ *2.5-Dimethoxy-2.5-dihydrofuransäuremethylester*, Kp.₂₀ 120–140°; aus Silylan *2.5-Dimethoxy-2.5-dihydrofuran*; u. aus *2.5-Dimethylfuran 2.5-Dimethoxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydrofuran*. (E. P. 595 041, ausg. 25/11. 1947.) 813.2856

Socoxy Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: **Philip D. Caesar, Wenonah, und Alexander N. Sachanen, Woodbury, N. J., V. St. A.**, *Alkylierung von Thiophen* (I). Man bringt I, in dem mindestens ein Kern-H durch eine Alkylgruppe ersetzbar ist, etwa 1 Stde. bei Temp. zwischen 140 u. 400° in Ggw. eines aus aktiviertem natürlichem Ton oder Silicagel u. zumindest einem amphoteren Metalloxyd bestehenden Katalysators mit einem Olefin zusammen, wobei Drucke zwischen n. Druck u. solchen von 1000 lbs./sq. in. zur Anwendung gelangen. Die Temp. richten sich im übrigen danach, ob die KW-stoffe weniger oder mehr reaktionsfähig sind, je reaktionsfähiger der betreffende KW-stoff ist, desto niedriger kann der Druck u. desto kürzer die Reaktionsdauer sein. Auf den Trägerstoffen, z. B. Ton, werden ZnCl₂ oder H₃PO₄ niedergeschlagen. Kieselsäuregel kann die Trägersubstanz für Oxyde des Al, Zr, Cr oder Th bilden. Aus I u. einem Amylenüberschuß erhält man z. B. *Diamylthiophen* (II), aus I im Überschuß u. Amylen werden *Monoamylthiophen* u. II gebildet. I u. Propylen liefern *Monopropylthiophen* usw. (A. P. 2 448 211 vom 10/2. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 819.2906

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von **Paul Karrer, Zürich, Schweiz**, *Herstellung von 2-Carballoxy-3-ketotetrahydrothiophenen* der Formel I. *Thiophan-3-on* (II) wird erhalten, wenn man Essigsäure-β-propionsäuresulfid (= Thioglykolhydracrylsäure) verestert, den Ester in Ggw. eines Kondensationsmittels zu Thiophanon-3-carbonsäureester kondensiert, diesen verseift u. die freie Ketocarbonsäure durch Decarboxylierung in II umwandelt. II dient als Zwischenprod. bei der Herst. pharmazeut. Präparate. Man fügt z. B. unter Kühlen eine Lsg. von 20 (Gew.-Teilen) Essigsäure-β-propionsäureäthylestersulfid in 70 Vol.-Teilen trockenem Ae. zu 4 trockenem Na-Äthylat. Das Gemisch wird 6 Stdn. bei niedriger Temp. gerührt, dann über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen u. schließlich durch Zugabe von Eis u. Essigsäure zersetzt. Die Ae.-Schicht wird abgetrennt, die wss. Schicht nochmals mit



Ae. geschüttelt u. die vereinigten Extrakte werden schließlich getrocknet. Jetzt wird die Ae.-Lsg. einige Zeit mit kleinen Mengen kalter 5%ig. Natronlauge ausgeschwenkt, wobei die Ketocarbonsäureester als Enolate gelöst werden. Die alkal. Extrakte werden auf einmal in ein Gemisch von Eis u. Essigsäure gegossen, die hierbei ausfallenden Ketocarbonsäureester können erneut mit Ae. extrahiert werden. Nach Verdampfung des Ae. wird der Rückstand in alkal. Medium hydrolysiert. Nach Ansäuern werden die freien Ketocarbonsäuren aus dem Reaktionsgemisch mittels Ae. extrahiert. Die Lösungsmittel werden abgetrieben, der Rückstand wird dest., wobei II als klares Öl mit Kp. 175° erhalten wird, F. des Semicarbazos 192°. (A. P. 2 438 807 vom 22/3. 1943, ausg. 30/3. 1948. Schwz. Prior. 5/5. 1942.) 819.2910

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Anthony William d'Aubigny Avison, Franz Bergel und John Wynne Haworth, Welwyn Garden City, England, Herstellung von 2-Carbalkoxy-3-ketotetrahydrothiophenen der Formel I. Man läßt zweibas. Säureester des Typs: R₁OOC·CH₂·S·CH₂·CH₂·COOR₂ (worin R₁ u. R₂ Alkylgruppen sind) in Ggw. von alkal. Kondensationsmitteln, wie metall. Na, Na-Amid u. Na-Äthylat, Ringschluß eingehen, wobei ein Alkohol R₂OH abgespalten u. eine Verb. gemäß Formel I gebildet wird. Man löst z. B. 9,8 (Teile) S-Carbäthoxyäthylthioglykolsäureäthylester (hergestellt aus S-Carbäthoxyäthylthioglykolsäure gemäß Ber. dtsh. chem. Ges. 29. 1140) in 50 zuvor mit Na getrocknetem Bzl. u. behandelt mit gepulvertem metall. Na. Die Rk. kann unter Umständen schon bei Raumtemp. beginnen, wenn

nötig erhitzt man schwach auf dem Wasserbade. Das Gemisch wird dann in Eis abgekühlt u. eiskalte 5%ig. H₂SO₄ unter Schütteln zugefügt, bis Kongopapier sauer reagiert. Sobald das feste gelbe Na-Deriv. zers. ist, wird die benzol. Schicht abgetrennt u. mit W., NaHCO₃-Lsg. u. wieder mit W. gewaschen. Die benzol. Lsg. trocknet man über wasserfreiem Na₂SO₄, dampft das Bzl. ab u. dest. den Rückstand unter vermindertem Druck. Man erhält I (Alkyl = C₂H₅) mit Kp.₁₅ 131—132°. (A. P. 2 438 808 vom 18/12. 1943, ausg. 30/3. 1948. E. Prior. 22/12. 1942.) 819.2910

* American Cyanamid Co., übert. von: Donald W. Kaiser und Jack T. Thurston, Triazine erhält man durch Einw. alkal. Mittel auf Acylguanylharnstoffe. — Man erhitzt 10,3 (Teile) C₆H₅CONHC(:NH)NHCONH₂ (I), 8,0 OHC₂H₄NH₂ (II), 150 H₂O u. 140 Cellosolve (III) unter Rückfluß, filtriert u. säuert mit CH₃COOH an. Man erhält N:C(NH₂)·N:C(OH)·N:CC₆H₅ (IV), Zers. bei 320—321°. IV erhält man auch in gleicher Weise aus: 1. 20,6 I, 90 konz. NH₃, 50 H₂O u. 233 III; 2. 20,6 I, 12 KHCO₃, 250 H₂O u. 47 III; 3. 10,3 I u. 1,15 Na in 119 C₄H₉OH; 4. 10,3 I, 1,35 Ca(OH)₂, 300 H₂O u. 93 III u. 5. 10,3 I, 250 H₂O u. 0,12 NaOH. — Aus C₅H₁₁CONHC(:NH)NHCON, konz. HCl u. H₂O erhält man C₅H₁₁CONHC(:NH)NHCONH₂·HCl, woraus durch Kochen mit

wss. NaOH, Kühlen u. Ansäuern N:C(NH₂)·N:C(OH)·N:CC₅H₁₁, F. 240—241°, erhalten wird. In ähnlicher Weise erhält man das Hendecylderiv., Tafeln aus III, F. 229 bis 230°; *p*-Nitrophenylderiv., F. über 300°; *o*-Carboxyphenylderiv., F. 295°; *p*-Aminophenylderiv., Krystalle aus heißem W., F. 320—325°; *m*-Oxyphenoxymethylderiv., F. 235—240°; *p*-Oxyphenylderiv., F. über 320°; u. Naphthylderivat. (A. P. 2 418 944, ausg. 15/4. 1947.) 813.3661

* General Electric Co., übert. von: Gaetano F. D'Alelio und James W. Underwood, Triazinderivate. (Acylhydrazino)-5-triazine erhält man aus einem Triazinderiv. der

allg. Zus. I, worin n mindestens 1 u. nicht mehr als 3 u. RH oder einen KW-stoff-Rest bedeutet, u. einem Acylhalogenid der allg. Zus. XCOR', worin X ein Halogenatom darstellt u. R' dieselbe Bedeutung wie R hat, oder dem entsprechenden Säureanhydrid. Die Rk. findet ohne Wärmezufuhr möglichst in einem inerten organ. Lösungsm. unter Verwendung annähernd äquimolekularer Mengen statt. Die erhaltenen Verb. finden als pharmazeut. Mittel, Plastifizierungsmittel u. Zwischenprodd. zur Herst. von harzartigen Verb. Verwendung. (A. P. 2 418 336, ausg. 1/4. 1947.) 813.3661

Verwendung annähernd äquimolekularer Mengen statt. Die erhaltenen Verb. finden als pharmazeut. Mittel, Plastifizierungsmittel u. Zwischenprodd. zur Herst. von harzartigen Verb. Verwendung. (A. P. 2 418 336, ausg. 1/4. 1947.) 813.3661

Verwendung annähernd äquimolekularer Mengen statt. Die erhaltenen Verb. finden als pharmazeut. Mittel, Plastifizierungsmittel u. Zwischenprodd. zur Herst. von harzartigen Verb. Verwendung. (A. P. 2 418 336, ausg. 1/4. 1947.) 813.3661

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Otto Syreen, Methode zur Bestimmung und zum Mischen von Farben. Die Farbstoffe werden zuerst nach Farbe u. Farbintensität bestimmt u. dann der an-

geführten Meth. entsprechend gemischt. Auf diese Weise läßt sich eine Einheitlichkeit hinsichtlich der Farben, also der Farbtöne sowie der Farbmischungen erzielen. Eine mathemat. Berechnungsgrundlage wird gegeben. Ferner wird eine Farbkarte unter Einteilung der Farben in Farbeinheiten aufgestellt. Diese Farbkarte ermöglicht die Wiedergabe eines anschaulichen Bildes der gesamten Farbskala. Einzelheiten hinsichtlich der prakt. Durchführung des Verf. werden besprochen. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 3. 88—89. März. Nr. 5. 84. Mai. Nr. 6. 91—93. Juni 1948.) 104.7000

L. Belenki und M. Kasanskaja, *Über den Prozeß der Überführung von Polycycloketonfarbstoffen in die Leukolösung*. Mit Hilfe einer photocolorimetr. Untersuchungsmeth. wird der Übergang in die Leukolsg. bei folgenden Farbstoffen studiert: 3,3'-Dichlorindanthren, Küpenblau O (Indanthrenblau), Küpenrot KCh (1,2-Anthrachinon-naphthacridon), Küpenbrillantviolett K (Dichlorisodibenzanthron), Küpendunkelblau O (Dibenzanthron), Küpenbraun K (1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon), Küpenbrillantgrün S (2,2'-Dimethoxydibenzanthron), Küpengoldgelb ShK (Dibenzpyrenchinon). Es entstehen hierbei mol. Lsgg. der Leukoform in Alkali, keine koll. Lösungen. Grundlegende Faktoren für den Lösungsvorgang sind: Dispersitätsgrad des Farbpartikels, Alkalikonz., Menge des Reduktionsmittels, Temperatur. Dagegen spielen Hilfsstoffe koll. Charakters (Triäthanolamin, Solutionssalz, Leukanol, Peregai O, Igepal, Zellosol B, Glucose) oder Reduktionskatalysatoren (1-aminoanthrachinon-2-sulfonsaures Na, Alizarin, Anthrachinon) prakt. keine Rolle für den Lösungsvorgang. Ein Überschuß an Reduktionsmitteln (Hydrosulfit) begünstigt den Lösungsvorgang nicht, ist aber wesentlich für die Oxydationsbeständigkeit der Lösungen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 12. 18—21. Dez. 1947.) 430.7002

F. Ssadow und B. Artemowa, *Der Einfluß der zerstörenden Wirkung der Belichtung auf mit unlöslichen Azofarbstoffen gefärbtes Baumwollgarn*. Kombinationen von naphtholhaltigem „Azotola A“ mit den Azoaminen Orange K, Orange O, Rot Sh, Purpur Sh, Purpur K, Rosa S u. Granat S werden belichtet u. bewertet u. die Faserschädigung durch Best. der Reißlänge u. der Viscosität der aus dem Faden mittels SCHWEIZER'S Reagens hergestellten Celluloselsgg. (1 u. 0,1%) ermittelt. Bei allen untersuchten Kombinationen zeigen sich faserschädigende Wrkgg. durch Belichtung u. Bewetterung, aber auch schon zuvor erfolgt eine Schädigung bei der bloßen Naphtholisierung u. Farbstoffbildung. Die schädigende Wrkg. ist am geringsten bei Rot Sh, am größten bei Granat S. Die Schädigung läßt sich vermindern durch Zusatz von Reduktionsmitteln (Formalin u. dgl.) zum Naphtholbad u. verstärkte Seifung u. Spülung. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 12. 21—22. Dez. 1947.) 430.7004

W. Rudolph, *Das Packsystem in Kastenform in der Apparatefärberei*. Beschrieben werden die baulichen Unterschiede der Packsysteme in Kasten- u. Zylinderform. Behandelt werden die Arbeitsweisen dieser Färbvorrichtungen. Ferner wird ein kurzer Überblick über die Vor- u. Nachteile dieser App.-Formen gegeben. (Textil-Praxis 3. 316—19. Okt. 1948.) 104.7020

R. A. Kufman, W. L. Schischanow und P. A. Chlopkin, *Apparat zum Färben von Bobbinen und Spulen*. Beschrieben wird eine neue Färbeapp. zum Färben von auf Bobbinen oder Spulen aufgebrachtem Garn mit Schwefel- oder anderen Farbstoffen, die auf dem Prinzip des zwangsweisen Durchpumpens der Farbflotte durch den Garnwickel beruht. Einzelheiten des Verf. werden geschildert. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 2. 25—26. Febr. 1948.) 385.7020

O. W. Clark, *Experimentaluntersuchungen über Küpenfärberei*. Es wird darauf hingewiesen, daß kontinuierliche Färbemethoden für Küpenfarbstoffe bei hoher Färbetemp. eine eingehende Kenntnis der Eigg. der Farbstoffe erfordern. Die Anwendung hoher Färbetemp. bietet folgende Vorteile: Vollständige Red. des Pigments in wenigen Sek., hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Leukofarbstoffe, gute Durchfärbung u. Fixierung innerhalb weniger Sekunden. Die Küpenfarbstoffe sind bei Anwendung hoher Färbetemp. nach Reduktionsgeschwindigkeit, Stabilität der Leukoverbb. u. Affinität zur Faser auszuwählen. Einzelheiten hierüber werden beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 37. Nr. 3. P 82—P 91. Febr. 1948. Ref. nach Melland Textilber. 29. 386. Nov. 1948.) 104.7020

I. M. Molokow, *Eine kontinuierliche Färbemethode*. Das Färben von Baumwollgewebe mit Schwefelfarbstoffen auf kontinuierlich arbeitenden Apparaten führt bei den Bindungsstellen der Kett- u. Schußfäden zu Schwierigkeiten, deren Umfang von der Dichte der Fadeneinstellung abhängig ist u. die durch mangelhafte u. schlechte Ausfärbung sowie durch geringe Reibechtheit der Farben gekennzeichnet sind. Vf. diskutiert dieses Problem u. gibt prakt. Hinweise zur Behebung des Übelstandes. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 6. 42—43. Juni 1948.) 385.7020

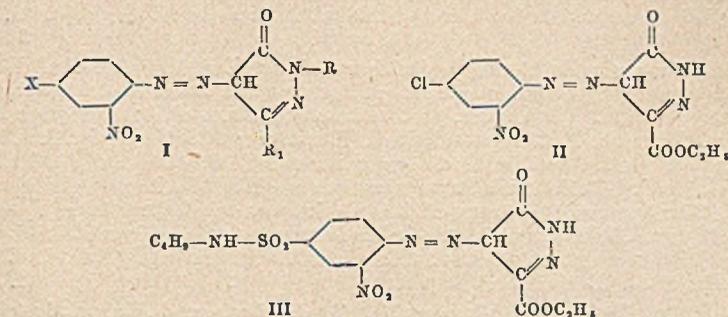
W. Je. Rosstowzew und Ss. A. Plakssin, *Über kontinuierliches Färben der Baumwollstoffe mit Schwefelfarben*. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Durchführung einer Versuchsreihe zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen zum kontinuierlichen Färben von Baumwollgeweben mit Schwefelfarbstoffen auf der Maschine. Einzelheiten der Versuchsbedingungen werden beschrieben. Verwendet wurden Schwefel-Schwarz (Paste), -Braun BM, -Blau BM, -Gelb, -Grün, -Hydronblau. Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 4. 24—26. April 1948.) 385.7020

Cl. Blanchard, *Das Färben von Mischgeweben*. Behandelt wird das Färben von Mischgeweben aus Baumwolle, Viscose- u. Acetatseide. Es werden prakt. Beispiele zur Erzielung von Uni- u. Effektfärbungen angeführt. (Ind. textile 65. 319—20. Okt. 1948.) 104.7020

W. P. Schkitin, *Eine Mikromethode zur Analyse der Azofarbstoffe*. I. Mitt. Vf. legt ohne Angabe näherer Einzelheiten nur die Grundlage einer neuen Meth. in großen Zügen dar. Die Analyse verläuft in 3 Stadien: I. Der *Azofarbstoff* wird durch Br in eine Diazo- u. eine Br-Azokomponente zerlegt, wobei die Spaltung leichter beim Befeuchten des zur Unters. vorliegenden Stoffes eintritt, da sich in diesem Falle anscheinend HBrO bildet, das an Aktivität das Br₂ bedeutend übertrifft. II. Best. der Diazokomponente durch die Azokupplungsrk. mit Azokomponenten, u. zwar mit einem bestimmten „Satz“ an Oxy- u. Aminoazokomponenten. Das durch Spaltung entstandene Diazoniumbromid (oder Diazohydrat) wird mit einer Acetonlsg. von Oxyazokomponenten betupft (z. B. Resorcin, α -Naphthol, β -Naphthol, R-Salz, Chromotropsäure, SCHÄFFERSche Säure). Einbringen in NH₃-Dampf entwickelt grelle Farbflecken. Eine andere Probe wird mit einer Acetonlsg. von Aminoazokomponenten betupft (z. B. α - u. β -Naphthylamin), es entsteht ein Aminoazofarbstoff, da infolge der Spaltung HBr entwickelt wurde. Die Farbe wird visuell oder spektrophotometr. untersucht u. erlaubt in vielen Fällen eine rasche Identifizierung der ursprünglichen Diazokomponente. III. Best. der Br-Azokomponente durch Fluoreszenzanalyse im filtrierte UV-Licht. Der Br-Überschuß, der ein Auslöschen der Fluoreszenz bewirkt, wird mit wss. Na-Hydrosulfit entfernt, sodann wird nach der vom Vf. modifizierten Meth. DOPPELSROEDERS (Capillaranalyse) die Br-Azokomponente ausgeschieden u. im UV-Licht identifiziert. Soweit dies nicht gelingt (bei einigen Br-Azokomponenten), wird die Trennung durch Elektrocapillaranalyse vorgenommen. Prim. vorhandene Azofarbstoffe werden gleichfalls erst nach DOPPELSROEDER (modifiziert) individuell zerlegt, sodann jeder Azofarbstoff einzeln analysiert. Die vorgeschlagene Meth. ist anwendbar bei allen Mono- u. Disazofarbstoffen, die aus Diaminen der Gruppen Diphenyl, Diphenylharnstoff, Stilben erhalten worden sind. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 231—35. Juli/Aug. 1947.) 261.7086

