

Nr. 3/4  
S. 161—264

1949. I.  
26. Januar

# 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 .....	161	b) Organische Verbindungen .....	—
A, Aufbau der Materie .....	163	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ....	—
A, Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie	169	d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	—
A, Thermodynamik. Thermochemie .....	171		
A, Grenzschichtforschung. Kolloidchemie ..	173	H. Angewandte Chemie .....	230
B. Anorganische Chemie .....	176	I. Allgemeine chemische Technologie .....	230
C. Mineralogische und geologische Chemie .....	178	II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	—
D. Organische Chemie .....	180	III. Elektrotechnik .....	230
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische	180	IV. Wasser. Abwasser .....	231
Chemie .....	180	V. Anorganische Industrie .....	—
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe ..	184	VI. Silicatchemie. Baustoffe .....	232
Kohlenhydrate .....	202	VII. Agrilkulturchemie. Schädlingsbekämpfung	233
Glucoside .....	—	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallver-	
Alkaloide .....	205	arbeitung .....	234
Terpen-Verbindungen .....	—	IX. Organische Industrie .....	242
Natürliche Farbstoffe .....	—	X. Färberei. Organische Farbstoffe .....	246
Gallensäuren .....	—	XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plasti-	
Sterine .....	207	sche Massen .....	247
Hormone .....	208	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata .....	251
Vitamine .....	209	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	—
Proteine .....	—	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke .....	—
Andere Naturstoffe .....	210	XV. Gärungsindustrie .....	253
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ....	211	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	255
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	211	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Beinigungs-	
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	213	mittel. Wachse. Bohnermassen usw. ....	—
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ....	214	XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier.	
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	216	Cellulose. Kunstseide usw. ....	257
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	217	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle .....	261
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie.		XXI. Leder. Gerbstoffe .....	—
Hygiene .....	222	XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw. ....	—
F. Pharmazie. Desinfektion .....	226	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spe-	
G. Analyse. Laboratorium .....	228	zialpräparate .....	—
a) Elemente und anorganische Verbindungen ..	—	XXIV. Photographie .....	—

Bibliographie: 163. 169. 171. 173. 176. 211. 213. 214. 222. 226. 229. 230. 233. 234. 242.  
255. 257. 264.