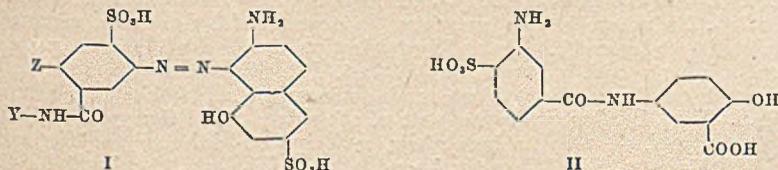
Eastman Kodak Co., übert. von: Joseph B. Dickey und John R. Byers jr., Rochester, N. Y., und James G. McNally, Oak Ridge, Tenn., V. St. A., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*, welche einen Pyrazolonring enthalten, von der allg. Formel I, worin R H oder ein niedermol. aliph. Alkoholrest ist; R₁ ist eine Carboxylgruppe, welche mit einem niedermol. aliph. Alkohol verestert ist, oder eine Carbamylgruppe, in der gegebenenfalls ein oder beide H-Atome durch einen niedermol. aliph. Alkoholrest ersetzt sind, oder ein Sulfamylrest, in welchem gegebenenfalls ein oder jedes H-Atom durch einen niedermol. aliph. Alkoholrest ersetzt wird. — 172,5 g *o*-Nitro-*p*-chloranilin, 1000 ccm W. u. 0,5 g des *Na*-Salzes des Oleinalkoholschwefelsäureesters werden bei 80° verrührt u. innerhalb von 10 Min. werden 170 g konz. H₂SO₄ (D. 1,84), welche mit 200 ccm W. verdünnt wurden, zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird abgekühlt u. mit 1 kg gekörntem Eis verrührt, worauf unmittelbar danach eine wss. Lsg. von 76 g NaNO₂ in 200 ccm W. innerhalb von 15 Min. zugegeben wird. Die überschüssige HNO₂ wird durch Zusatz von Sulfaminsäure zerstört. Die erhaltene Diazolsg. wird in ein Gemisch von 156 g 3-Carbälhoxy-5-pyrazolon, 500 ccm Essigsäure u. 1 kg gemahlenem Eis eingetragen. Dabei entsteht der Azofarbstoff in Form des 4-(4-Chlor-2-nitrophenylazo)-3-carbälhoxy-5-pyrazolons der Formel II, welcher abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet wird. Der Farbstoff färbt Cellulosacetatkunstseide in grüngelben Tönen, F. 228—231°. An Stelle des *o*-Nitro-*p*-chloranilins können äquimol. Mengen von *o*-Nitroanilin, 2-Nitro-4-methylanilin, 2-Nitro-4-bromanilin, 2-Nitro-4-fluoranilin oder 2-Nitro-4-cyananilin zur Herst. der Diazolsg. verwendet werden. Ebenso können andere 3-Carbalkoxy-5-pyrazolone oder 3-Carbamyl-5-pyrazolone als Kupplungskomponente benutzt werden. — 4-Amino-3-nitro-*N*-*n*-butylbenzolsulfonamid wird diazotiert u. mit 3-Carbälhoxy-5-pyrazolon gekuppelt. Der erhaltene Azofarbstoff ist das 4-[4-(*n*-Butyl-

sulfamyl]-2-nitrophenylazo]-3-carbäthoxy-5-pyrazolon von der Formel III, F. 230—235°. Er färbt Nylongarn in grüngelben Tönen. In gleicher Weise werden folgende Farbstoffe hergestellt: 4-(4-Chlor-2-nitrophenylazo)-3-carbamyl-5-pyrazolon (F. 218—220°), 4-(4-Chlor-2-nitrophenylazo)-3-carbomethoxy-5-pyrazolon (F. 225—230°), 4-(2-Nitrophenylazo)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 250—253°), 4-(4-Trifluormethyl-2-nitrophenylazo)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 185—190°), 4-(4-Carbäthoxy-2-nitrophenylazo)-3-carb-



äthoxy-5-pyrazolon (F. 205—208°), 4-(4-Acetyl-2-nitrophenylazo)-3-carbomethoxy-5-pyrazolon (F. 254—256°), 4-[4-(n-Butylsulfamyl)-2-nitrophenylazo]-3-carbomethoxy-5-pyrazolon (F. 230—235°), 4-(4-β-Methoxyäthylcarbamil-2-nitrophenylazo)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 226—228°), 4-[4-(β-Oxäthylcarbamil)-2-nitrophenylazo]-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 154—158°), 4-(4-Äthylsulfamyl-2-nitrophenylazo)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 251—253°), 4-(4-Methoxy-2-nitrophenylazo)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 246—248°), 4-(4-Äthoxy-2-nitrophenylazo)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon (F. 237—240°), 4-(4-Äthoxy-2-nitrophenylazo)-3-carbomethoxy-5-pyrazolon (F. 244 bis 246°), 4-(4-Methoxy-2-nitrophenylazo)-3-carbomethoxy-5-pyrazolon (F. 243—245°). (A. P. 2 439 798 vom 21/1. 1944, ausg. 20/4. 1948.) 808.7053

I. R. Geigy A.-G., übert. von: Adolf Krebsler, Richen, und Werner Küster, Basel, Schweiz, Herstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen von der allg. Formel I, worin Y ein Rest der Benzolreihe ist, welcher wenigstens eine o-Oxycarbonsäuregruppe enthält. Z ist H oder Cl. Der Farbstoff wird hergestellt durch Kupplung von 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure in einer sauren Lsg. mit dem diazotierten Amin der Formel II. — 70,4 (Teile) 3-(3'-Amino-4'-sulfobenzoyl)-amino-2-oxybenzoesäure (III)



werden in 700 W. in neutralem Medium unter Zusatz von Na₂CO₃ gelöst u. mit NaNO₂ in HCl-Lsg. diazotiert. Danach werden 47,8 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure in 500 W. langsam zugesetzt. Nach beendeter Kupplung wird neutralisiert, auf 80° erwärmt u. 10% NaCl zugesetzt. Der Farbstoff wird bei 20° filtriert u. getrocknet. Er stellt ein rotes Pulver dar, welches in warmem W. leicht lösl. ist. Damit wird Wolle im sauren Bade rot gefärbt. Beim Nachchromieren wird die Färbung bläulich. — An Stelle von III können als diazotierbare Komponente verwendet werden z. B. 5-(3'-Amino-4'-sulfobenzoyl)-amino-2-oxybenzoesäure, 5-(3'-Amino-4'-sulfobenzoyl)-amino-3-methyl-2-oxybenzoesäure, 5-(6'-Chlor-3'-amino-4'-sulfobenzoyl)-amino-2-oxybenzoesäure, 4'-(3'-Amino-4'-sulfobenzoyl)-amino-3-methyl-4-oxydiphenylmethan-5-carbonsäure, 3'-(3'''-Amino-4'''-sulfobenzoyl)-amino-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyltriphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure. (A. P. 2 449 130 vom 10/3. 1945, ausg. 14/9. 1948. Schw. Prior. 23/11. 1943.) 808.7053

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

Otto Merz, Einfluß verschiedener Isolierungen für frischen Zementputz auf die Haltbarkeit ölhaltiger Anstriche. Vf. hat bei einer bes. scharfen Prüfung auf verlängertem Zementputz mit Zinksulfat u. Magnesiumfluat als Neutralisatoren schlechte Erfahrungen

gemacht, auch bewährten sich Isolierungen mit Chlor kautschuk, Revertex, Damarresen u. Casein nicht. Er empfiehlt Isolierung mit holzöhlhaltiger Lackfarbe, deren Wrkg. durch mindestens zweimalige Isolierung durch Äthylcellulose, verd. Latex- oder — am besten — Cumaronharzlg. erhöht wird. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 15—18. Jan. 1948.) 340.7092

Herbert Niesen, Herstellung von Konservendosen aus lackiertem Schwarzblech. Beschreibung der verschied. Verfahren. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 65—69. März 1948.) 340.7116

—, Bewertung von Lackierungen für Sperrholz aus Douglasfichte. Auf dreifachem Douglasfichtesperrholz wurden im Dauer- u. Kurzvers. 19 Dichtungslacke (sealers) auf ihre Eignung geprüft. Die Unters. erstreckte sich u. a. auf Wasserfestigkeit, Reißfestigkeit u. Dehnung, Außenbeständigkeit. Resultate: Nicht aus physikal. Prüfung, sondern nur auf Grund der Freibewitterung lassen sich Schlüsse auf die Haltbarkeit ziehen. Leinöllacke dürften sich etwas günstiger als Holzöllacke von gleichem Ölgeh. verhalten. Für Sperrholzdichtung dürften Lacke von mindestens 19 gal. Ölgeh. den Vorzug verdienen. Reine Phenolharzlacke sind etwas besser als Harzesterlacke, Alkydharzlacke schnitten am günstigsten ab. Zahlreiche Literaturzitate. (Paint Ind. Mag. 63. 154—66. Mai 1948. Detroit Club Paper.) 253.7116

G. de Jonge, Einige neue Lösungsmittel für die Lack- und Farbenindustrie. Neue Benzine, Alkohole, Ketone u. Ester, die in den USA. während des Krieges eingeführt worden sind. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 98—101. April 1948.) 340.7124

Johannes Scheiber, Über das Wesen der „Harze“. Das Wesen der Harze ist chem. nicht zu erfassen, sondern nur physikal.: „fest-fl.“ Beschaffenheit. Einzelmoll. im Zustande gegenseitiger Beeinflussung, daher nur Stoffe mit starker Nebenvalenzwirkung. Alle Komponenten tunlichst äquipolar, um in Form von Assoziaten, Solvaten, Molekülverb. in Beziehung treten zu können. Nur drei Gruppen: 1. Niedermol. Assoziationsharze mit wesentlich sphär. gebauten Komponenten, 2. Hochmol. Assoziationsharze, 3. Gelharze. Gruppe 1 ähnelt den unterkühlten Schmelzen. Krystallisationsneigung durch dissymm. Molekülaufbau gehemmt, notwendig aber noch Inaktivierung der Stoffmoll. durch Besetzung der für die Einordnung in das Gitter notwendigen Haftstellen mit stark lyophilen Fremdmoll.; so Kolophoniumharze durch lyophile Verunreinigungen stabilisierte Schmelzen von Terpensäuren. Weichklebrig bis spröde, keine besondere Elastizität. Mol.-Gew. 200—1000, in Einzelfällen bis gegen 2000—3000. Die meisten rezenten Naturharze, Kolophonium, Asphalte, Peche, Cumaronharz u. die lösl. u. schmelzbaren Aldehyd-, Keton-, Phenol-, Harnstoff- u. Cyclohexanonharze. Bei Gruppe 2 Mol.-Gew. 5000—500000 (Lackharze bis 100000). Molform von Einf. auf die Eigenschaften. Zu unterscheiden zwischen linearen Prodd. einerseits, vernetzten u. sphär. gebauten andererseits. Gegen Krystallisation durch die Vielzahl „polymerhomologer“ Reaktionsprodd. automat. stabilisiert, jedoch „Faserdiagramme“. „Kautschuknatur“ durch die relativ große gegenseitige Bewegungsmöglichkeit der Einzelmoll. zu erklären. Fast durchweg thermoplast. u. schmelzbar. Bei Gruppe 3 Aufbaukomponenten teils nieder-, teils hochmol. bzw. makropolar. Hierher gehören auch die fossilen Naturharze u. die Filme trocknender Öle. (Farbe u. Lack 1948. 43—45. März. 67—70. April. 99—100. Mai.) 340.7164

H. Kemner, Der Kongokopal und seine neuzeitliche Verarbeitungsweise. Geschichtliche Entwicklung. Verwendung der Kongokopalester in Öl-, Alkydharz-, Chlor kautschuk- u. Nitrocelluloselacken. (Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 93—98. April 1948.) 340.7166

V. E. Grotlich, Wie die Federal Naval Stores Act den Verkauf von verfälschtem Terpentinöl regelt. Es werden Standards für Terpentinöl vorgeschrieben (Identitäts- u. Schutzstandards sowie Definitionen), wobei 4 Arten von unverfälschtem Terpentinöl unterschieden werden: Balsamterpentinöl (gum spirits of turpentine), dampfdest. Holzterpentinöl (steam distilled wood turpentine), Sulfatholzterpentinöl (sulfate wood turpentine), trockendest. Holzterpentinöl (destructively distilled wood turpentine). (Amer. Paint J. 32. Nr. 19. 73—82. 2/2. 1948.) 253.7170

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: George S. Monroe und Vladimir N. Ipatieff, Riverside, Ill., V. St. A., Wasserabspaltung aus Ricinusöl zwecks Gewinnung eines Öles mit trocknenden Eigenschaften. Das Öl wird mit 1—5% einer wss. Mineralsäure, z. B. HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄, H₃AsO₄, oder eines hydrolysierbaren Salzes dieser Säuren, z. B. AlCl₃, FeSO₄, ZnSO₄, Al₂(SO₄)₃, MgSO₄, MgCl₂, sowie die Halogenide oder Sulfate von Cu, Mn, Ni oder Co u. NH₄-Salze, erhitzt. Temp. 225—300°. — 135 (g)

Ricinusöl werden mit einer wss. Lsg. von 2,7 NH₄Cl in 135 W. auf 250° bei 18 at Druck in einem rotierenden Autoklaven mit Glasauskleidung erhitzt. Das erhaltene Öl hat trocknende Eigg. erhalten. VZ. 188, Acetylzahl 78. — Beim Erhitzen auf 275° u. 40 at Druck innerhalb von 2 Stdn. erhält man ein Öl mit der VZ. 187, Acetylzahl 15,2. (A. P. 2 439 982 vom 30/7. 1943, ausg. 20/4. 1948.) 808.7093

* Monsanto Chemical Co., übert. von: Charles A. Thomas, *Phenolstyroloxydharze*. Man versetzt sd. Phenol allmählich mit 50—200% eines Aralkylenoxyds, bes. *Styroloxyd*, u. hält die Temp. auf 120—325°. Firnisse aus dem entstandenen Harz u. einem trocknenden Öl geben Filme von guter Wetterfestigkeit. (A. P. 2 422 637, ausg. 17/6. 1947.) 809.7093

* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Richard G. Woodbridge, *Herstellen von Polyäthylenüberzügen*, die keine unerwünschte Schrumpfung zeigen. Man löst Polyäthylen (I), F. 110—165°, in einem Lösungsm. aus ungesätt. oder chloriertem KW-stoff (II) u. mit 15—60% eines gesätt. KW-stoffes (III), Kp. 110—400°. II ist z. B. Bzl., Methyl-, Chlor-, Dimethylbenzol, C₂H₄Cl₂, C₂H₃Cl₃, C₂H₂Cl₄. III sind z. B. von ungesätt. KW-stoffen freie raffinierte Petroleum-KW-stoffe, die die Schrumpfung des Überzuges vermindern oder hemmen. Das Lösungsm. löst wenigstens 15 bis 20 Gew.-% des Polymeren u. sein Kp. ist gleich oder weniger als 25° höher als der F. von I. Man löst auch z. B. 30% I (F. ca. 115°) in Kerosin (Kp. ca. 250°), taucht das 100° heiße zu überziehende Material in die 150° heiße Lsg., kühlt ab u. taucht in eine kalte Mischung aus 75% Perchloräthylen u. 25% Kerosin ca. 1 Stde. oder länger u. heizt danach 1 Stunde. (A. P. 2 429 861, ausg. 28/10. 1947.) 811.7117

George H. Hepting, Asheville, N. C., V. St. A., *Gewinnung von Oleoharzen und Harzgummi aus lebenden Bäumen*. Zur Erhöhung u. zur längeren Belegung des Harzflusses werden die frischen Schnittstellen mit einem Pilz, z. B. *Fusariumfungus*, geimpft. Dieses Verf. ist bes. anwendbar auf *Pinus virginiana*; weniger geeignete Harzspender sind *Pinus echinata* u. *Pinus rigida*. (A. P. 2 436 359 vom 18/11. 1947, ausg. 17/2. 1948.) 808.7169

Resinous Products & Chemical Co., übert. von: Robert W. Auten, Jenkintown, Pa., und William L. Evers, Moorestown, N. J., V. St. A., *Herstellung von Carbamidaldehydallylharz (I)*. Man erhitzt 1,5—3 (Mol) Aldehyd mit 1 Carbamid u. mindestens 1,5 Allyl- u. oder Methallylalkohol, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln, wie Äthylacetat, Äthylenglykolmonoäthylätheracetat. Als Reaktionskomponenten kommen in Betracht: HCHO, Acet., Furfur., Benzaldehyd, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin. Die beim Erhitzen erhaltenen Reaktionsprodd. lassen sich wie Carbamidharze mit Säuren zu harten spröden Harzen kondensieren oder mit Peroxyden oder ultraviolettem Licht wie Vinylverbb. zu harten, zähen Harzen polymerisieren; dies gilt bes. für die mit Allylalkohol hergestellten Harze, während die mit Methallylalkohol erhaltenen sich gut mit pflanzlichen Ölen, Oleoharzfirmnissen u. Alkylharzen mischen. Letztere dienen als Weichmacher in I, umgekehrt I als Härter in Alkydharzen. Man verwendet I in Überzügen auf Metall, Holz. — Man gibt 300,25 (g) Harnstoff, 25,6 Allylalkohol u. 1000 einer 30%ig. Lsg. von Paraformaldehyd in Allylalkohol in einen Kolben, gibt 50 Äthylen-dichlorid dazu u. füllt einen Wasserscheider an der Fraktionierkolonne mit Äthylen-dichlorid, erhitzt auf Rückflußtemp., bis keine Rk. mehr erfolgt. Die in der Kolonne kondensierten Dämpfe werden von dem Wasserscheider aufgenommen, wo sich eine untere Schicht von organ. Lösungsm. u. eine aus W. bildet, die entfernt wird, während die untere Schicht in den Kolonnenkopf zurückgegeben wird. Nach ½std. Kochen am Rückfluß werden 3 HCOOH zugegeben; es wird 1½ Stdn. gekocht, der Scheider entfernt u. Äthylen-dichlorid abdestilliert. Die erhaltene viscose Lsg. kann mit 5% Benzoylperoxyd oder 1% Oxalsäure zu einem Film ausgegossen u. 15 Min. bei 125° geheizt werden. (A. P. 2 442 747 vom 2/5. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 811.7179