# Namenregister

- Abderhalden 220. Braude 162. Doudoroff 205. Gryskiewicz-Trochi-  
 Adamowitsch 232. Brauer 170. Dow Chemical Co. mowski 188.  
 Albert 194. Brearley 247. 243. Gubanow 174.  
 Algin Corp. of America 257. Breavoine 222. Dow Corning Corp. Gubarew 224.  
 Alleston 259. Bremer 225. 251. Guilhou 223.  
 Allied Chemical & Bressou 255. Driscoll 218. Guinier 168.  
 Dye Corp. 247. Briner 176. Dubnoff 221. Gulf Research & De-  
 Ambler 188. Broglie, de 163. Duclaux 172. velopment Co. 241.  
 American Cyanamid Broglin 161. Dudek 237. Gurin 221.  
 Co. 239. Broom 220. Dupeyron 225.  
 American Maize-Products Co. 256. Brouwer 179. Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 240.  
 American Viscose Corp. 260. Bruce 220. 249. 253.  
 Anderson, B. [257]. Brundell 239. Dymowski 188.  
 Anderson, R. B. 175. Bruns 162. Eastman Kodak Co. 247. 249.  
 Anissimow 163. Bubenik 206. Egan 183.  
 Anitschkow 218. Buchanan 221. Egeler 179.  
 Antelmann 254. Buck 226. Eickworth 235.  
 Apelzin 231. Buehler 215. Eilender 235.  
 Arbusow 186. Bünnig 116. Elder [163].  
 Aresin 218. Buffington 253. El Heweihî 184.  
 Armour and Co. 248. Buswell 214. Ellenhorn 211.  
 Armstrong Cork Co. 261. Butenandt 189. Elson 222.  
 Aschkenasy 221. Butler Mfg. Co. 230. Emersleben 167.  
 Audubert 161. Buxton [234]. Emmett 174. 175. 176.  
 Awssaragow 251. California Research Co. 244. Erdmann-Jesnitzner 237.  
 Campbell 218. Erdmannsdörffer 178.  
 Baker, B. R. 209. Camus 216. Fabre 255.  
 Baker, J. W. 180. Canavaggia 165. Fahlenbrach 169.  
 Bale 220. Carpenter Steel Co. 239. Farkas 245.  
 Balmer [226]. Carter 208. Farrington 246.  
 Banks 215. Cavin 191. Feld 212.  
 Barkas 164. Chadwick 246. Field 262.  
 Barker, H. A. 161. Chaidarow 163. Findk 171.  
 205. Charlamowa 239. Finkelstein 164.  
 Barker, M. J. 240. Cheng 210. Firestone Tire & Rubber Co. 244.  
 Barker, S. W. 259. Chenot 169. Firth, T., & J. Brown Ltd. 239.  
 Barriol 174. Childs 260. Florenski 179.  
 Barrow 183. Chopin 229. Fouché 189.  
 Barschall 163. Chrétien 161. Fournet 168.  
 Batkow 246. Christensen, B. E. 199. Fowder 164.  
 Battat 163. Christensen, V. A. 226. Francis 215.  
 Baumann 246. Cines 176. Friedlander 163.  
 Beatrice Creamery Co. 257. Clerk, De [255]. Friedman 168.  
 Beeman 164. Coleman 255. Fruton 215.  
 Belouss 218. Commercial Solvents Corp. 244.  
 Bendix Aviation Corp. 230. Cook 187.  
 Bennett [163]. Corhart Refractories Co. 232.  
 Berg 256. Cortiez 178.  
 Berger 223. Cotter 258.  
 Bertiaux 228. Courtier 180.  
 Beton 246. Courlumbine 222.  
 Bettembourg 235. Dana 223.  
 Beutell 201. Dannel 212.  
 Biedermann [229]. Danneel 212.  
 Blanter 169. Davis, F. V. 259.  
 Blaschko 214. Davis jr., R. T. 174.  
 Blech 225. Debenham 234.  
 Bloch, G. A. 252. Degtewa 184.  
 Bloch, J.-M. 174. Delahay 171.  
 Bobeth 257. Dérobert 225.  
 Bockris 183. Dérôt 225.  
 Boden 224. Dessens 172.  
 Boesch [214]. Dewey 215. Deutsch 217.  
 Boisselot 220. Dewey 215. Dewey 215.  
 Bonnemay 170. Distillers Co. Ltd. 248.  
 Bonner 202. Dole 161.  
 Borowski 229. Dolgow 233.  
 Borsook 221. Dollinger 258.  
 Bourgeat 221. Döllinger 258.  
 Boursnell 215. Döllinger 258.  
 Branscheid [229]. Döllinger 258.  
 Branum 255. Döllinger 258.  
 Bratash 179.

- Martin, F. 228.  
 Martin, G. L., Co. 248.  
 Martin, H. 182.  
 Martinet 182.  
 Martinet, M. J. 182.  
 Martini [211].  
 Mathieson Chemical Corp. 243.  
 Mathieu [171].  
 Mattei 223.  
 Matter 200.  
 Mattoon 173.  
 Maxinowitsch 262.  
 Mayer 211.  
 Meersdie, van 162.  
 Melnikowa 225.  
 Ménager 225.  
 Menin 225.  
 Merck & Co. Inc. 227.  
 Miller 220.  
 Minz 219.  
 Miserez 190.  
 Mitscherlich [234].  
 Moeller 169.  
 Moltschanowa 220.  
 Montignie 177.  
 Moore [169].  
 Mottner 226.  
 Mowry 196.  
 Mund 162.  
 N, V. Drukkerij „De Spaarnestad“ 241.  
 Nagle 166.  
 Newstead 165.  
 Newth 202.  
 Nichols 238.  
 Niebergall 259.  
 Nikolajewa 261.  
 Ohler 255.  
 Opychtina 181.  
 Orator 225.  
 Orkin 262.  
 Ostaschewski 234.  
 Overend 202.  
 Owtshinkin 231.  
 Owtshinnikow 255.  
 Paal [222].  
 Page [169].  
 Palladin 217.  
 Palmer 237.  
 Pan American Refining Corp. 264.  
 Panassjuk 224.  
 Panyschewa 223.  
 Paterson, 207.  
 Paterson-Engng. Co. Ltd. 230.  
 Paul 185.  
 Pauschkin 181.  
 Peguschina 230.  
 Peissik 262.  
 Permanente Metals Corp. 240.  
 Petit 178.  
 Petrides 224.  
 Petrow, A. M. 223.  
 Petrow, W. P. 179.  
 Petrowa 211.  
 Phillips Petroleum Co. 243.  
 Pierce [229].  
 Pietrusza 187.  
 Pittsburgh PlateGlass Co. 249.  
 Ploika 219.  
 Pohlmann [230].  
 Pokrowski 168.  
 Polowenko 251.  
 Polyxor Chemical Co. Inc. 247.  
 Poshariski 225.  
 Posin 181.  
 Potter 205.  
 Prestrud 235.  
 Prévost 182.  
 Price 183.  
 Prokofjew 252.  
 Prokoschew 216.  
 Pudowik 186.  
 Pullmann 182.  
 Pure Oil Co. 264.  
 Querry 209.  
 Rae [163].  
 Rapatz 234.  
 Rayonier Inc. 260.  
 Reid, E. 213.  
 Reid, E. E. 187.  
 Reilly [163].  
 Reimers 226.  
 Reinacher 167.  
 Reininger 238.  
 Remington Arms Co., Inc. 242.  
 Renault [169].  
 Reynolds 193.  
 Ringwald 196.  
 Ris 246.  
 Ritter 189.  
 Roberts 188.  
 Robinet 184.  
 Robinson 174.  
 Röhm & Haas Co. 250.  
 Roever, de 179. 180.  
 Raitman 168.  
 Rosen 164.  
 Rosenbaum 225.  
 Rossettie 263.  
 Rothenberg 212.  
 Rueggeberg 187.  
 Rugeley 260.  
 Ruh 263.  
 Rumpf 182.  
 Rybnikowa 232.  
 Sadiarow 261.  
 Sakami 221.  
 Sawoisski 170.  
 Schächter 245.  
 Schanin 184.  
 Schantz 215.  
 Schatzmann 165.  
 Scheil 167.  
 Schenkel-Rudin 181.  
 Schibakow 254.  
 Schmelew 262.  
 Schmidt, E. 188.  
 Schmidt, O. T. 211.  
 Schmitt [226].  
 Schöning 238.  
 Schopfer 220.  
 Schtschukin 230.  
 Schubert 168.  
 Schürch 191.  
 Schulz, E. 236.  
 Schulz, G. V. 184.  
 Schulze 236.  
 Schurmowskaja 162.  
 Schwabe 253.  
 Scott, B. A. 166.  
 Scott, E. C. [163].  
 Scoville [233].  
 Seemann 237.  
 Seren 163.  
 Seyet 183.  
 Shapiro 260.  
 Shell Development Co. 244. 245. 247.  
 Simmonds 215.  
 Sing 184.  
 Smith, R. H. 213.  
 Smith, V. A. 215.  
 Smith, de W. 260.  
 Sollo jr. 214.  
 Sommer 187.  
 Sommermeyer 212.  
 Sondheimer 186.  
 Spinks 222.  
 Ssaweljewa 216.  
 Ssinjapkina 167.  
 Sokolow 174.  
 Ssubbota 262.  
 Standard Oil Co. 264.  
 Standard Oil Co. of Indiana 245.  
 Standard Oil Development Co. 232. 245. 263.  
 Stanley 214.  
 Stapp 212.  
 Starkie 247.  
 Starodubzew 228.  
 Staudinger 257.  
 Stearns 173.  
 Steidle 254.  
 Stephany [226].  
 Stevens 167.  
 Stevens 201.  
 Stocker 246.  
 Stogni 229.  
 Strong [163].  
 Stuckey 181.  
 Sugar Creek Creamery Co. & Cherry Burrell Corp. 257.  
 Suprin 189.  
 Swalm 260.  
 Tabassaranski 262.  
 Tchelitcheff 185.  
 Terry 240.  
 Texas Co. 242.  
 Theobald 218.  
 Thommen 246.  
 Thompson 255.  
 Tide Water Associated Oil Co. 241.  
 Tisdale 246.  
 Titanium Alloy Mfg. Co. 232. 233.  
 Tjernström 239.  
 Tolman 174.  
 Tomisek 199.  
 Toptschijew 181.  
 Torssujew 224.  
 Tottey 222.  
 Tschernyschew 262.  
 Tschinnoi 225.  
 Tschishewski 262.  
 Tupper 215.  
 Turetzkaja 217.  
 Turkel 163.  
 United Gas Improvement Co. 263.  
 United States of America, Secretary of Agriculture 256. 261.  
 Ussow 230.  
 Vermeulen 254.  
 Verney 218.  
 Vincent 215.  
 Völker 236.  
 Webb 213. 214.  
 Weber 236.  
 Weck 238.  
 Weger 223.  
 Weidle [242].  
 Weil [257].  
 Weinstein 178.  
 Weißkopf 163.  
 Wellinger 237.  
 Wengraf 260.  
 Werner 189.  
 Westfall, I. S. 220.  
 Westfall, R. J. 220.  
 Whitmore 187.  
 Whittaker [165].  
 Wieland 206.  
 Wiggins 202. 204.  
 Wilson 221.  
 Wingfoot Corp. 248.  
 Winkler, H. 217.  
 Winkler, H. G. F. 178.  
 Witt, De 174.  
 Woitkewitsch 219.  
 Wolf 201.  
 Wolf Smyth, De [169].  
 Wolkenstein 162.  
 Wollerner 228.  
 Woods, C. W. 230.  
 Woods L. A. 187.  
 Wormall 215.  
 Yanko 196.  
 York 164.  
 Young, F. G. 213.  
 Young, G. A. [173].  
 Young, K. B. 238.  
 Young, V. W. [173].  
 Yu 161.  
 Zacharias 166.  
 Zwicker 169.