William Walker and Sons Ltd., übert. von: James Randal Alexander, Donald Burton und Frederic Hausmann, Bolton, England, *Plastifizieren von Amino-HCHO-Harzen*, bes. Harnstoff-, Thioharnstoff- oder Melamin-HCHO-Harzen, mit Alkali- oder NH₄-Lactat (2—25 Gew.-% des Harzes). (A. P. 2 443 368 vom 27/11. 1943, ausg. 15/6. 1948. E. Prior. 14/12. 1942.) 811.7179

* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Gelu S. Stamatoff, *Trocknen von Polyvinylalkohol (I)*. Man trocknet alkoholfleuchten I bei 90—115° in einem Luftstrom mit 8—15% relativer Feuchtigkeit schnell u. ohne Beeinträchtigung der Farbe u. Löslichkeit von I. (A. P. 2 430 372, ausg. 4/11. 1947.) 811.7181

Resisteflex Corp., Belleville, übert. von: Charles Dangelmajer, Nutley, N. J., V. St. A., *Herstellung homogener Polyvinylalkoholmischungen*. Man verwendet neben

dem Weichmacher 2—20% (des Polyvinylalkohols) *Phthalsäureanhydrid*. — Eine Mischung aus 100 (Teilen) Polyvinylalkohol (VZ. 72—105), 35 Glycerin, 36 W., 7 Formamid, 15 Paraform u. 2 Phthalsäureanhydrid ist transparent, spritzbar u. zeigt gute Biegsamkeit bei tiefen Temperaturen. (A. P. 2 448 358 vom 27/11. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 811.7181

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Thomas S. Carswell, Longmeadow, Mass., V. St. A., *Unlöslichmachen von hydroxylhaltigen Polymeren (Polyvinylalkoholen, Polyvinylglykolat, -lactat, polymerem Äthylen- oder Diäthylenglykolmonovinyläther)* durch Behandeln mit ungesätt. Aldehyden (Acrolein, Croton-, Tiglin-, Propiol-, Zimtaldehyd u./oder Citral) oder deren Mischungen mit gesätt. Aldehyden. Man kann fertige Gegenstände aus den Polymeren mit den Aldehyden nachbehandeln oder die Gegenstände aus Aldehyd u. dem Polymeren herstellen u. die Mischung mit einem Katalysator behandeln. Verwendung für Verpackungsmaterial, Lampenschirme, Filtertuch, Borsten, Rohre. (A. P. 2 441 470 vom 31/1. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 811.7181

* Canadian Industries Ltd., übert. von: Boynton Graham und Howard Sinclair Turner, *Chlorieren von Polyvinylchlorid*. Man leitet Cl₂ in eine Lsg. von Polyvinylchlorid in Tri-, Tetra- oder Pentachloräthan mit 0,12—1 Gew.-% Wasser. (Can. P. 439 858, ausg. 25/2. 1947.) 811.7181

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Charles G. Kamin, Great Lakes, Ill., V. St. A., *Wärmestabilisierung von Polyvinylchlorid* oder wenigstens 50 Gew.-% Vinylchlorid enthaltenden Polymeren durch Zusatz von 0,1—10, vorzugsweise 0,5—5% *N-chloriertem Hydantoin* wie 1,3-Dichlorhydantoin, 1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-, 1,3-Dichlor-5-methyl-5-isobutyl- oder -äthyl- oder -propyl-hydantoin, 1-Chlorhydantoin, 3-Chlor-5,5-dimethyl-, 1-Chlor-5-methyl-5-äthyl-, 1-Chlor-3-Al-5,5-dimethyl- oder 1-Chlor-3-stanno-5-methyl-5-äthylhydantoin; die entsprechenden Cu- u. Pb-Salze sind gefärbt u. daher nicht brauchbar. Diese Hydantoine verhindern nicht nur die Verfarbung des Polymeren beim Erhitzen, sondern sie entfarben auch beim Erhitzen gefärbte Polymere. (A. P. 2 441 360 vom 18/10. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 811.7181

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Roderick Louis Stephens und William Owen Steel, *Klebstoffe für Polyvinylchloride* zum Verkleben miteinander oder mit anderen Stoffen, bestehend aus einer 20%ig. Lsg. von *Polymethylmethacrylat (I)* in CHCl₃ oder einem Lösungsm.-Gemisch aus 70 (Teilen) Toluol u. 30 denaturiertem Spiritus. — Man walzt 50 (Teile) Polyvinylchlorid, 50 Tritolylphosphat u. 3 I zu einem Fell, überzieht mit einem Film aus einer 20%ig. Lsg. von I in dem oben genannten Lösungsm.-Gemisch u. preßt gegen den Lederrahmen eines Schuhs; man erhält in 15 Min. eine feste Bindung. — Man erhält Schuhsohlen durch Spritzguß einer Mischung von 2 I, 29 Dibutylphthalat, 29 Cerechlor u. 60 Vinylchloridacetat-Mischpolymerisat mit 10% Acetat-Geh. u. klebt diese Sohlen an Holzschuhe mit der oben genannten CHCl₃-Lösung. (E. P. 584 015, ausg. 6/1. 1947.) 811.7181

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Frank Kerr Signaigo, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung lichtpolarisierender Polyvinylorthoboratfilme*. Man taucht eine Polyvinylalkoholplatte, deren Polyvinylalkoholmol. wenigstens 1 OH pro je 3 C in der Hauptkette enthält, in eine wss. B(OH)₃-Lsg., die auch eine polarisierende Farbe enthalten kann, bis der Film gequollen ist, reckt den Film u. trocknet in gerecktem Zustand. Man kann auch einen gereckten Polyvinylalkoholfilm mit B(OH)₃-Lsg. u. dann mit einer Lsg. des polarisierenden Stoffes behandeln. — Man löst 5 (Teile) B(OH)₃, 0,25 KJ u. 0,13 J in 95 W. u. taucht einen Polyvinylalkoholfilm von 0,003 in. Stärke bis zur völligen Quellung in die Lsg. (10—15 Min. bei Raumtemp.). Der Film wird auf das 5fache seiner Länge gereckt u. so getrocknet. Polyvinylboratfilme sind steifer u. widerstandsfähiger als Polyvinylalkoholfilme. (A. P. 2 444 712 vom 6/7. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 811.7181

* Imperial Chemical Industries Ltd., *Herstellung wässriger Dispersionen von Polyvinylacetat*, die 3—6 Monate gelagert werden können. Man gibt eine Mischung aus Vinylacetat, 0,5—1 Gew.-% Polymerisationskatalysator wie Benzoylperoxyd u. 3 bis 10% eines Stabilisierungsmittels, z. B. eines raffinierten Petroleum-KW-stoffes oder oxydierten Ricinusöls, unter sehr schnellem Rühren zu einer wss. Lsg., die 1,8—7,2 (berechnet auf nicht wss. Phase) eines ca. 12—18 C enthaltenden Alkylsulfatesters, z. B. Na-Salz des sulfonierten Oleylacetats, enthält, u. hierzu eine wss. Lsg. mit 0,37 bis 2,25% eines ca. 12—18 C enthaltenden Alkylbetains oder eines kation. alkylammonium- oder -pyridiniumoberflächenakt. Stoffes wie Cetylbetain, worauf die Emulsion zur Einleitung der Polymerisation auf 50—80° erwärmt wird. Die Dispersion kann 10—40% des Polymeren enthalten u. eignet sich als Finish für Leder, Textilien u. Papier. (E. P. 585 423, ausg. 6/2. 1947.) 811.7181

Donald Helmsley Hewitt und Frank Armitage, Homerton, London, England, Herstellung polymerer Mischester von Acryl- oder Methacrylsäure mit partiellen Estern trocknender Ölsäuren mit mehrwertigen Alkoholen. Man erhitzt polymere Acryl- oder Methacrylsäureester mit den genannten partiellen Estern auf 400—600° F (204—316° C), bis teilweise Alkohololyse erfolgt, wobei der partielle Ester wenigstens 1 OH, aber weniger OH enthält, als vor der Homogenisierung zur Gelbldg. führen; bei Anwendung polymerer Acrylsäureester von hohem Mol.-Gew. darf nur 1 OH vorhanden sein, bei geringerem Mol.-Gew. können mehr als 1 OH vorhanden sein. — Man erhitzt 878 (Gew.-Teile) alkaligereinigtes *Leinöl* mit 50 Glycerin u. 1,8 Ca-Linoleat 1 Stde. auf 500° F (260° C), wobei die Fl. mit CO₂ bewegt wird. 270 des Diglycerides werden kalt mit 170 *Poly-methylmethacrylat* u. 3 Ca-Linoleat gemischt u. 4 Stdn. unter starkem Rühren bei 520° F (271° C) gehalten. Beim Erkalten entsteht ein sehr steifer homogener Balsam, der in Xylol lösl. ist; ein Film aus der Lsg. ist ohne Trockner in $\frac{1}{4}$ Stde. trocken. Verwendung für Farben u. Firnisse. Das Polymethylmethacrylat wurde aus 300 g Monomeren u. 1200 g Butylacetat mit 7,4 g Benzoylperoxyd in 18 Stdn. am Rückfluß erhalten. (A. P. 2 441 068 vom 23/3. 1944, ausg. 4/5. 1948. E. Prior. 25/3. 1943.) 811.7181

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Robert H. Snyder, Newark, N. J., V. St. A., *Mischpolymerisation von Styrol, Allylacrylat und wenigstens 10 Gew.-% Allylalkohol* zu lösl. u. schmelzbaren Polymeren, die mit oder ohne Zusatz weiterer polymerisierbarer Verbb. (Vinyl-, Acrylverbb.) zu unlösl. u. unschmelzbaren Harzen polymerisiert werden können. Als zu polymerisierende Monomere sind genannt: *Allyl- oder Methallylacrylat* oder *-methacrylat*, *Chlor-2-allylmethacrylat*, *Allyl- α -chloracrylat*, *Styrol*, *p-Methyl-*, *p-Chlorstyrol*, *Allyl-*, *Chlor-2-allyl-*, *Methyl-2-allyl-*, *Äthyl-2-allyl-alkohol*. — 78 (Gew.-Teile) Styrol, 142 Allylacrylat, 660 Methallylalkohol u. 9 Benzoylperoxyd werden 15 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90° erwärmt; die Polymerisation wird mit $\frac{2}{10}$ Hydrochinon abgestoppt u. der Methallylalkohol abdestilliert. Der viscose Rückstand wird in Aceton gelöst u. mit Gasolin gefällt. Farblose feste Masse. Beim Abdest. des Methallylalkohols erfolgt Lactonbldg. zwischen Alkohol u. Acrylatgruppen der Kette unter Allylalkoholabspaltung. Ferner erfolgt ein Austausch zwischen Allyl- u. Methallylalkohol im Ester der Acrylsäure. Man löst 3 $\frac{1}{2}$ des Polymeren in 0,7 Cyclohexanon + 10 Aceton, gießt zu einem dünnen Film u. heizt 20 Min. auf 200°. Klarer, zäher, harter, auch bei 200° nicht klebender, in kochendem Aceton u. Cyclohexanon unlösl. Film. (A. P. 2 441 515 vom 12/7. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 811.7181

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: Randall G. Heiligmann, Yeard, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von α -Alkylstyrol wie α -Methylstyrol, α -Methyl-p-methyl-, -äthyl-, -propyl-, -isopropylstyrol, α -Methyl-m-methyl-, α -Äthyl-p-äthyl-, α -Propyl-p-propylstyrol, α -Äthyl- oder α -Propylstyrol*, allein miteinander oder mit anderen Verbb. wie *Isobutylen*, *Isoamylen*, *Isohexylen*, *Isopren*, *Butadien*, *Pentadien*, *Styrol*. Man erhitzt das Monomere in Ggw. eines Hydrierungskatalysators (z. B. Ni auf Kieselgur) u. eines Alkalimetall-KW-stoffs (z. B. n-Butyl-Li) auf 50—300° F (10 bis 149° C), vorzugsweise 100—150° F (38—66° C) u. bis zu 2000 lbs./sq. in., vorzugsweise unter 1000—1500 lbs./sq. in. Druck. — In einem mit trockenem N₂ gefüllten Autoklaven kommen 1 g akt. Ni-auf-Kieselgur, 108 cem n-Butyl-Li-Lsg. in n-Pentan mit 3,44 g n-Butyl-Li u. 73 g α -Methylstyrol; man drückt trockenem N₂ bis 1200 lbs./sq. in. ein, rührt stark u. heizt in 1 Stde. auf 285° F (141° C) (1800 lbs./sq. in.), hält 5 Stdn. u. kühlt ab. Die Reaktionsmischung wird in HCl-haltiges Eiswasser gegossen, mit Dampf dest. u. das Polymere als klebrige, in heißem Bzl. lösl. M. (Mol.-Gew. 4650) gewonnen, die bei höherer Temp. geformt werden kann. Läßt man den Hydrierungskatalysator fort, so erhält man ein ölartiges Polymeres. (A. P. 2 448 976 vom 20/7. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 811.7181

Bell Telephone Laboratories Inc., New York, übert. von: Calvin S. Fuller, Chatham, N. Y., V. St. A., *Vernetzen oder Härten von gesättigten linearen Polymeren*, wie lineare Polyester (*Polyäthylensuccinat*, *Polyäthylpropylsuccinat* oder *-sebacat*), *Polyvinylacetat*, *Polymethylacrylat*, *-methacrylat*, *Polybutylmethacrylat*, *Polyketone*, *Polyamide*, *Polyvinylformal*, *-butyral*. Man erhitzt die Polymeren mit Benzoylperoxyd auf über 105°, meist über 125°; andere Peroxyde u. Azide wie Phenylazid können angewandt werden. Das beim Erhitzen in Phenyl- u. Benzoylreste zerfallende Benzoylperoxyd substituiert lockere H-Atome in der Kette. Kautschukartige Polymere erhalten Vulkanisateigg., glasartige Polymere werden unlöslich. — Man löst polymeres n-Butylmethacrylat mit 5 Gew.-% Benzoylperoxyd in CHCl₃, gießt zum Film aus u. erhitzt ihn 20 Min. auf 125°. Das Polymere ist dann in CHCl₃ unlösl., ebenso verhält sich *Äthylcellulose*. — Man schm. das Polyamid aus N,N'-Dimethyldekamethylendiamin u. Sebacinsäure (F. 62°), sprüht Benzoylperoxyd darauf u. erhitzt unter Rühren

auf 130°. Nach 2—3 Min. erhält man ein trockenes kautschukartiges Gel. (A. P. 2 442 330 vom 30/4. 1943, ausg. 1/6. 1948.) 811.7181

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: John K. Wagers, Berkeley, und Edward C. Shokal, Oakland, Calif., V. St. A., *Polymerisieren von ungesättigten Estern von Polycarbonsäuren zu löslichen Polymeren*. Diese Ester werden teilweise polymerisiert, nach Entfernung des Monomeren in Lsg. in einem indifferenten Lösungsm. weiter u. schließlich unter Entfernung des Lösungsm. fertig polymerisiert. Als solche Ester sind genannt: *Diallyl-, Dimethallyl-, Dichlorallyl-, Diäthallylphthalat, Diallylisophthalat, Dimethallylisophthalat, Allylchlorallyl-, Allylcrotylphthalat, Diallyl-, Dimethallyltetrachlorphthalat, Divinyl-, Diisopropenyl-, Allylvinyl-, Methallylvinyl-, Chlorallylvinyl-, Allylisopropenyl-, Methallylisopropenyl-, Allyl-(buten-1-yl-2)-, Crotylvinyl-, Crotylpropargyl-, Allylpropargylphthalat, Diallylzalat, Divinylzalat, Diallylmalonat, -adipal, -citrat, Allylyladiipal, Triallylcitrat, Diallyldiglykolat, -dihydracrylat, -dilactal, Dimethallyldiglykolat, Allylvinyldiglykolat, Diallylsulfonyldiglykolat (oder Diallyldimethylsulfon- α,α -dicarboxylat), Diallylsulfonyldihydracrylat, Diallylitaconat, Diallylcitraconat*. Man polymerisiert die Monomeren bis kurz vor Gelbdg. (z. B. bis der Brechungsindex ca. 0,0020—0,0075 geringer als der Brechungsindex des Gelbildungspunktes gestiegen). Das Monomere wird durch Dest. oder durch Lösen entfernt. Das Polymere wird nun in einem Lösungsm. (Carbitol, Isophoron, Aceton, Methyläthylketon, Toluol, Xylol, Bzl., Cyclohexanon, Dichloräthyläther, CHCl_3 , Methylcarbitol, Methylcellosolve, Cellosolveacetat, Acetonylaceton), das in Mengen von mindestens 25 (Teilen) Lösungsm. pro 100 Polymeres angewandt wird, polymerisiert, wobei ein Entweichen des Lösungsm. vermieden wird. Die Lsg. des Polymeren dient zum Überziehen, Imprägnieren, u. das überzogene u. imprägnierte Material wird durch Erhitzen unschmelzbar gemacht. — Man erhitzt Diallylphthalat 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rühren in Ggw. von CO_2 bei ca. 250°, wobei der Brechungsindex 20/D von 1,5208 auf 1,5438 steigt; man dest. die Lsg. bei Kp. 180°. Harter gelber Rückstand, von dem 45 (Teile) in einer Mischung von 1,3 Methylisobutylketon, 13,4 Toluol u. 40,3 Xylol gelöst u. mit 2 Benzoylperoxyd 10 Stdn. bei 65° erhitzt werden. Eine gereinigte Stahlplatte wird in die Lsg. getaucht u. 10 Min. bei 210° geheizt. Glänzender, glatter, porenfreier Überzug. (A. P. 2 446 314 vom 15/5. 1944, ausg. 3/8. 1948.) 811.7181

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Ss. Ss. Liwshitz und N. A. Preobraschenski, *Synthetische Erforschung der Vulkanisationsbeschleuniger des Kautschuks aus der Reihe der Polysulfidkörper*. II. Mitt. (I. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. (77.) [1945.] 925.) Zwecks Klärung der Gesetzmäßigkeit bei der Bldg. der Polysulfide verschied. Zus. u. der Beziehung zwischen ihrer Struktur u. Wirkungsweise bei der Vulkanisation synthetisieren u. untersuchen Vff. die Reihe der *Thiurampolysulfide* aus α -, β - u. γ -Methylpiperidin. Die Rkk. der Bldg. der Dithiocarbaminsäuren, ihrer Salze u. der Polysulfide verlaufen glatt. Die Polysulfide des α -Pipicolins zers. sich schnell u. haben nur schwach beschleunigende Wrkg., die Polysulfide des β - u. γ -Pipicolins dagegen sind stabil u. haben gute Beschleunigereigenschaften. *Na-Salz der α -Pipicolindithiocarbaminsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NS}_2\text{Na}$, F. 215°; *Zn-Salz*, $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NS})_2\text{Zn}$, F. 198—199°; *α -Pipicolinthiuramtetrasulfid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_8$, F. 37° Zers.; *Na-Salz der β -Pipicolindithiocarbaminsäure*, F. 199—200°; *Zn-Salz*, F. 204—205°; *Thiuramhexasulfid des β -Pipicolins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_8$, F. 107—108°; *γ -Pipicolinsalz der Pipicolindithiocarbaminsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NS}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$, F. 155—156°; *Na-Salz der γ -Pipicolindithiocarbaminsäure*, F. 200—201°; *Zn-Salz*, F. 219—219,5°; *Thiuramtetrasulfid des γ -Pipicolins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_8$, F. 104—104,5°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 1706—09. Sept. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol.) 188.7226

—, *Die Weichmacher für Kautschuk und Wege zu ihrer Wirkungssteigerung*. (Vgl. C. 1949. I. 136.) Besprochen werden die Eigg. u. die Wrkg. von Cumaronharz, Stearinsäure, Benzoesäure u. Bitumen-Mineralrubber in Kautschukmischungen; weiter von Leim, von Faktis u. von Regeneraten u. Plastikaten u. endlich von Spezialerzeugnissen wie Hegolit (Wachsalkoholemulsion), Weichmacher WK IVF, BP, BPF, Nastolen ZD, NV oder PA, wobei auf die Möglichkeit hingewiesen wird, nicht abgebauten Buna durch übernormale Weichmacherzusätze zu erweichen, *Rubberine-Gel*, *Plastorub III* u. VII, *Aktioplast SH* u. *Koloplast*. (Kautschuk u. Gummi 1. 187—88. Juli. 218—20. Aug. 250—51. Sept. 1948.) 134.7226

St. Reiner, *Natürliche und synthetische hochpolymere Stoffe als Korrosionsschutz*. Übersicht über das Belegen von Metallen mit *Naturkautschuk*, *Buna S*, *Perbunan*,

Thioplasten, Oppanol u. Polyvinylchlorid nach den bekannten Methoden des Aufbringens als Hartkautschukmischung, des Aufbringens der Mischung auf eine Messingfläche, des Aufklebens mittels Dartex (Chlorkautschukklebstoff), mittels Desmodur (p-Phenylendiisocyanat) oder mittels Pergut (gleichfalls ein Chlorkautschukklebstoff); Mischungsbeispiele u. Fabrikationsmethoden. (Kautschuk u. Gummi 1. 177—81. Juli 1948.) 134.7228

A. A. Wassiljew, *Über die Ungesättigkeit der Divinylkautschuke*. I. Mitt. Die beiden Verff. von PUMMERER u. KEMP sind für *Butadienkauschuk* ungeeignet wegen Halogenwasserstoffbildung, durch Nebenreaktionen. Bei JBr als Reagens u. CCl₄ als Lösungsm. wird dagegen keinerlei Säurebildung beobachtet. Mit einem Reagenseinsatz von 250 bis 300% des theoret. benötigten werden gut übereinstimmende Resultate erhalten. Reaktionsdauer 30 Minuten. Die Ungesättigkeit wird durch das Verhältnis der erhaltenen JZ. zur theoret. in % ausgedrückt, wobei für *Divinylkautschuk* (I) JZ. 470 u. für *Isoprenkautschuk* (II) 373 angenommen worden ist. Ungesättigkeit der untersuchten I-Typen: Na-Stabpolymerisat 87,0%; K-Stabpolymerisat 87,9%; „SKB-Mc“ 90,4%; Na-Polymerisat stabfrei 85,1%; „SKB-M“ 86,4%; Emulsionspolymerisat „G-54“ 87,6%; Emulsionspolymerisat „DAB II“ 82,3%; Emulsionspolymerisat durch Hydroperoxyd 88,5%; Blockpolymerisat 89,1%. Alle diese Kautschuktypen geben fast gleiche Werte unabhängig von ihrer Polymerisationsart. Der theoret. geforderte Wert von 100% wird nicht erreicht. Wird diese Rk. unter Einw. von Sonnenlicht oder UV-Strahlen durchgeführt, so bildet sich auch in Ggw. von CCl₄ Säure. Bei II verläuft die Rk. stets unter Säurebildung, die so reichlich ist, daß Vf. diese Rk. zum Nachw. von II-Zusätzen beim Butadienkauschuk vorschlägt. Die Best. der Ungesättigkeit von II kann nach Säuretitration u. entsprechender Korrektur auf demselben Wege erfolgen. Ungesättigkeit einiger II-Typen (korr. Werte in Klammern): Na-Stabpolymerisat 102,4% (70,8%); „SKB-JM“ 104,5% (85,5%); Emulsion 106,9% (88,5%); Crepe hell 99,5% (78,5%); Smoked sheets 97,8% (86,3%). Zum Vgl.: Butylkautschuk aus Isopren 1,2% (0,2%); aus Piperylen 2,0% (0%); aus Divinyl 2,2% (0%). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 923—28. Mai 1947. Lebedew-Inst. für synthet. Kautschuk.) 188.7236

A. A. Wassiljew, *Über die Ungesättigkeit der Divinylkautschuke*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Verss. zur Klärung der Ursachen für die unvollständige (nur zu 85—90%) Halogenanlagerung (vgl. vorst. Ref.) an die Doppelbindungen des Divinylkautschuks. Zuerst wird der Einfl. der Reaktionsdauer u. des Reagensüberschusses (BrJ) bei der Halogenierung der Monomeren: *Isobutylene* (I), *Styrol* (II), *Isopren* u. *Butadien* (III) sowie der Dimeren des III, des *Dicyclopentadiens* (IV) u. des *Alloocimens* (2.6-Dimethyloctatrien-2.4.6) (V) untersucht. Die Reagensmenge wird zwischen 150 u. 690% u. die Reaktionsdauer zwischen 30 Min. u. 15 Tagen variiert. Mit I, II u. dem III-Dimeren verläuft die Rk. quantitativ. Bei IV u. V treten Nebenrkk. auf unter Bildung bedeutender Säuremenge. Bei III u. Isopren wird zunächst nur eine Doppelbindung erfaßt, die andere nur nach ca. 15 Tagen beim Einsatz von ca. 700% der theoret. benötigten Reagensmenge. Rkk. von noch größerer Dauer (25 Tage) geben überhöhte Werte, z. B. für Na-Butadienkauschuk (stabpolymerisiert) bei 710% Reagens 111,1% u. für „SKB-M“ bei 840% Reagens 126,0%. Ein Temperatureinfl. auf diese Rk. wird bis 35° nicht beobachtet, höhere Temp. begünstigen dagegen die unerwünschte Substitutionsreaktion. — Vergleichsweise wird die Halogenaddition der zur Unters. herangezogenen Kautschuksorten auch nach der Pyridinsulfatdibromidmeth. (A) u. nach PUMMERER (B) mittels ClJ durchgeführt (Lösungsm. CHCl₃ u. CCl₄). Reagenseinsatz bei A 200—240%, bei B 120%; Reaktionsdauer bei SK 30 Min., bei NK 3—5 Minuten. Man erhält übereinstimmende Resultate. Bes. A kann nach einiger Verbesserung zur Best. der Ungesättigkeit von NK empfohlen werden. — Weiter werden 0,6%ig. Kautschuklsgg. in CCl₄ der Sonneneinw. (8, 18 u. 46 Tage), der UV-Bestrahlung (30 u. 45 Min.), einer einfachen Erwärmung im Dunklen (3—4 Std., auf 70—80°) oder einer O₂-Durchleitung (1,5 Std.) ausgesetzt. Die einfache Erwärmung ohne Bestrahlung erhöht die Ungesättigkeitswerte des Kautschuks nur unwesentlich. Durch die Sonnenbestrahlung gehen sie dagegen stark zurück (nach 8 Tagen bei Butadienkauschuk auf 64,2%). Durch UV-Bestrahlung wird dieser Wert schon nach 45 Min. erhalten (66,6%). Unmastizierter Butadienkauschuk ist für Sonnenstrahlen weniger empfindlich als mastizierter. Durch O₂-Behandlung wird die Ungesättigkeit des Kautschuks nicht verändert. Offenbar ist die hierbei gebundene O-Menge so gering, daß sie mit Hilfe dieser Meth. nicht festgestellt werden kann. — Die Annahme von CHEYNEY u. KELLEY, daß der Grund für die unvollständige Halogenaddition durch den Butadienkauschuk ausschließlich auf eine Brückenbildung zwischen den Doppelbindungen der Molekülketten

vom Kp. ca. 200—280°, das Naphthene, Olefine u. Paraffine enthalten kann. Man nimmt 50—80% I u. 20—50% II, zum Regenerieren dient vorzugsweise eine Mischung von 60% I mit ca. 40% II, u. nimmt davon 4—10 Gew.-% des Kautschuks bei Sommer- u. 6—12% bei Wintertemperatur. — Gemahlene Reifen werden von Fasern befreit u. 7 Gew.-% einer Mischung von 65% I u. 35% II zugegeben. Man gibt die M. mit 3% ihres Gewichtes 20%ig. NaOH-Lsg. in einen Autoklaven, heizt in 7 Stdn. auf ca. 200 lbs./sq. in., hält 12 Stdn., kühlt ab, entspannt die Dämpfe, entfernt Alkali u. Feuchtigkeit u. zieht gegebenenfalls nach Zusatz von Füllstoffen zu Fellen aus. — Die ungesätt. Anteile im I dürfen nicht polymerisiert sein. Öle, die dimeres Styrol, Cumaron oder Inden enthalten, haben gute Lösungswrkg., dringen aber weniger gut in Kautschuk ein u. quellen ihn weniger. (A. P. 2 447 732 vom 16/7. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 811.7233

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William Henry Sharkey, Wilmington, Del., V. St. A., *Plastifiziermittel und Klebrigmacher für Butadienkautschuk* wie GR-S, bestehend aus α -(Acyllthio)-carbonsäuren wie α -(Acetylthio)-bernsteinsäure, $\text{CH}_3\text{COS}\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$, Acetylthioglykolsäure, $\text{CH}_3\text{COS}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$, α -(Acetylthio)-adipinsäure, α -(Lauroylthio)-, α -(Propionylthio)-, α -(Butyrylthio)-, α -Methyl- α -(acetylthio)-bernsteinsäure, α -(Acetylthio)-propionsäure, Lauroyl-, Propionyl-, Butyrylthioglykolsäure, α -(Acetylthio)-isobuttersäure, die in Mengen von 0,5—10 Gew.-% verwendet werden. (A. P. 2 449 418 vom 13/9. 1945, ausg. 14/9. 1948.) 811.7237

Firestone Tire & Rubber Co., übert. von: Harry E. Albert, Akron, O., V. St. A., *Klebrigmacher für Butadienkautschuk* wie GR-S, der in Ggw. von Kolophoniumseife polymerisiert worden ist, bestehend aus den Reaktionsprodd. von SCl_2 , Aldchyd (HCHO, CH_3CHO , Glyoxal) u. einem substituierten Phenol [*p*-tert. Butyl-, -Decylphenol, *p*-Cyclohexyl-, *p*-Hexyl-, *p*-Heptyl-, *p*-n-Amyl-, *p*-n-Butyl-, *p*-Neopentyl-, *p*-Phenyl-, *p*-Isoamyl-, *p*-(1.1.3.3-Tetramethylbutyl)-, *p*-Isopropyl-, *o*-Amyl-, *o*-Butyl-, *o*-(2-Heptyl)-, *o*-Cyclohexyl-, *o*-Phenylphenol, *p*-sek.- oder *p*-tert.-Butylkresol]. — Eine Lsg. von 75 g *p*-tert.-Butylphenol in 300 g Äthylencchlorid wird bei Rückflußtemp. mit einer Lsg. von 20,6 g SCl_2 in 20,6 g Äthylencchlorid in 1 Stde. versetzt u. noch eine weitere Stde. gekocht, nach Abkühlen mit W. neutral gewaschen, mit 42 g 40%ig. HCHO u. 40 g 10%ig. NaOH-Lsg. 1 Stde. bei 25° u. 3 Stdn. bei 70° kräftig gerührt, die wss. Schicht entfernt, das Lösungsm. bei 100° abgedampft. Hartes gelbes Harz; Erweichungs- u. Zersetzungspunkt 240—260°. Gibt man 10 Teile davon zu 100 GR-S, so erhält man einen Klebrigkeitwert von 6, wenn GR-S allein mit dem Klebrigkeitwert 0 u. Naturkautschuk mit 10 bezeichnet wird. Die Phenolaldehydrk. kann auch in saurer Lsg. erfolgen. Gibt man zu dem Butadienkautschuk noch Weichmacher wie Steinkohlenteeröl, „Pine tar“ u./oder Dipenten oder Zn-Abietat, so wird hierdurch die Klebrigkeit der unvulkanisierten Mischung noch weiter verbessert. (A. PP. 2 445 736 u. 2 445 737 vom 5/4. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 811.7237

T. K. Bobkow, Die Gewinnung von Kautschuk aus Kok-Saghyz. *Geschmidsdat*, M.-L. 1948. 13 Rbl. 25 Kop. [in russ. Sprache].

A. A. Prokofjew, Lokalisation, Bildung und Zustand des Kautschuks in den Pflanzen. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (304 S.) 20 Rbl. [in russ. Sprache].

XVI. Nahrung-, Genuß- und Futtermittel.

H. R. Bentley, R. G. Booth, E. N. Greer, J. G. Heathcote, J. B. Hutchinson und T. Moran, *Die Einwirkung von Stickstofftrichlorid auf Proteine: die Darstellung toxischer Verbindungen*. Das Auftreten eines Syndroms bei Hunden, die mit „Agene“ behandeltes Weizenmehl erhielten, ist keine Ernährungs-mangelercheinung, sondern die Wrkg. einer tox. Substanz, die durch Einw. von NCl_3 (dem Hauptbestandteil von „Agene“) auf Weizenproteine, Casein, Zein u. andere Proteine entsteht. Die Wrkg. von NCl_3 auf sich nach Ansicht der Vff. bes. an einem Zentrum E des Eiweißkörpers anhäufen, wobei folgende Aminosäuren in diesem E-Zentrum bes. wirksam sind: Methionin, Glutaminsäure, Tyrosin, Phenylalanin, Threonin, Leucin u. Isoleucin. NCl_3 scheint im Vgl. mit ClO_2 , Chlorkalk, KBr u. Ammoniumpersulfat mit Weizenmehl allein diese tox. Wrkg. zu haben. (*Nature* [London] 161. 126—27. 24/1. 1948. St. Albans, Cereals Res. Stat.) 160.7670

C. R. Havighorst, *Geschälte Frischkartoffeln*. Zur Gewinnung von mindestens fünf Tage lang haltbaren geschälten Frischkartoffeln werden diese nach dem üblichen Sortieren u. Waschen kurz unter Druck gedämpft, so daß bei anschließendem scharfen Besprühen mit heißem W. sich die Schalen von selbst ablösen. Dann werden durch Handarbeit die Augen u. sonstigen Fehlerstellen entfernt, die Kartoffeln im „Plasmokühler“ durch ein 1 Min. langes Wasserbad von 200° F (93° C) einer oberflächlichen

Plasmolyse u. Sterilisation unterzogen, durch Besprühen mit W. auf 60° F (16° C) abgekühlt, u. schließlich kurz in eine Sulfitslg. eingetaucht. Dann können sie, in Säcke aus wasserfestem Papier verpackt, mehrere Tage bis zum Verbrauch aufbewahrt werden. (Food Ind. 20. 93—95. 202—04. Juli 1948.) 121.7678

John V. Ziemba, *Schutzgasverpackung für Erdnüsse*. Die Frische von gerösteten u. gesalzenen Erdnüssen bei längerer Lagerung wird durch die gasdichte *Flex-Vac-Packung* besser erhalten. Das Packmaterial besteht aus einer Kombination von Papier, Al- u. Cellophanfolie. Die wie üblich gerösteten, mit heißem Öl u. Salz behandelten Nüsse werden mit oder ohne Schale in Flex-Vac-Beutel gefüllt, die man in einen geschlossenen Behälter bringt. In diesen wird nach Evakuierung N₂ eingelassen. Dann werden die Beutel im Innern des Vakuumraumes durch Erhitzen des Verschlusses auf 315° F (157° C) automat. zugeklebt. Die N₂-Konz. bleibt in den Beuteln mehrere Monate erhalten u. verhindert jede Spur von Ranzigwerden des von den Nüssen absorbierten Öls. (Food Ind. 20. 71—73. 220—21. Mai 1948.) 121.7688

William G. Wolfe, *Die Wärmebehandlung von Schokolade*. Zur Herst. einer harten, gleichmäßig dichten u. nicht körnigen Schokolade mit glänzender Oberfläche, die sich trotzdem nicht fettig anfühlt, dürfen zum Schmelzen der M. nur Tempp. zwischen 100 u. 110° F (38 u. 43° C) angewandt werden; bes. empfindlich gegen zu hohe Schmelztemp. ist Milchschokolade, die schon bei 120° F (49° C) unbrauchbar wird. Je nach der Temp. des Kühlwassers u. der Luft muß die anschließende Kühlung auf 20—60 Min. ausgedehnt worden, bei zu schneller Kühlung wird die Schokolade inhomogen. Es folgen nähere Angaben über Kühltemp. u. -dauer. (Food Ind. 20. 93. 226. April 1948. Chicago, Ill., Cook Chocolate Co.) 121.7726