## Chemisches Zentralblatt

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

# Ergänzungsbände und Register

Es sind bisher erschienen:

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

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

DURCH LEISTUNG  
ZUM VERTRAUEN

75 Jahre  
Pharmazeutische  
Spezialpräparate  
Heyden

CHEMISCHE FABRIK von Heyden RADEBEUL-DRESDEN



## Laboratoriums- luftpumpen

Hochvacuumpumpen  
und  
Sonderanfertigungen

THEODOR HOELSCHER  
Maschinenfabrik  
BERLIN N 20 · UFERSTRASSE 6  
Telefon 460600

Rostock, Engelstraße 17  
Frankfurt/M. Niederräder Landstraße 34  
Braunschweig, Wendentorwall 19

## CHEMIKER

Anorganiker  
und Organiker gesucht,

die in der Lage sind,  
analysenreine Präpa-  
rate herzustellen. Es  
kommen nur Herren  
in Frage, die auf diesem  
Gebiet bereits gearbei-  
tet haben.

Ausführliche Bewerbungen  
erbeten unter Ch 272 an die  
Anzeigen-Abteilung des Aka-  
demie-Verlages, Berlin NW7,  
Schiffbauerdamm 19.

# Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr.

Nr. 3/4

26. Januar

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Pierre Lacroute, *Bemerkungen zur Isomerie*. An Hand der Isotopentabelle von SEABORG (Rev. mod. Physics 16. [1944.] 1), die durch neuere Ergebnisse vervollständigt werden, werden folgende Schlüsse gezogen: Die Isomerie wird durch die gleichen Werte der Protonen- u. Neutronenzahlen begünstigt. Gleiche Protonen- u. Neutronenzahlen führen zu metastabilen Übergängen gleichen Typs. Die Beobachtungen über die Isomerie, die den Neutronen- u. Protonenzahlen gleiche Werte zuweisen, sind mit der Einschränkung des Prinzips von der Ausschließlichkeit der Ladungen nicht verträglich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1804—06. 31/5. 1948.) 286.13

Malcolm Dole, R. C. Hawkins und H. A. Barker, *Bakteriologische Fraktionierung von Sauerstoffisotopen*. Die Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  in der Atmosphäre kann durch Photosynthese. Vorgänge nicht erklärt werden. Die Unterss. der Vff. gehen von der Erörterung der Möglichkeit aus, daß die  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung mit einer höheren Umsatzrate von  $^{18}\text{O}$  beim Wachstum der Bodenbakterien in Zusammenhang stehen könnte. Eine derartige bakterielle Konz. von  $^{18}\text{O}$  in der Atmosphäre durch bevorzugte Aufnahme von  $^{18}\text{O}$  wurde experimentell untersucht, indem  $\text{O}_2$  durch eine Reihe von 10 Kulturflaschen geleitet wurde, die mit Bodenbakterien auf geeignetem Nährboden geimpft worden waren. Der in der 10. Flasche angesammelte  $\text{O}_2$  wurde auf Isotopenverteilung untersucht (Bldg. von  $\text{CuO}$  nach Beendigung des Vers. bei  $300^\circ$  Red. mittels  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$ , Best. der Dichte). Der aus den erhaltenen Werten berechnete Fraktionierungsfaktor von 0,997 statt 0,983 zeigt, daß der durch Bakterienwachstum zu erwartende  $^{18}\text{O}$ -Zuwachs vernachlässigt werden kann. Vff. weisen darauf hin, daß immer noch die Annahme eines in der Stratosphäre bei  $-55^\circ$  vorliegenden Gleichgewichtsvorganges nach  $^{16}\text{O}_2 + 2\text{H}_2^{18}\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2^{16}\text{O}(\text{g}) + ^{18}\text{O}_2$  als die beste Erklärung für die Gleichgewichtszustände in der Atmosphäre anzusehen ist. (J. Amer. chem. Soc. 69. 226—28. Febr. 1947. Berkeley, Univ. of California u. Evanston, Ill., Umw.) 178.13