R. J. Ramsey, *Herstellung von Sahneeis*. Die Gewinnung eines Prod. ohne „sandigen“ Beigeschmack muß in 2 Phasen erfolgen, die als Kühlung u. Härtung bezeichnet werden. Zunächst wird das Gemisch innerhalb einiger Min. unter starkem Rühren auf 22—27° F (−6 bis −3° C) abgekühlt, wobei viele Eiskristalle entstehen. Dann sind jedoch erst 50% des W. gefroren. In einem anderen Raum wird die Härtung durch eine mehrere Stdn. dauernde Abkühlung auf −6 bis −22° F (−21 bis −30° C) bei guter Luftzirkulation vorgenommen. Die vorstehenden Angaben beziehen sich auf ein Gemisch mit 10—22% Butterfett, 11% Milchpulver (ohne Fett), 15% Zucker, 0,5% Emulgatoren u. Stabilisatoren, Rest Wasser. Die Vor- u. Nachteile des kontinuierlichen u. diskontinuierlichen Arbeitens werden ausführlich erörtert. (Food Ind. 20. 118—19. 210—12. Juli 1948. Cleveland, O., Ramsey Labor.) 121.7728

N. A. Parry und **G. D. Dahle**, *Energieverbrauch bei der Herstellung von Sahneeis*. Je höher der Fettgeh. des Prod. ist, desto mehr Eis bzw. Kühlkapazität anderer Art wird bei seiner Herst. verbraucht. Mehrere Beispiele für die Herst. von Sahneeis mit Einzelheiten durchgerechnet. (Food Ind. 20. 98—101. Juli 1948. Pennsylvania State Coll.) 121.7728

Pahl, *Wissenschaft der Tabakfermentation*. Ausführungen über Sinn u. Zweck der Fermentation. (Süddtsch. Tabakztg. 58. 5. 1/7. 1948. Hannover.) 152.7734

Léonce Barbé, *Geruchswahrnehmungen beim Erhitzen von Tabak auf verschiedene Temperaturen und bei der Trockendestillation*. Tabakblätter mit 1,43% Nicotin u. 21% W. wurden in Mengen von je 30 g in einem Destillationskolben (500 ccm) mittels eines Metallbades (Legierung von DARCET, F. 95°) auf Tempp. zwischen 100 u. 400° erhitzt. Die Prodd. dieser trockenen Dest. wurden in Intervallen von 20° abgefangen u. untersucht (Erhitzungsdauer 1 Stde. bei jeweils frischer Beschickung des Kolbens). Bei jedem Vers. wurde die Menge an Destillat, deren Nicotingeh. (Best. mit Silicowolframsäure) u. die Menge an Wachs-, Öl- u. Paraffinstoffen bestimmt. Außerdem werden Angaben über den Geruch jeder Fraktion gemacht. Unterhalb 240° geht nur wss. Destillat über. Bei Tempp. über 160° wird mehr Nicotin festgestellt, als im unbehandelten Tabak vorhanden ist. (Ind. Parfumerie 3. 146—48. Mai 1948.) 407.7734

Carlisle G. Hartmann, Glendale, Mo., V. St. A., *Aromamischung*. Zur Aromatisierung von Limonaden, Back- u. Zuckerwaren ist das auch unter dem Handelsnamen „Santomerse B“ bekannte *Lauryl-m-Na-sulfobenzoat* (I) bes. geeignet, weil zur Herst. von Lsgg. davon wenig A. u. fast nur W. gebraucht wird. Es wird in 20—30%ig. Lsgg. zusammen mit anderen äther. Ölen angewandt. Erfindungsgemäße Mischungen enthalten z. B.: 30% I, 30% Pfefferminzöl, 20% Propylenglykol u. 20% W. oder 25% I, 30% Citrusöl, 10% Propylenglykol, 10% A. u. 10% Wasser. (A. P. 2 435 744 vom 6/11. 1944, ausg. 10/2. 1948.) 805.7705

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Harry S. Owens und William Dayton Maclay, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Pektinstoffen*. Zur Herst. von Pektinstoffen mit niedrigem Methoxylgehalt, unterwirft man wss. Dispersionen von Schalen der Citrusfrüchte oder von Apfelmark allein oder miteinander oder mit anderen Pektinstoffen gemischt einer partiellen Entmethoxylierung durch enzymat. Hydrolyse. Die wss. Aufschlämmung wird bei 0—60° vorteilhaft unter 45°, mit genügend NaOH versetzt, um den pH -Wert auf 6—10, vorteilhaft 8—10, einzustellen. Unter diesen Bedingungen entmethoxyliert die in den Citruschalen oder im Apfelmark vorhandene Pektinesterase das Pektin im Reaktionsgemisch. Alkali wird in den zur Aufrechterhaltung des geeigneten pH -Wertes erforderlichen Mengen weiter zugegeben, bis der gewünschte Grad der Entmethoxylierung erreicht ist. Die Dispersion wird dann schnell mit einer starken Säure bis zu einem pH -Wert von ca. 3 angesäuert u. erhitzt, um den Katalysator zu zerstören. Der Brei, der erhalten wird, kann abgedrückt oder filtriert u. gegebenenfalls zur Lagerung getrocknet werden. Die Extraktion wird durchgeführt, indem man 10—30 Min. mit ca. 0,5% Hexametaphosphat zum Sieden erhitzt, filtriert u. die Pektinsäure in üblicher Art abscheidet. Die Lsgg. der erhaltenen Prodd. besitzen sehr hohe Viscositäten. — 500 (g) feinst zerkleinerte frische Orangenschalen, in 1500 ccm W. von 25° verteilt, versetzt man mit 11 ccm 2nNaOH bis zu einem pH -Wert der Mischung von 8. Diesen pH -Wert hält man durch allmähliche Zugabe von 40 ccm 0,5nNaOH 4,8 Min. auf dieser Höhe, bringt dann schnell durch Zugabe von 18nH₂SO₄ auf einen pH -Wert von 3 u. erhitzt schnell zum Sieden. Hier kann der Brei filtriert, getrocknet u. gegebenenfalls gelagert werden. Die Extraktion wird durch Zugabe von 6 Na-Hexametaphosphat zu der mit Säure versetzten u. schnell erhitzten Dispersion (im Falle von gelagerter Ware zu erneut dispergiertem Brei) u. 15 Min. langes Siedendurchgeführt. Die Dispersion wird filtriert u. die Fl. in 1 Vol. 95%ig. A. eingetragen. Die Pektinsäure wird filtriert, getrocknet u. gemahlen. Ausbeute 9,5 g oder 10,5%, bezogen auf das Trockengewicht der Schalen. Methoxylgehalt 3,1%. — 1 kg frische Zitronenschalen zerreibt u. verteilt man in 3500 ccm H₂O von 25°, gibt 60 ccm 2n Alkali hinzu, um einen pH -Wert von 8 zu erreichen, u. versetzt im Verlauf von 6,5 Min. weiter mit 90 ccm 0,5nAlkali. Die Entmethoxylierungsk. wird durch Zugabe von soviel 18nH₂SO₄ unterbrochen, bis ein pH -Wert von 3 erreicht ist. Die Dispersion wird dann zum Sieden erhitzt, 6 g Na-Hexametaphosphat zugegeben u. erneut 15 Min. zum Sieden erhitzt. Der Brei wird filtriert u. die Fl. in 2 Vol. A. eingetragen. Die Pektinsäure wird in A. gehärtet, getrocknet u. vermahlen. Ausbeute 23 g oder 13,2% bezogen auf die Trockensubstanz des Ausgangsprodukts. Methoxylgehalt: 4,5%. — In weiteren Beispielen wird die entsprechende Behandlung von Pampelmuschenschalen, Apfelmark, getrocknetem Apfelmark u. frischen Orangenschalen u. Apfelpektin u. frischen Orangenschalen beschrieben. Die Wrkg. der Temp. (0—45°), des pH -Wertes (0—10) u. der Ausgangsprod. auf die Dauer der Entmethoxylierung, sowie die Wrkg. des Ausgangsprod., der Menge des Na-Hexametaphosphats u. der Temp. auf die Ausbeute an Pektinat, der Einfl. von pH , Zeit u. Temp. während der Entmethoxylierung auf die Viscosität des erhaltenen Prod. u. schließlich der Einfl. verschied. Extraktionsbedingungen auf die Viscosität wird in Tabellen dargestellt. (A. P. 2 444 266 vom 31/3. 1944. ausg. 29/6. 1948.) 813.7707

Richard B. Coffmann und Arthur L. Armentrout, Long Beach, Calif., V. St. A., *Vorbehandlung und Röstung von Kaffee*. Zur Beschleunigung des „Alterns“ von grünen Kaffeebohnen, das Monate erfordert, werden diese mehrere Tage lang bei 140—150° F (60—66° C) in ein Vakuumgefäß gebracht, das gleichzeitig ein Trockenmittel, wie CaCl₂, enthält; das Vakuum soll 25—28 in. Hg betragen. Unmittelbar danach werden die Bohnen in eine Rösttrommel gebracht, aus der die Luft durch CO₂ oder ein anderes inertes Gas verdrängt wird, so daß das Rösten in einer nichtoxydierenden Atmosphäre erfolgt. Dabei wird außerdem ein Überdruck von 200 lbs./sq. in. angewandt. Das Rösten soll bei 405—410° F (207—210° C) ausgeführt werden u. nicht länger als 22 Min. dauern. Die Art der Vorbehandlung u. des Röstens erhält alle im Kaffee vorhandenen Aromastoffe. (A. P. 2 444 217 vom 12/8. 1944, ausg. 29/6. 1948.) 805.7721

* N. V. Bakkerol Exploitatie Mij., *Pastenartige Fettemulsion*. Ein Präparat, das für Bäckereizwecke, für die Herst. von Sahneis u. als Ersatz für geschlagenes Eiweiß verwendet werden kann, wird aus einem Gemisch von teilweise veresterten mehrwertigen Alkoholen u. teilweise in Glyceride, bes. Monoglyceride umgewandelten höheren Fettsäuren mit einer JZ. unter 45 erhalten, indem man die Ester, eventuell unter Zusatz anderer Fette, schm., in W. emulgiert u. die Emulsion unter den F. der Ester abkühlt. Der so erhaltenen Paste werden noch W. u. ein Mittel zur Viscositätserhöhung zugesetzt, das Ganze wird mit Luft zu einer schaumartigen M. verarbeitet.

Man schmilzt z. B. 10 g eines Esters aus 1 Mol Sorbit u. 1 Mol Stearinsäure mit 50 mg Na-Salzen von vollständig hydrierten Fettsäuren aus Fischöl, gibt 17,5 g W. zu u. kühlt ab. Dann werden noch 142,5 g W. oder Magermilch u. 100 g Zucker zugesetzt u. das Ganze wird mit Luft zu Schaum geschlagen. (Holl. P. 60 410, ausg. 15/1. 1948.) 805.7729

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

A. Landolt, *Über das Bleichen mit Fluoreszenzbleichmitteln*. Es werden zwei neue Fluoreszenzbleichmittel beschrieben, von denen das eine (Uvitex RS) für Cellulosefasern, das andere (Uvitex WS) für Wolle, Naturseide u. Acetatside geeignet ist. Die Abhängigkeit der Aufhellung von Geweben aus Baumwolle sowie Wolle von der Konz. der Bleichmittel, der Temp., dem pH-Wert u. von Salzzusätzen wird graph. gezeigt. Unter Aufhellung versteht Vf. das durch Fluoreszenz auftretende reflektierte Licht des sichtbaren Spektralgebietes. Die Fluoreszenzbleichmittel sind meist farblose Substanzen, die in Lsg. eine bläuliche oder violette Fluoreszenz aufweisen. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Bleichoperationen bei der Textilveredlung abkürzen, ohne daß die mechan. Eig. der Fasern verschlechtert werden. (6 Abb.) (Textil-Rdsch. [Schweiz] 3. 376—82. Nov. 1948. Basel, Ciba A. G.) 285.7954

R. Haller, *Die Wirkung von Schwefelsäure auf Gespinnstfasern*. Die Veränderungen von Baumwollgeweben u. Einzelfasern, Viscose, LIELENFELD-Seide, Kupferseide, Ramie, Wolle u. Seide bei Einw. von Schwefelsäure (40, 48, 52 u. 56° Bé) bei Zimmertemp. u. 97—98° werden mkr. untersucht. Vegetabil. Fasern u. Seide erleiden Faserbrüche. Schwefelsäure von 50,3° Bé erwies sich als Quellungsmittel für Cellulosefasern von ähnlicher Wrkg. wie Kupferoxydammoniaklsg. (perlschnurartige Quellungen der Zellwand). (Textil-Rdsch. [Schweiz] 2. 39—44. Febr. 1947.) 285.7966

P. N. Jeshow, *Wirtschaftliches Schlichten von Leinengarnen mit einer Emulsion*. Leinengarne brauchen nicht wie Garne anderer Herkunft geschlichtet zu werden, da sie dadurch nur an Elastizität einbüßen. Ein oberflächlicher Überzug der Leinengarne wird mittels einer Emulsion aus 0,1 kg Paraffin, 0,05 kg Stearin, 7,2 g/Liter kaust. Lauge (40° Bé) u. 0,81 Liter 60° heißem W. erhalten. Die Verwendung der Emulsion führt zu einer Ersparnis von 82,2%. Bei dieser Arbeitsmeth. ist es beim nassen Spinnen des Flachses nicht mehr erforderlich, stark vorzuleimen; beispielsweise genügt ein Vorleimen mit nur 0,23 kg Stärke, gegenüber früher 7,9 kg. Von der erwähnten Emulsion werden auf das Gewicht der Garne etwa 4% benötigt. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 4. 29—30. April 1948. Ministerium der Textil-Ind. der RSFSR, Zentrales wiss. Forschungslabor. für die Leinen- u. Hanf-Ind.) 385.7974

O. A. Ssamssonowa, *Bleichversuche an Leinengeweben*. Vf. schlägt vor, zur Ermittlung der Bleichschäden an Leinengeweben an Stelle der bisher gebräuchlichen Best. der Reißfestigkeit die Löslichkeitszahl der geschädigten Cellulose in Alkali oder die spezif. Viscosität der alkal. Celluloselsg. (HECKER, NODER) zu verwenden. Verwendet wurden vorgekochte u. ungekochte sauer u. alkal. gebleichte Leinengewebe. Nach dem Bleichen u. Trocknen wurde das Material bis zu 40mal in 30 Min. bei 95—98° in einem Bad bestehend aus 5 g/Liter Oleinseife (60% ig.) u. 3 g/Liter calc. Soda gewaschen. Die spezif. Viscosität schwankte zwischen 0,351 u. 0,509, die Löslichkeitszahl nach NODER zwischen 5,15 u. 7,97 u. der Festigkeitsverlust zwischen 25,9 u. 23,9% in der Kette u. 42,5 u. 42,1% im Schuß. Der Weißgeh. (photometr. Best.) schwankte zwischen 75,4 u. 80,0% (Flottenverhältnis 1: 15, Bleichlauge 3,5 g/Liter akt. Cl). Als Antichlor verwendete Vf. 2 g/Liter Bisulfit, neben calcinierter Soda bzw. Seife. Die Bleichtemp. betrug 25°. Die alkal. Flotte wurde bei 23° mit 3,5 g/Liter H₂SO₄ angesäuert. Der beste Weißgeh. wurde aus alkal. u. dann angesäuerten Bleichbädern erzielt. Eine doppelte Bleiche führt zu einer starken Schädigung der Cellulose. In der ersten Bleichstufe (Dauer 120 Min.) sank der Cl-Geh. von 3,41% auf 2,73%, in der zweiten (gleiche Dauer) von 2,52% auf 2,25%. Die beiden Bäder waren bereits nach 15 Min. sauer. Die Kupferzahl stieg während der sauren Bleiche von 0,322 (alkal. Bleiche) auf 2,952, die spezif. Viscosität von 0,326 auf 1,864 u. die Löslichkeitszahl nach NODER von 6,75 auf 32,75. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 6. 28—30. Juni 1948.) 385.7974

Helmut Zahn, *Über die Einwirkung von Phenolkörpern auf Faserkeratine*. Faserkeratine nehmen aus wss. Phenollsgg. bei Zimmertemp. viel mehr Phenol auf, als ihrer Bindung als Säure an die bas. Aminogruppen entspricht. Wegen der dabei auftretenden Abnahme des Elastizitätsmoduls u. Erhöhung der Bruchdehnung ist eine Wechselwrkg. des Phenols mit Querbindungen der Peptidketten wahrscheinlich. Die Affinität des Phenols zu den Peptid- u. Oxygruppen ist größer als diejenige dieser Gruppen unter-

einander u. zu Wasser. Deshalb können Bindungen zwischen den genannten Gruppen (z. B. Wasserstoffbrücken) gespalten u. Sorptionswasser verdrängt werden. Erst bei Temp. von 70—90° ist die Spaltung soweit fortgeschritten, daß eine Verkürzung der Faser auftritt. Es werden die verschied. Abhängigkeiten dieser Superkontraktion von Temp., Konz., Dauer, p_H-Wert u. Konst. der Phenolkörper beschrieben. Die superkontrahierten Keratine zeigen eine geringere Umsetzung am Cystin u. eine starke Erhöhung der Pankreatinverdaulichkeit. Es läßt sich an ihnen die Rolle der H-Brücken für den Aufbau der Keratinfasern getrennt von den anderen Querbindungen studieren. (Z. Naturforsch. 2b. 286—91. Juli/Aug. 1947. Badenweiler, Inst. für Textilchem.) 102.7992

Hermann Wenderoth, *Bemerkung zum Aufsatz „Waschfestere Wolle“ von Dr. Werner Kirst.* (Vgl. KIRST, C. 1948. I. 863. II. 1140.) Prioritätshinweis hinsichtlich der Verwendung von 1.6-Hexandiolbischlormethyläther zur Behandlung von Wolle. (Melliand Textilber. 29. 350. Okt. 1948.) 104.7992

Werner Kirst, *Stellungnahme zur Bemerkung des Dr. Wenderoth zum Aufsatz „Waschfestere Stoffe“.* (Vgl. vorst. Ref.) (Melliand Textilber. 29. 350. Okt. 1948.) 104.7992

S. C. Pillai und V. Subrahmanyan, *Die Behandlung alkalischen Wassers für die Seidenhaspeli.* Studie über das in der Nähe der verschiedensten Seidenhaspeli Indiens vorkommende Wasser. Es werden Hinweise gegeben, um das W. für die Kokonbearbeitung zu verbessern. Im wesentlichen beruhen die Vorschläge auf einer Neutralisation des alkal. Wassers. (Current Sci. 16. 283—84. Sept. 1947. Bangalore, Dep. of Biochem., Indian Inst. of Sci.) 104.8000

Ss. Je. Fomitschew, *Für eine bessere Verarbeitung der Seidenabfälle.* Als Aufgabe der Verarbeitung von Seidenabfällen wird die Beseitigung der Ungleichmäßigkeiten u. a. der Festigkeit, ZerreiBlänge, Spinnreinheit usw. erläutert. Auch in der Entbastung u. Entfettung sind noch einheitliche wirksame Verff. auszuarbeiten. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 4. 38—39. April 1947. Fabrik „Proletarski Trud“.) 185.8000

—, *Holz und Wasser. Ein Beitrag über das hygroskopische Gleichgewicht zwischen Holz und Wasser.* Beitrag allg. Inhaltes über das hygroskop. Gleichgewicht zwischen Holz u. Wasser. Die Sorptionsverhältnisse werden besprochen. (Holztechnik 28. 204. Okt. 1948.) 104.8010

Erik Björkman, *Über die Entwicklung der Fäulnis bei Befall von Bauholz durch Schwamm (blue stain).* Kurzer Überblick über die wichtigsten innerhalb des Hauses vorkommenden Schwammarten. Es wird dann über Verss. berichtet, die sich mit der Ermittlung der Voraussetzungen für die Entstehung u. die Weiterentw. des Schwammes (blue stain) beschäftigen. Die Ergebnisse werden diskutiert. — 5 Abbildungen. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festschr. tillägnad Erik Hägglund. 49—52. 1947.) 104.8010

—, *Holzschutz mittels Arsen. Das Bolidenverfahren in Schweden.* Nach dem Bolidenverf. wird das entrindete Holz bei 120° F (49° C) in einer wss. Lsg. von Natriumchromat, Na-Arsenat u. Arsensäure in Ggw. von ZnSO₄ behandelt, wobei unlösl. Zn- u. Cr-Arsenat gebildet werden, welche sich im Holz intercellular niederschlagen. Die Arbeitsweise der Holzimprägnierung wird beschrieben. Hingewiesen wird auf die gebräuchlichen Untersuchungsmethoden der Holzimprägnierung in Schweden u. in den USA. (Chem. Trade J. chem. Engr. 123. 263. 3/9. 1948.) 104.8010

Bruno Schulze und Günther Becker, *Untersuchungen über die pilzwidrige und insektenlösende Wirkung von Fraktionen und Einzelstoffen des Steinkohlenteeröls.* Die erbeit beschäftigt sich mit der Wirksamkeit des Steinkohlenteeröls bzw. dessen Einzelbestandteilen gegen Pilze u. tier. Holzschädlinge. Gegenstand ist die Giftwrkg. auf Anobienlarven (*Anobium punctatum*), auf Hausbocklarven (*Hylotrupes bajulus* L.) u. die vorbeugende Wrkg. gegenüber Termiten (*Calotermes flavicollis*). Behandelt werden die Frage der Verdunstung der Stoffe u. der Einfl. des Lösungsmittels. Es hat sich gezeigt, daß die einzelnen Fraktionsstufen u. vor allem die Einzelverb. einen sehr unterschiedlichen Wert besitzen. Gefunden wurde ferner, daß ihre Wirksamkeit gegenüber den verwendeten Pilz- u. Insektenarten große Unterschiede aufweist. Bes. wirksam waren gegen holzerstörende Pilze (*Lentinus* u. *Poria*): β -Naphthol, Acridin, α -Naphthol, Thionaphthen, Trikresol, Isochinolin, 1- u. 2-Methylnaphthalin, Benzonitril, Diphenylenoxyd, 1,6-Dimethylnaphthalin u. Methylchinoline. Wirksam gegenüber Hausbocklarven waren: Thionaphthen, Chinolin, Diphenylenoxyd, β -Naphthol u. 2-Methylnaphthalin. Gegen Termiten bewährten sich β - u. α -Naphthol sowie Anthracen

beschränktem Umfange. Die Ergebnisse der Verss. sind in zahlreichen Tabellen u. in mehreren Schaubildern zusammengefaßt u. ihre Bedeutung wird eingehend diskutiert. (Holzforschung 2. 97—127. 1948.) 104.8010

W. Brecht und R. Süttinger, *Zur Klassifizierung der Holzschliffe*. (Vgl. C. 1945. II. 318; 1948. II. 1465.) Beitrag zur Frago der Klassifizierung der Holzschliffe. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 31—32. Febr. 1948.) 104.8018

Hans Kotte, *Das Wesen des Aufschlusses von Papierstoff*. Ref. eines Vortrages von CAMPBELL (TAPPI). Besprochen wird vor allem der Einfl. der Mahlung auf die Papierbdg. sowie auf die Eigg. des Papiers. Theoret. Betrachtungen hierüber werden angestellt. (Dtsch. Papier-Ztg. 2. 33—35. Jan. 1948.) 104.8018

E. G. Drautz, *Kontinuierlich arbeitende Altpapieraufbereitung*. Vf. weist auf die große Bedeutung der Trockenvorsortierung u. der Naßsortierung bei der Verarbeitung von Altpapier auf qualitativ gutes Papier u. Pappen hin. Die einzelnen Arbeitsvorgänge u. die hierzu erforderlichen maschinellen Einrichtungen werden beschrieben. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 239—41. Okt. 1948.) 104.8018

Albert van der Werth, *Die Regenerierung von bedrucktem und anderem Altpapier*. Überblick über die deutsche Patentliteratur hinsichtlich der Aufarbeitung von bedrucktem Altpapier durch mechan., alkal., nicht alkal. emulgierende Mittel, durch Alkalilauge aus der Papierindustrie, durch Lösungsmittel oder durch Lösungsmittel zusammen mit emulgierenden, bes. verseifenden Stoffen. Ferner werden Patente angeführt, die sich mit der Aufarbeitung von Altpapier durch Überdecken der Farbe beschäftigen. (Papier 2. 237—41. 3/9. 327—35. 9/11. 1948.) 104.8018

Wilhelm Abele, *Holzersparnis — Holzschliffbleiche*. (Vgl. GRÜNEWALD, C. 1948 II. 1023.) Vf. beschäftigt sich mit dem Problem der Holzersparung, bes. mit dem des Ersatzes des Zellstoffs durch Holzschliff bei der Papierherst.; auch auf den Einsatz von Einjahrespflanzen wird hingewiesen. Nach Ansicht des Vf. werden Papierfabriken mit einer modernen Holzschleiferei u. einer modernen Einrichtung zur Bleiche von Holzschliff den wirtschaftlichen Schwierigkeiten am besten begegnen können. (Papier 2. 321—23. 9/11. 1948.) 104.8020

Donna Price, *Studien über die Harzleimung*. III. Mitt. *Vergleich verschiedener Harzleimpräparate*. (II. vgl. C. 1948. II. 672.) Es konnte gezeigt werden, daß sich das Al-Diresinat (I) aus dem üblichen Harzpräp. für die Papierleimung bzw. aus dem geleimten Papier selbst isolieren läßt. Die Unters. haben ergeben, daß der Leimungseffekt bei einem freien Harzgeh. im Bereich von 0—75% ungefähr der gleiche ist. Das Verhältnis des freien Harzes zum I kann hinsichtlich des Leimungseffektes in weiten Grenzen variieren. Oxydation der Leimsubstanz führt zu einem Verlust an C u. H. u. zu einem Unlöslichwerden von I. Es wurden daher Präp. hergestellt, die nicht oxydieren. Der gewöhnliche Harzleim in Ca(HCO₃)₂-haltigem W. (p_H > 6) enthielt Ca-Resinat. In einem Ca(HCO₃)₂-haltigen W. vom p_H 6 konnte im gewaschenen Nd. freie Harzsäure nachgewiesen werden. Befriedigende Analysen der Alaunpräp., die weder aus Ca(HCO₃)₂ noch aus Na(HCO₃)-haltigem W. hergestellt worden waren, konnten infolge des zu hohen Al-Geh. nicht durchgeführt werden. (Paper Trade J. 126. Nr. 15. 61—66. 8/4. 1948.) 104.8020

Donna Price, *Studien über Harzleimung*. IV. Mitt. *Einwirkung der Hitze auf die Leimung*. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfl. der Hitze auf die Leimungswrk. untersucht. Vf. nimmt auf Grund ihrer Verss. an, daß besondere Faktoren, wie Koagulierungs- u. Hydratisierungsgrad der Leimemulsionen für die Verminderung des Leimungseffektes verantwortlich sind. (Paper Trade J. 127. Nr. 8. 43—45. 19/8. 1948.) 104.8020

Clarence J. West, *Amerikanische Patente über die Papierherstellung*. II. Quartal 1948. (Vgl. C. 1948. II. 1140.) Patentzusammenstellung. (Paper Trade J. 127. Nr. 6. 55—57. 5/8. 1948.) 104.8030

P. Eckert und E. Herr, *Der Einbau von Brückenbindungen in Cellulosefasern mittels Diisocyanaten*. Vff. beschreiben die Herst. von Octa- u. Tetramethylendiisocyanaten sowie deren Einw. auf bes. vorbehandelte Cellulosefasern unter verschied. Konz. u. Tempp. zwecks Vernetzung der Celluloseketten (bifunktionelle Urethanbdg.) im Fasergefüge, was zu einer wesentlichen Veränderung der Eigg. des behandelten Fasermaterials führt. So werden durch dieses Verf. die *Trocken-* u. *Naßfestigkeit* sowie die *relative Naßfestigkeit* (im Maximum auf 92%) erhöht, die *Dehnung* u. das *Quellvermögen* (auf 16%) vermindert, die *Alkalilöslichkeit* völlig aufgehoben. Während die Einw. von *Phenylisocyanat* auf Cellulosefaser ein acetonlös. *Cellulose-triphenylurethan* (F. > 250°) ergab, erreichte der N-Geh. der mit Octa- bzw. Tetramethylendiisocyanat veresterten

Fasern maximal den eines Halb- bzw. Monoesters pro Glucoseresest. Die „Isocyan“faser kann nicht mehr gefärbt, xanthogeniert oder acetyliert werden. Dagegen läßt ein sek. Celluloseacetat die weitere Veresterung mit den Diisocyanaten zu. — Die Diisocyanate wurden aus den Säureestern über die Hydrazide, Azide u. deren Umlagerung nach CURTIUS dargestellt. — *Sebacinsäurediäthylester*, aus der Säure durch Kochen in absol. A. + 1,5% HCl, Kp. 306—308°. — *Sebacinsäuredihydrazid*, C₁₀H₂₂O₂N₄, aus vorst. Ester mit Hydrazinhydrat, Krystalle aus W., F. 186°. — *Sebacinsäurediazid*, C₁₀H₁₆O₂N₆, aus dem Hydrochlorid vorst. Verb. mit NaNO₂ bei -5°, unbeständige Krystalle aus Aceton, F. 33°, Verpuffung bei 63°. — *Octamethylendiäthylurethan*, C₁₄H₂₈O₄N₂, aus dem Diazid mit absol. A., Krystalle aus Bzl.-Ligroin, F. 80°. — *Octamethylendiisocyanat*, C₁₆H₁₆O₂N₂ [OC = N(CH₂)₆N = CO], aus dem Diazid durch vorsichtiges Erwärmen (60°) in Bzl., stechend riechendes Öl, Kp.₁₅ 156°. — *Adipinsäuredihydrazid*, C₆H₁₄O₂N₄, Krystalle aus W., F. 171°. — *Adipinsäurediazid*, explosives Öl, aus dem Hydrazid neben Tetramethylenharnstoff. — *Tetramethylendiisocyanat*, C₆H₈O₂N₂, stechend riechendes Öl, Kp.₁₄ 110—112°. (Kunstseide u. Zellwolle 25. 204. Mai/Juni 1947.) 301.8048

G. Jayme und N. Nikoliew, *Über die Reaktionsfähigkeit von Hemicellulosen in Zellstoffen bei der Xanthogenierung*. Vf. gelangen auf Grund früherer Unterrs. zu der Auffassung, daß die chem. Reaktionsfähigkeit der Cellulose bei der Xanthogenierung mehr von den morpholog. Voraussetzungen als den chem. Bedingungen abhängig ist. Verss. haben gezeigt, daß die im allg. geringe Reaktionsfähigkeit hemicellulosereicher Zellstoffe auf deren geringen Aufschlußgrad oder auf eine geringe oxydativ-alkal. Einw. bei der Bleiche oder auf beides zurückzuführen ist, da die Stoffe noch größere Mengen von Mannan u. Pentosan enthalten. Sie können daher nicht als Ursache sondern als Begleiterscheinung eines bestimmten Erhaltungsgrades der ursprünglichen Feinstruktur der Holzfasern angesehen werden. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 15—18. Jan. 1948. Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechem.) 104.8048

Otto Heimeran, *Zellwollen für Wäschestoffe — Ihre Eignung für Verarbeitung und Gebrauch unter besonderer Berücksichtigung des Einlaufens der Gewebe beim Waschen*. (Vgl. C. 1947. 952. 1431.) Verwendet werden Zellwollen verschied. Herkunft u. verschied. Herstellung. Behandelt werden die Ergebnisse der Faserprüfungen, der prakt. Spinnerss., der Garnbeurteilung, des prakt. Webverss. u. des Trage- u. Waschversuches. Gedeutet wird das übermäßig starke Einlaufen gewisser Windmullgewebe. Besprochen wird ferner der Einfl. von Feinheit u. Schnittlänge auf das Einlaufen von Geweben in der Wäsche bei Fasern gleicher Provenienz. — 8 Abb. (Melliand Textilber. 29. 340 bis 342. Okt. 378—81. Nov. 1948.) 104.8048

Günther Satlow, *Verfahren zur Ermittlung der Zugsprödigkeit an Fasern und Garnen*. Behandelt werden die theoret. Grundlagen sowie die prakt. Auswertung des n. Festigkeitsverss. an Fasern u. Garnen bzgl. ihrer Sprödigkeit in Zugrichtung unter Zugrundelegung des P/δ-Diagramms. Unter Zuhilfenahme der Festigkeitsprüfung wird versucht, den inneren Formzustand des Prüfstückes, seine Sprödigkeit, zahlenmäßig zu erfassen. Eingehend berichtet wird über die Zusammenhänge zwischen Sprödigkeit, Zähigkeit u. P/δ-Diagramm. Die Untersuchungsergebnisse an verschied. Faserstoffen werden diskutiert. (Melliand Textilber. 29. 330—33. Okt. 361—63. Nov. 1948.) 104.8080

W. Schramek, *Über die Dauerbiegeprüfung mit dem Schopper-Dauerbiegeprüfer DP15*. Einleitend wird auf die Bedeutung von Dauerprüfungen bei der Beurteilung des Gebrauchswertes von Textilien hingewiesen u. auf deren mathemat. Grundlagen näher eingegangen. Um eine bessere Auswertung der Prüfungsergebnisse mit dem SCHOPPER-Dauerbiegeprüfer DP 15 zu ermöglichen, stellt Vf. die Berechnung unter Einbeziehung der Reißfestigkeit des Prüfstückes in die Gleichung der Biegekurve auf eine neue mathemat. Grundlage. Ferner wird der bisher nicht definierten Konstanten K der SCHOPPER-STOLLSchen Gleichung eine prakt. Größe gegeben. (Melliand Textilber. 29. 325—30. Okt. 1948.) 104.8080

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Walter F. Smith und Henry G. White, *Organische diisocyanatmodifizierte Polyester und Polyvinylalkoholacetale enthaltende polymere Stoffe*. Die neuen, vielfach verwendeten Verbb. enthalten ein Gemisch aus einem organ. diisocyanatmodifizierten Polyester oder Polyesteramid u. einem Polyvinylalkoholacetal. Die Mengenverhältnisse der Bestandteile können weit voneinander abweichen, doch werden gewöhnlich Mengen von 15—200 Teilen organ. diisocyanatmodifiziertem Polyester oder Polyesteramid verwendet. Den Verbb. können Härtemassen u. Härtebeschleuniger einverleibt werden; diese umfassen Füllstoffe, Kunstharze oder Natur- oder Kunstkautschuke, Mittel, die das Kleben verhindern, wie

Stearinsäure oder Paraffin, Plastifizierungsmassen u. die Oxydation verhindernde Mittel. Für die Herst. der Verbb. nach der Erfindung geeignete polyester- u. polyamidbildende Reaktionsteilnehmer sind Glykole, aliphat. oder aromat. Aminoalkohole, zweibas. Carbonsäuren oder deren esterbildende Derivv., prim. oder sek. Diamine u. Monoxyminocarbonensäuren oder deren esterbildende Derivate. Die Polyester oder Polyesteramide stellt man durch Erhitzen der Reaktionsteilnehmer bei Polymerisierungstemp. — gewöhnlich in Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff — her. Man behandelt beispielsweise ein Gemisch aus 60 (Teilen) organ. diisocyanatmodifiziertem Polyesteramid, 40 „Formvar“ (Acetal des Polyvinylalkohols), 5 TiO₂, 1—2 Pigmentfarbstoff, 3 Hexaoxymethylmelaminhexamethyläther u. 0,45 2,4-Dichlor-1-oxynaphthalin mit 100 Äthylendichlorid, einem Lösungsm. für die genannten Bestandteile. Man erhält eine zähe Fl., die als Lack oder Überzugsmasse für Gewebe verwendbar ist. (E. P. 585 083, ausg. 29/1. 1947.) 812.7967

* American Cyanamid Co., übert. von: John D. Pollard, *Vorbehandeln von überzogenen Textilstoffen*. Cellulose- und Textilstoffe, die mit geringen Mengen Melamin-Formaldehyd-Kunstharz vorbehandelt wurden, verbinden sich fester mit anschließend aufgetragenen plast. Überzügen. Man bereitet eine 12%ig. Methylolmelamin-Lsg. u. säuert sie mit 1,2 Mol konz. HCl für jedes Mol Melamin an. Man muß diese Lsg. mehrere Stdn. lang altern lassen, damit eine teilweise Polymerisation eintreten oder abwechselnd ein teilweise polymerisiertes Kunstharz gebildet u. mit HCl in eine wss. koll. Lsg. gebracht werden kann. Man verd. die Lsg. bis zu einem Geh. von 3% festen Harzbestandteilen u. klotzt diese Lsg. auf den Textilstoff, der alsdann zur Entfernung der freien Säure gründlich gewaschen u. getrocknet werden muß, worauf die Härtung bei Raumtemp. von selbst vollendet wird. Unter diesen Bedingungen bleiben auf dem Textilgut etwa 0,2% Harz zurück, eine Menge, die genügt, um die Höchstzunahme der Bindekraft anzuzeigen. Zur Vermeidung der Verwendung großer Mengen freier Säure kann ein mehrwertiger Alkohol in Verb. mit der wss. Säurelsg. verwendet werden. Indessen müssen mindestens 20% W. anwesend sein, wenn das Härten in weniger als 24 Stdn. erfolgen soll. — Es wird ferner die Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Kunstharzen für das Vorbehandeln von Nichtcelluloseerzeugnissen beschrieben. (A. P. 2 423 428 u. 2 423 429, ausg. 1/7. 1947.) 812.7967

* Celanese House, übert. von: Henry Dreyfus und Claude G. Bonard, *Verbesserungen an Textilstoffen mit insektiziden Eigenschaften*. Textilfasern aus Celluloseestern oder -äthern u. hiervon abgeleitete Textilstoffe schützt man gegen Insektenfraß, indem man der Faser ein organ. insektizides Berührungsmittel einverleibt. Derartige insekticide Mittel sind 1,1-Bis-(4'-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan oder Hexachloreyclohexan oder dessen Isomere, die durch Chlorieren von Bzl. u. mit PAc. ausgezogenen Bestandteilen natürlicher insektizider Mittel, wie „Rotenon“ (aus Derriswurzel) u. wirksame Pyrethrumblütenauszüge, erhältlich sind. Diese insektiziden Mittel können allein oder in Verb. mit Dimethylphthalat angewandt werden. Sie werden vorzugsweise von Celluloseestern oder -äthern absorbiert u. nach dem Waschen festgehalten. Sie können der Spinnlsg. zugesetzt werden (Trockenspinnen), man kann die Faser auch in wss. Dispersionen der insektiziden Mittel, die ein geeignetes Dispergiermittel enthalten, tauchen, oder man behandelt die Textilstoffe mit Lsgg. der insektiziden Verbb. in organ. Lösungsmitteln, bes. in faserquellenden Lösungsmitteln. Die gebräuchliche Anwendungskonz. der genannten insektiziden Mittel beträgt 0,5—5,0% u. bei gleichzeitiger Mitverwendung von Dimethylphthalat 5,0—10,0%. (E. P. 586 505, ausg. 20/3. 1947.) 812.7967

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: John F. Kagy und David D. Prendergast, Long Beach, Calif., V. St. A., *Beschleunigung der Reifung von Baumwolle*. Wenn die Hauptmenge der Samenkapseln voll entwickelt, aber noch nicht geöffnet ist, werden die Blätter mit *Pentachlorphenol* (I) bestäubt oder besprüht. Sie welken dann, fallen innerhalb von 2 Wochen ab, u. alle Samenkapseln öffnen sich zu gleicher Zeit, so daß die Gesamternte nur eine einzige Pflückung erfordert, die außerdem durch das Fehlen der Blätter erleichtert wird. Das I wird als Staub mit 10—30% wirksamer Substanz in einem inerten Pulver oder als Lsg. von 5—30 lbs. in 100 gal. W. mit Netz- u. Dispergiermittelzusatz angewandt. Bei Bestäubung rechnet man 30—60 lbs. auf 1 acre, bei Besprühen 20—40 gal. auf 1 acre. Beispiele für erfindungsgemäße Mischungen sind: 20(%) I, 80 Bimssteinmehl oder S; ferner: 15 I, 25 S, 60 Bimssteinmehl. Anwendbar sind auch Salze von I, z. B. Na-I, K-I, Ca-I, NH₄-I, *Dicyclohexylamin-I* oder Gemische davon. (A. P. 2 416 259 vom 12/6. 1944, ausg. 18/2. 1947.) 805.7971

Ellen Gay Benson und Richard Ernest Benson, Eden, N. Y., V. St. A., *Baumwollgewebe* mit Indikatorfarbendruck. Verwendet werden Farbstoffe der Curcumingruppe

(2-CH₃OC₆H₅-1-OH-4-CH:CHCO)₂CH₂ u. Brillantgelb der Formel (4-HOC₆H₄N:NC₆H₅SO₃NaCH₂)₂, die ihre Farbe im Kontakt mit Seifenlsgg. bei pH 9—11 ändern u. beim Auswaschen mit W. vom pH 6—8,5 wiederherstellen. U. a. geeignet zur Herst. von Waschlappen für Kleinkinder. (A. P. 2 445 994 vom 6/9. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 823.7971

* Carbide & Carbon Chemicals Corp., übert. von: Aubrey E. Broderick, *Kohlenhydratätherderivate*. Einen wasserlösl. Kohlenhydratäther kann man durch Behandeln seiner wss. Lsg. mit einem wasserlösl. Aldehyd vom Muster R·CO·CHO in eine wasserunlösl. Form überführen. Die so erhaltenen Prodd. eignen sich zum Öl- u. Fettdichtmachen von Papier, Geweben aus Cellulose oder Cellulosederivv. u. dgl. sowie zum Imprägnieren von Papierhandtüchern oder Gewebepapieren zur Verleihung von Naßfestigkeit u. zur Verhinderung der Faserbildung. Ausführungsbeispiele beziehen sich auf die Umsetzung von Methylcellulose oder Oxäthylcellulose mit Glyoxal oder Brenztraubenaldehyd. Man kann der Lsg. einen mehrwertigen Alkohol, z. B. Glycerin oder Äthylen-, Diäthylen- oder Propylenglykole usw., zusetzen. Papierhandtücher behandelt man beispielsweise mit einer Imprägnierlsg. aus 4,85 (Teilen) Oxäthylcellulose, 4,85 Glycerin, 1,94 Glyoxal u. 988,5 Wasser. (E. P. 592 210, ausg. 11/9. 1947.) 812.8031

* United States Gypsum Co., übert. von: Grant S. Willey, *Papiermaterial für Dekorationszwecke*. Zwischen 2 Bahnen aus Papier, Halbkarton, Glassine oder ähnlichen Celluloseprodd. wird eine Schicht pulverisierter Glimmer, pulverisiertes CaSO₄, Textilstoff u. ähnliches lockere Material eingelagert u. die Kombination zwischen erhitzten Walzen hindurchgeführt, wobei auf der einen Seite ein Muster eingepreßt wird. (A. P. 2 431 720, ausg. 2/12. 1947.) 805.8031

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Robin H. K. Thomson, *Verbessern der Dehnbarkeit und Festigkeit von gehärteten Kunstfasern, -filmen und dergleichen dünnen Stoffen auf Eiweißgrundlage*. Dehnbarkeit u. Festigkeit von gehärteten Kunstfasern, -filmen u. dgl. dünnen Stoffen auf Eiweißgrundlage werden verbessert, wenn man diese Stoffe austrocknet, sie bei 85—120° während einer sie nicht schädigenden Zeitspanne, beispielsweise 3—4 Stdn. lang bei 120° oder 4—8 Stdn. lang bei 100°, behandelt u. sie darauf bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. zwischen etwa 9,5 u. 13,0% wieder befeuchtet, indem man sie — vorzugsweise bei gewöhnlicher Temp. — einer feuchten Atmosphäre aussetzt. (A. P. 2 421 302, ausg. 27/5. 1947.) 812.8049

W. Bavendamm, Die pilzwidrige Wirkung der im Holzschutz benutzten Chemikalien. Hamburg-Blankenese: Verlagsvertrieb für Forst- und Holzwirtschaft. 1948. (14 S.) 4°. = Mitteilungen des Reichsinstituts für Forst- und Holzwirtschaft. Gruppe: Forst- und Holzschutz, Nr. 7. DM 1,80.

Günther Becker und Bruno Schulze, Zur Prüfung der vorbeugenden Wirkung von Holzschutzmitteln gegen Insekten. Hamburg-Blankenese: Verlagsbetrieb für Forst- und Holzwirtschaft. 1948. (12 S. m. Abb.) 4°. = Mitteilungen des Reichsinstituts für Forst- und Holzwirtschaft. Gruppe: Forst- und Holzschutz. Nr. 6. DM 2,40.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

J. Iven Graham and F. Lawrence, *Nitrose Gase in Schießschwaden*. Erörterung der Zus., Umwandlung u. physiol. Wrkgg. der beim Sprengen im Untertagebetrieb entstehenden Schwaden. Diese bestehen im wesentlichen aus NO u. NO₂, wobei der NO-Geh. in der Regel überwiegt. Die Umwandlung des NO in NO₂ geht bei den im Betriebe vorhandenen Bedingungen nur langsam vor sich. Es wird angenommen, daß Kohlen- u. Gesteinstaub nicht nur eine katalyt. Wrkg. bei der Oxydation des NO zu NO₂ ausüben, sondern auch beide Gase, bes. NO₂, durch Absorption u. Förderung der Nitratbildg. allmählich aus den Grubenwettern entfernen. Ein Bicarbonatüberzug der Streckenstöße hat wegen des unmittelbar nach dem Sprengen vorhandenen hohen Oxydulanteils keinen verminderten Einfl. auf den Stickstoffgasgehalt. Die gesundheitsschädlichen Wrkgg. sind vor allem auf die Einwirkungsdauer der im Betrieb verhältnismäßig geringen Gaskonz. zurückzuführen. Das Verf., die N-haltigen Gase mittels einer Zerstäubervorr. niederzuschlagen, ist weitgehend abhängig von dem Grade der Umwandlung des NO in NO₂. — Diskussion. (Iron Coal Trades Rev. 156. 1231—33. 11/6. 157. 13—14. 2/7. 1948.) 394.8126

J. G. King, *Die britischen Gackohlen*. Voraussichtliche Entw. der brit. Kohlenförderung nach Kohlenarten. Abstimmung der Kohlenverbraucher u. der für sie bestgeeigneten Kohlenarten. Anteil der für die Gaserzeugung nach den jetzigen Methoden der Entgasung u. Niederdruckvergasung geeigneten Kohlenarten. Bedeutung der für nichtbackende Steinkohlen in der Entw. begriffenen Verf. für die künftige Gaserzeugung. (Gas J. 255. (100.) 263—64. 269—70. 312. 11/8. 1948.) 252.8126

Hs. Deringer, *Die Formeln für die Luftüberschußzahl λ bei der Verbrennung fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe*. Ableitung von Formeln zur Berechnung der Luftüberschußzahl aus der Brennstoff- u. Rauchgaszus., wobei bei festen u. fl. Brennstoffen die Elementarzus., bei gasförmigen Brennstoffen die Vol.-Zus. zugrunde gelegt wird. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 28. 211—15. Aug. 1948. Winterthur.) 252.8128

H. T. Schoedler, *Vergasung von Torf in der Schweiz*. Die Vergasung wird in kontinuierlich arbeitenden Drehrostgeneratoren durchgeführt. Berichtet wird über Ergebnisse bei der Vergasung verschied. Brennstoffe, über die Zus. des Torfgeneratorgases in Abhängigkeit von dem Generatordurchsatz (500—2000 cbm/Stde.), über die Schlackenbildg. u. -entfernung u. über die Gasreinigung. (Iron Coal Trades Rev. 155. 691—94. 10/10. 745—48. 17/10. 1947.) 112.8140

W. Schudel, *Der Kriegsbetrieb eines Gaswerks und seine wissenschaftliche Analyse*. In den Jahren 1939—1945 mußten die Schweizer Gaswerke von der Steinkohle als Rohstoff stark abgehen u. Ersatzstoffe (Holz, Braunkohle, Torf) verarbeiten. Die Gasausbeute stieg, gleichzeitig sank der Wirkungsgrad der Rohstoffausnutzung von 80% bis auf fast 50%. Zur Betriebsbeurteilung ist es notwendig, die Ausbeute an Gas u. an disponiblen Koks für alle Rohstoffmöglichkeiten zu ermitteln. Dabei muß man wegen der Qualitätsschwankungen der Rohstoffe mit Mittelwerten rechnen, die aber eine gute Übereinstimmung mit den über längere Zeiträume sich ergebenden prakt. Betriebswerten zeigen. Ableitung der Berechnungsgleichungen u. Anwendung auf verschied. Belastungsverhältnisse. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 28. 221—26. 260—70. Okt. 1948. Schaffhausen.) 252.8156

Georg Franke, *Entwicklung, Leistung, Betriebszustand und Erweiterungsmöglichkeit der Gas- und Wasserversorgung von Delmenhorst*. Beschreibung der Entw. der Gas-erzeugungs-, Gasverteilungs-, Wassergewinnungs-, Wasserförder- u. Wasserverteilungsanlagen der Stadt Delmenhorst bis zum heutigen Zustand. Aufstellung einer Wärmebilanz des Gaswerks u. Besprechung der Stellung des Gases im Wärmehaushalt der Stadt. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 25. 1—3. Sept. 1948. Delmenhorst.) 252.8156

G. Bodmer, *Zur Frage der Gasodorierung*. Das Problem der Gasodorierung geht etwa auf 1880 zurück. Eine allen Anforderungen genügende Lösung konnte noch nicht gefunden werden. Die brauchbarsten Stoffe gehören zwei Gruppen an: S-haltige Spaltöle oder den Mercaptanen. Das Gaswerk Basel macht seit kurzer Zeit Verss. mit Pentalarm. Das Gaswerk Zürich, das eine Verstärkung des n. Gasgeruchs einer Odorierung mit einem gasfremden Stoff vorzieht, hat bei einem CO-Geh. des Stadt-gases von 25% durch einen Benzolrestgeh. von 12 g/cbm eine hinreichende Warnwrkg. zur Vermeidung von unbeabsichtigten Vergiftungen erzielen können. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 28. 169—83. Juli 1948. Schlieren.) 252.8156

Stanley Jones, *Ausblasen eines Gasbehälters mit Hilfe von festem CO₂*. Die feste Kohlensäure geht in gasförmigen Zustand über u. verdrängt dabei das brennbare Gas. Es muß darauf geachtet werden, daß die feste Kohlensäure nicht in den Teerschlammlangelt, weil dann die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr herabgesetzt wird. Die Meth. kann auch zum Ausblasen anderer Behälter, wie solcher für Bzl. oder Bzn., benutzt werden. (Gas J. 255. (100.) 40—41. 7/7. 1948.) 252.8156

C. Cooper und D. M. Henshaw, *Gasreinigung und Gewinnung der Nebenerzeugnisse*. Voraussichtliche Vereinheitlichung u. Größe von Gaswerkseinheiten. Heute wird die Größe der Werke durch die Trockenreinigung zur Entfernung des H₂S bestimmt. Die Anlage arbeitet ununterbrochen mit einer Tageskapazität bis zu 280 000 cbm. Mechanisierung soll die Leistung um 20—40% steigern. Beschreibung des gegenwärtigen Standes der Ammoniakauswaschung, Trockenreinigung, Benzolgewinnung, Beseitigung des organ. Gasschwefels u. Gastrocknung. (Gas J. 254. (100.) 672—74. 679—81. 16/6. 1948.) 252.8164

—, *Das Staatsgruben-Otto-Verfahren zur Naßreinigung von Kohlendgasen*. Rlk. des Verf., bei dem das Gas mit einer ammoniakal. Suspension von Berlinerblau gewaschen wird. Der im H₂S des Gases enthaltene Schwefel wird in elementarer Form gewonnen. HCN im Gas wird als Alkaliferrocyanid abgeschieden. Ergebnisse einer Anlage in Terte, Belgien. (Gas J. 255. (100.) 114. 14/7. 1948.) 252.8164

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: **Harry L. Allen und Herbert G. Kleingünther**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Raffinieren von aromatischen Kohlenwasserstoffdestillaten* aus Steinkohlenteer, Wassergasteer u. carburiertem Wassergas

nach der Behandlung mit H_2SO_4 u. Neutralisationsmitteln mit anschließender Destillation. — Das aromat. KW-stoff Öl wird mit H_2SO_4 behandelt, danach mit NaOH neutralisiert u. in Ggw. von 0,1—1,0 Gew.-% *Harnstoff* oder *Thioharnstoff* destilliert. — Hiernach werden bes. Tropfödestillate vom Kp. zwischen 70 u. 250°, z. B. zwischen 70 u. 140°, behandelt u. die aromat. KW-stoffe, bes. Bzl. u. Toluol, durch fraktionierte Dest. gewonnen. Dabei tritt kein freies SO_2 auf. (A. P. 2 445 655 vom 11/9. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 808.8177

Deepwater Chemical Co., Ltd., Compton, übert. von: Levering Lawason, Palos Verdes Estates, Calif., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von alkalischen Salzlösungen nach Verwendung als Bohrwässer*. Die Salzlsgg. enthalten organ. u. anorgan. Verunreinigungen, daneben aber auch wertvolle Stoffe, z. B. Jod, welches erst nach Reinigung der Wasser extrahiert werden kann. Die Verunreinigungen werden in einem Misch- u. Absatzbehälter in Form von Schaum unter Einblasen von Luft entfernt. Die Schaumbldg. wird durch Zusatz von seifenbildenden wasserlösli. dreiwertigen Salzen des Fe, Al oder Mn gefördert. — Zeichnung. (A. P. 2 446 655 vom 6/10. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 808.8191

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: William J. Mattox, La Grange, Ill., V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Dehydrieren, Aromatisieren, Hydrieren u. Reformieren von Gasolin-KW-stoffen zwecks Erhöhung ihres Antiklopfwertes. Der Katalysator besteht aus Al_2O_3 u. Metalloxyden der 6. Gruppe des Period. Syst., z. B. MoO_3 , Cr_2O_3 , WO_2 u. UO_3 . — Zur Herst. des Katalysators geht man von geschmolzenem Al-Sulfat aus u. erhitzt dieses mit einer oxydbildenden Metallverb., z. B. mit NH_4 -Molybdat (I), oder mit dem Oxyd selbst, z. B. Cr_2O_3 . — 500 (g) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 562 I u. 225 ccm W. werden in einem Porzellengefäß 6 Stdn. auf 300° erhitzt. Es entsteht ein fester Kuchen, welcher zu einem Pulver gemahlen u. danach zu Kügelchen geformt wird. Diese werden im H_2 -Strom auf 550° erhitzt, bis kein SO_2 oder H_2S mehr entweicht. Der erhaltene Katalysator wird z. B. zum *Hydroformieren* von *Naphtha* (A. S. T. M. — Octanzahl 36,5; Kp. 200—400° F [93—204° C]) bei 525° u. 100 lbs. Druck bei Zuführung von 4 Mol H_2 auf 1 Mol *Naphtha* verwendet. Das erhaltene *Gasolin* hat danach die Octanzahl 75,8. Der auf dem Katalysator niederschlagene Kohleanteil beträgt nur 0,26 Gew.-% der Charge. (A. P. 2 438 569 vom 29/11. 1944, ausg. 30/3. 1948.) 808.8197

Texas Co., New York, übert. von: Charles Richter, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Regenerieren von Katalysatoren von der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. vom Cracken, unter Durchleiten eines Gas-Wasserdampf-Gemisches, welches geringe Mengen freien Sauerstoff u. 40—60% Wasserdampf enthält, bei 950° F (510° C), wobei der Gas-Dampfstrom so stark gehalten wird, daß die überschüssige Wärme, welche bei der Verbrennung des freiesten Kohlenstoffs u. der sonstigen Verunreinigungen entsteht, abgeführt wird u. die Temp. des Katalysators nicht über 1200° F (649° C) steigt. Der die Regenerierkammer verlassende Gasstrom wird in zwei Teile zerlegt. Der größere Teil davon wird in die Regenerierkammer zurückgeleitet, der kleinere Gasstrom wird aufgearbeitet. Dabei wird zunächst der Wasserdampf kondensiert u. das Gas von dem W. getrennt. Das W. dient zum Kühlen des in die Regenerierkammer zurückgeleiteten Gasstroms auf etwa 950° F. — Zeichnung. (A. P. 2 443 056 vom 25/10. 1943, ausg. 8/6. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Charles W. Tyson, Summit, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken, unter Verwendung eines gepulverten Katalysators oder eines Katalysators in fein verteilter Form, welcher in geregeltm Strom zwischen der Reaktions- u. der Regenerierkammer gefördert wird. Mit diesem Strom wird gleichzeitig die Arbeitstemp. in den Kammern geregelt. Die Kontrolle des Katalysatorstromes geschieht mit einem VENTURI-Rohr. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 438 728 vom 10/6. 1944, ausg. 30/3. 1948.) 808.8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Eric V. Bergstrom, Short Hills, N. J., V. St. A., *Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* mit festen Katalysatoren, welche während des ununterbrochenen Betriebs von dem Umwandlungsgefäß nach dem Regenerierkessel u. umgekehrt geleitet werden. Der Transport des verbrauchten u. des regenerierten Katalysators findet mittels zwei getrennter Elevatoren mit endlosem Förderband statt. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 443 180 vom 23/6. 1945, ausg. 15/6. 1948.) 808.8197

Petrolite Corp., Ltd., Wilmington, Del., übert. von: Roderick B. Perkins jr., Houston, Tex., V. St. A., *Reinigen von Petroleum-Kohlenwasserstoffölen*. Zunächst werden dem Öl ausreichende Mengen H_2SO_4 zugesetzt, um die damit reaktionsfähigen Verunreini-

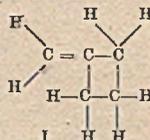
gungen zu entfernen. Es entsteht eine Emulsion, welche der Einw. eines elektr. Hochspannungsfeldes ausgesetzt wird, wobei eine Koagulierung der reaktions- u. schlamm-bildenden Stoffe eintritt. Nach Abtrennung der abgeschiedenen Substanzen wird das vorgereinigte schlammfreie Öl mit einer wss.-alkohol. alkal. Lsg. emulgiert, u. die erhaltene Emulsion wird der Einw. eines elektr. Hochspannungsfeldes ausgesetzt, u. die wss. Phase von dem raffinierten Öl zu trennen. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. PP. 2 447 529 vom 5/4. 1938 und 2 447 530 vom 3/1. 1940, beide ausg. 24/8. 1948.) 808.8199

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Minor C. K. Jones, Mountain-side, N. J., V. St. A., *Verwendung von Brenngasen, z. B. Koksofengas, Wassergas oder Leuchtgas bei der katalytischen Raffination von Petroleumprodukten*, bes. zum Stabilisieren u. Verbessern des Antiklopfwertes von gecrackter Petroleumnaphtha. Als Katalysator dient z. B. Tonerde, welche 0,1—10 Gew.-% Platin oder Palladium enthält. Einwirkungstemp. 200—700° F (93—371° C). (A. P. 2 440 673 vom 15/6. 1946, ausg. 4/5. 1948.) 808.8199

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Alan C. Nixon und David Louis Yabroff, Berkeley, Calif., V. St. A., *Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen*, welche KW-stoffe von sehr verschied. Sättigungsgrad besitzen, z. B. Paraffine, Olefine, Polyolefine, Acetylene, Naphthene oder aromat. KW-stoffe, u. daneben noch schwachsaure Substanzen enthalten, z. B. H₂S, Mercaptane oder Alkylphenole. Die Behandlung geschieht mit einer wss. alkal. Fl., bes. mit einer wss. Cu-NH₃-Acetatlg., wobei ein Teil der in dem Gemisch vorhandenen Komponenten in die wss. Behandlungsfl. geht u. der andere Teil ungelöst bleibt. Dabei entsteht eine verhältnismäßig stabile Dispersion der einen Phase in der anderen. Zum Brechen der Dispersion wird ein organ. oberflächenakt. Mittel, welches mindestens 8 C-Atome im Mol. enthält u. ein Mol.-Gew. unter 1000, bes. noch unter 600, besitzt, in geringer Menge zugesetzt, z. B. ein Alkali- oder Erdalkalialz von Fettsäuren mit 8—14 C-Atomen, aber auch von höheren Fettsäuren, z. B. Stearinsäure. Die Zusatzmenge beträgt 0,001—1,0%, bes. 0,001—0,1%. Gleichzeitig wird auch die Schaumkraft der Fl. durch den Zusatz stark herabgesetzt. — Das Verf. dient bes. zum Raffinieren von Gasolindestillat oder von Gemischen, welche wesentliche Mengen von C₄-Diolen enthalten. (A. P. 2 438 018 vom 16/10. 1943, ausg. 16/3. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Robert P. Russell, Short Hills, Eger V. Murphree, Summit, und Charles E. Hemminger, Westfield, N. J., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Flugmotorenbenzin aus höhersiedenden Mineralölen*. Diese werden zunächst einer katalyt. Crackung unterworfen. Dabei entstehen niedrigsd. Motortreibmittel u. gasförmige Prodd., welche wesentliche Mengen Olefine enthalten. Aus den Crackprodd. wird eine Naphthafraktion abgetrennt, welche fl. KW-stoffe mit einem Kp. unter 400° F (204° C), aber KW-stoffe mit mindestens 6 C-Atomen enthält. Diese Naphthafraktion hat einen höheren Olefingeh., als im Fliegerbenzin erwünscht ist. Außerdem wird aus den Crackprodd. eine Fraktion abgetrennt, welche hauptsächlich Olefin- u. Paraffin-KW-stoffe mit 3—5 C-Atomen im Mol. enthält. Aus dieser Fraktion werden alle Olefine mit 4 C-Atomen im Mol. abgetrennt. Der Rest dieser Fraktion wird zur Alkylierung verwendet, wobei die Olefine mit 3—5 C-Atomen mit den anwesenden Isoparaffinen umgesetzt werden. Dabei bilden sich gesätt. Isoparaffin-KW-stoffe mit 7—9 C-Atomen im Mol., welche eine gute Antiklopfwrkg. besitzen. Aus der vorherbeschriebenen Naphthafraktion wird die überschüssige Olefinmenge entfernt u. dadurch die Naphthafraktion zur Verwendung als Fliegerbenzin geeignet gemacht. Dabei wird wieder eine Fraktion von hauptsächlich Olefinen u. Paraffin-KW-stoffen mit 3—5 C-Atomen im Mol. gewonnen, welche im Gemisch mit der vordem gewonnenen Fraktion von Olefin- u. Paraffin-KW-stoffen mit 3—5 C-Atomen zur Alkylierung verwendet wird. Das dabei erhaltene Alkylierungsgemisch wird mit der Naphthafraktion, welche von den Olefinen größtenteils befreit worden war, vereinigt. Aus der Naphthafraktion wird zuvor das Toluol mit Phenol extrahiert u. dann erst die Mischung vorgenommen, wobei ein verbesserter Treibstoff mit hohem Antiklopfwert gewonnen wird. — Gasöl oder Rohgasoline, Kerosin oder rohe oder getoppte Öle, welche nicht verdampfbare Stoffe enthalten, werden zunächst verdampft, u. die nicht verdampfbaren Anteile zu trennen, u. dann in Dampfform in die Crackkammer geleitet, wo sie mit einem synthet. Gelkatalysator gecrackt werden. Dieser Katalysator enthält 5—30%, bes. 10—20% Al₂O₃. Andere hochakt. synthet. Gelkatalysatoren enthalten SiO₂·ZrO₂, B₂O₃·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·Al₂O₃·MgO, SiO₂·Al₂O₃·ZrO₂ oder SiO₂·Al₂O₃·ThO₂. Alle Katalysatoren sind vorzugsweise frei von Alkalimetallen. — Die Cracktemp. liegt bei 750—1100° F (399 bis 593° C), bes. bei 875—1000° F (468—538° C). Die Aufarbeitung des Crackprod. geschieht in der vorherbeschriebenen Weise. — 5 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 438 456 vom 21/8. 1942, ausg. 23/3. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Pharis Miller, Mountainside, N. J., V. St. A., *Flugzeugtreibstoff*, bestehend im wesentlichen aus *Gasolin-KW-stoffen* u. einer bis zu 50% betragenden Menge *Methylencyclobutan* von der Formel I. Diese Vorb. wird hergestellt aus *Pentaerythritbromid* u. Zn-Staub durch langsamen Zusatz von 50%ig. A. auf dem Wasserbade u. gegebenenfalls durch Kühlung. Dabei dest. das Prod. I (Kp. 38–41°) über. Es liefert bes. mit Isoparaffinen, wie Isopentan, Isohexan, Isoheptan u. Isooctan, sowie mit naphthen. u. aromat. KW-stoffen sehr brauchbare Fliegerbenzine, denen gegebenenfalls noch Antiklopfmittel, wie Bleitetraäthyl oder Eisencarbonyl, zugesetzt werden können. (A. P. 2 445 360 vom 31/8. 1946, ausg. 20/7. 1948.)



808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Walter G. Scharmann, Westfield, und Frank T. Barr, Summit, N. J., V. St. A., *Gewinnung von flüssigen Motor-treibstoffen aus festem kohlenstoffhaltigen Material*, wie Stein- u. Braunkohle oder Ölschiefer, in Pulverform durch Suspendieren in einem KW-stoff-Öl, welches frei von cycl. KW-stoffen ist u. einen Kp. zwischen 300 u. 700 bzw. 800° F (149 u. 371 bzw. 427° C) besitzt. Die Suspension soll mehr als 50% an Kohle enthalten. Sie wird einem Destillations-Extraktions-Verf. bei Temp. nicht über 700–800° F (371–427° C) unterworfen, wobei in einem ununterbrochenen Verf. die flüchtigen Bestandteile aus der Kohle entfernt werden. Es hinterbleibt ein Koksrückstand, welcher ebenfalls ununterbrochen aus der Destillations-Extraktions-Zone abgetrennt wird. Dieser Koks-rückstand wird wenigstens teilweise mit Wasserdampf behandelt, um dabei ein Wasser-gasgemisch aus CO u. H₂ zu erzeugen, welches zur KW-stoff-Synth. verwendet wird. Das hierbei gewonnene fl. synthet. KW-stoff-Öl wird fraktioniert, u. dabei wird eine Fraktion mit den Siedegrenzen von 300 bzw. 400° F bis 700 bzw. 800° F (149 bzw. 204° C bis 371 bzw. 427° C) abgetrennt, welche zur Herst. der Kohlesuspension verwendet wird u. frei von cycl. KW-stoffen ist. — Das bei dem Verf. gewonnene höhersd. Destillat wird einem Crackprozeß unterworfen, um den Anteil an niedriger sd. Motortreibmitteln zu erhöhen. Die gebildeten gasförmigen KW-stoffe werden in die Wassergaszone eingeleitet u. in CO u. H₂ übergeführt. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 436 938 vom 22/2. 1945, ausg. 2/3. 1948.)

808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Richard F. Robey, Cranford, John Fedirko, Elizabeth, und Allan E. Barnett, Westfield, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Petroleumkohlenwasserstoffen* zwecks Vermeidung der Bldg. von Peroxydverb. bei Stehen an der Luft oder in Berührung mit Sauerstoff bes. in *Treibstoffgasolinen* zur Herabsetzung der Bldg. von harztartigen Polymerisationsprodd., welche die Klopffeiig. erhöhen. Man setzt den KW-stoffen eine geringe Menge eines *phenol. Antioxydationsmittels* u. etwas *Methylenblauschlorid* zu. Hierfür geeignete Phenole sind z. B. Phenol, Kresole, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Naphthole u. ihre Alkylierungsprodukte. (A. P. 2 445 367 vom 26/5. 1944, ausg. 20/7. 1948.)

808.8201

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Charles E. Hemminger, Westfield, und Charles W. Tyson, Summit, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen*, bes. von Rückstandsölen nach Abtrennung der leichteren Fraktionen bei der Aufarbeitung von Rohpetroleumölen, getropften Ölen oder Schwerölen. Die Rückstandsöle enthalten verdampfbare u. nicht verdampfbare Anteile. Die leichtere Fraktion ist Gasöl. Beide Prodd., die Rückstandsöle u. das Gasöl, werden in verschied. Zonen getrennt gecrackt. Dabei wird das *Gasöl* mit einem frischen akt. Katalysator zu *Gasolin* gecrackt u. der regenerierte Katalysator nur teilweise zum Cracken von Gasöl wiederverwandt, während der andere Teil des regenerierten Katalysators zum Cracken der Rückstandsöle in einer zweiten Crackzone verwendet wird. Der hier unwirksam gewordene Katalysator wird regeneriert u. teilweise zum Cracken der Rückstandsöle wiederverwandt. — Zeichnung. (A. P. 2 447 577 vom 25/3. 1943, ausg. 24/8. 1948.)

808.8201

Texas Co., New York, übert. von: Arthur R. Goldsby, Beacon, und Claude W. Watson, Eastchester, N. Y., V. St. A., *Katalytische Alkylierung von Kohlenwasserstoffen*, bes. von Paraffin-KW-stoffen, welche ein tert. C-Atom enthalten, wie *Isobutan*, mit einem Olefin-KW-stoff zwecks Gewinnung von Gasolin-KW-stoffen mit einem hohen Antiklopfwert, welche bes. als Fliegerbenzin u. Motortreibmittel geeignet sind. Dabei erhält man wesentliche Mengen höheralkylierter Gasoline. — Das Verf. wird in einer mehrstufigen Alkylierung durchgeführt. Als Katalysatoren werden H₂SO₄ oder HF verwendet. Es werden z. B. niedrigsd. Isoparaffin-KW-stoffe, wie Isobutan, bes. mit C₄- oder C₅-Olefinen oder mit polymeren C₄-Olefinen oder mit Gemischen davon alky-

liert, wobei höhermol. Isoparaffin-KW-stoffe aus der Reihe des Gasolins mit einem hohen Antiklopffwert entstehen. Man arbeitet dabei mit einem Verhältnis von Isobutan: Olefin wie 3:1 bis 10:1, bes. 5:1. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 438 852 vom 23/1. 1946, ausg. 30/3. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., übert. von: Ralph L. Dockendorff, Goose Creek, Tex., V. St. A., *Behandlung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Toluolsulfonsäure*. Die aus Erdölfractionen erhaltenen aromat. KW-stoffe, die noch 3% Olefin u. Diölefin enthalten, befreit man dadurch von diesen Verunreinigungen, daß man 1 Teil der aromat. KW-stoffe, z. B. Toluol (I), mit 0,2—10 Teilen einer Toluolsulfonsäure (II) in fl. Phase bei Temp. um 85° F (29° C) innig verrührt, absitzen läßt u. die obere leichtere, Toluolpolymere enthaltende Schicht von der unteren schwereren, Iu. II enthaltenden Schicht abtrennt. Aus der oberen Schicht trennt man das I durch Dest. ab. Aus der unteren Schicht gewinnt man I, das noch in üblicher Weise einer Behandlung mit NaOH unterzogen wird, in prakt. reiner Form mit einer „acid wash color“ (U.S. Army Toluene Specification 50—11—38 D vom 12. Febr. 1943) von 0—1 u. einer Bromzahl von ca. 0,1 durch Dest., während II zu erneuter Umsetzung zurückgeführt wird. — Zeichnung. (A. P. 2 438 001 vom 19/4. 1946, ausg. 16/3. 1948.) 813.8203

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: William J. Sweeney, Summit, Gould H. Cloud, Linden, und Albert J. Blackwood, Westfield, N. J., V. St. A., *Verfahren zum Betrieb von Gasturbinen* unter Verwendung von überschüssigen Verbrennungsgasen, welche mit Sauerstoff oder stark sauerstoffhaltiger Luft angereichert wurden, u. unter Vermeidung einer übersteigerten Verbrennungstemp. durch Einleiten von gekühlten Verbrennungsabgasen. Nach der Umwandlung der therm. Energie in mechan. Energie wird das expandierte Gas gekühlt, wieder komprimiert u. danach zum Teil zur Regelung der Temp. bei der ersten Verbrennung benutzt. Der andere Teil des Gases wird mit einer bestimmten Menge Brennstoff gemischt u. der katalyt. Verbrennung unterworfen, wobei der Sauerstoffgeh. des Gases stöchiometr. verbrannt wird. Die dabei gewonnene therm. Energie wird in mechan. Energie verwandelt. — Zeichnung. (A. P. 2 443 841 vom 20/12. 1944, ausg. 22/6. 1948.) 808.8205

Robert T. Pollock, New York, N. Y., V. St. A., *Treibmittel für Kompressions-Brennkraftmaschinen*, bes. für Dieselmotoren, bestehend aus gewöhnlichem Dieseltreibstoff, welchem etwa 1 Gew.-% eines Stoffes von der allg. Formel I zugesetzt worden ist, worin R u. R' Alkylreste bedeuten. Solche Verb. sind z. B. *N-Nitro-N-butylurethan*, *N-Nitro-N-isopropylurethan*, sowie die entsprechenden N-Äthyl- u. N-Methyl-verb., ferner *N-Nitro-N-butylbutylcarbamal*. Durch das Zusatzmittel wird die Cetanzahl ganz beträchtlich erhöht. (A. P. 2 438 452 vom 20/1. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 808.8213

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Everett W. Fuller, Woodbury, Ralph V. White, Pitman, N. J., und Bertrand W. Story, Freehold, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Rost verhütenden Mineralölen*. Um zu vermeiden, daß Mineralöldestillate, bes. Turbinenöle, bei Ggw. von W. Rostansätze zulassen, wird den Ölen eine kleine Menge (0,1—1%) eines den Rost verhindernden Gemisches zugesetzt, welches aus einem Teil- u. einem Vollester einer aliph. Oxydicarbonsäure mit einem langkettigen aliph. Alkohol besteht. Solche Ester sind Dioleymalat-, -tartrat, -tartronat, Distearylmalat-, -tartrat u. -mesoxalat. Der Anteil des Teilesters im Gemisch soll zumindest 2% betragen. (A. PP. 2 443 578 u. 2 443 579 vom 13/10. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 819.8219

M. S. Aleksrow, *Feuerfeste Materialien in der Erdölindustrie*. Asneftelsdaß. 1947. (108 S.) 6.—Rbl. [In russ. Sprache].

N. N. Kulakow, *Einführung in die Physik des Torfes*. M.-L. Gosenergoisdat. 1947. (228 S.) 13 Rbl. 50 Kop. [In russ. Sprache].

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 24, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanien-Allee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19. Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/7-8 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. 151. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.