M. H. Kurbatow, Fu-Chun Yu und J. D. Kurbatow, *Trägerchemie des Cäsiums: Isolierung von  $^{133},^{134}\text{Ba}$* .  $^{133},^{134}\text{Ba}$ , welches durch (d,n)- u. (d,2n)-Rkk. von Spektroskop. reinem  $\text{CsCl}$  erhalten worden war, wurde in Mengen  $< 1 \cdot 10^{-9}$  g ohne Zufügung von gewöhnlichem Ba getrennt. Das Verf. beruht auf der Adsorption von Ba an Ferrioxyhydrat unter Bedingungen, unter denen die Cs-Ionen in Lsg. bleiben. Der Einfl. des  $\text{pH}$ -Wertes der Lsg. u. verschied. Mengen Ferrioxyhydrat auf den Anteil von Ba, der aus der  $10^{-9}$  g Ba enthaltenden Lsg. adsorbiert wird, zeigte, daß unter Konstanthalten der übrigen Faktoren der Anteil an adsorbiertem Ba  $y = K [Z(X - X_0)]^2$  ist, wobei Z Menge des Adsorbens, X die OH-Konz. der Lsg. u.  $X_0$  die krit. Konz. der OH-Ionen bedeutet, die notwendig ist, um das Adsorbens im festen Zustand zu belassen. Hält man  $\text{pH}$  konstant, so beträgt der Wert für  $\lambda = K'Z/0,35$ ; war die Menge des Adsorbens konstant, dann betrug der Wert von  $\lambda$  für  $y = K''(X - X_0)^2$  0,33. Aus der fast vollkommenen Übereinstimmung dieser beiden Werte wird gefolgert, daß der Anteil an adsorbiertem Ba aus einer sehr verd. Lsg. von der Menge adsorptiver Zentren in der festen Phase abhängt u. daß ferner diese Menge adsorptiver Zentren in der festen Phase, die für die Ba-Adsorption verfügbar ist, proportional der OH-Konz. in der Lsg. ist. — Das Verf. wird genau beschrieben. (J. chem. Physics 16. 87—91. Febr. 1948. Columbus, O., State Univ.) 110.13

André Chrétien und Jean Broglin, *Über den Angriff des Bleis durch Schwefeldioxyd-gas*. Die Druck-Zeit- u. Druck-Temp.-Kurven in dem Syst.  $\text{Pb}-\text{SO}_2(\text{gas})$  wurden aufgenommen. Die Rk. beginnt bei 137 mm Hg bei  $725^\circ$  u. bei 760 mm Hg bei  $690^\circ$ . Das  $\text{SO}_2$  reagiert mit Pb unter Bldg. von  $\text{PbS}$  u.  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ . Bei höherer Temp. geht die Rk.  $5\text{Pb} + 3\text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{PbS} + 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  wieder nach links. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1315—17. 22/12. 1947.) 338.22

René Audubert, *Über den Mechanismus der Kohlenstoffoxydation*. Die Oxydation des C bei Temp. über  $1500^\circ$  bei niedrigem Druck wird als Kettenrk. betrachtet, wobei wahrscheinlich aktivierte  $\text{CO}_2$ -Moll. ( $\text{CO}_2\text{a}$ ) Träger der Kette sind.  $3\text{C} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{O}_4$ ;  $\text{C}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2\text{a} + 2\text{CO}$ ;  $\text{CO}_2\text{a} + \text{C}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2\text{a} + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$  oder zusammengefaßt

$\text{CO}_2\text{a} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$ . Die Größe  $\beta$  ( $\beta = \frac{n}{n'}$ , wobei  $n = -\frac{d(\text{O}_2)}{dt}$  u.  $n' = \frac{d(\text{CO}_2\text{a})}{dt}$  sind) nimmt mit steigender Temp. zu u. wird aus der Kette für eine Temp. von 2354° errechnet u. mit den experimentellen Werten verglichen. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 225. 1311—13. 22/12. 1947.) 338.28

W. Mund und M. van Meersche, *Ergänzende kinetische Studie zur durch  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufenen Reaktion  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$* . Im Anschluß an eine Veröffentlichung von MUND, DE MENTEN DE HORNE u. VAN MEERSCHE (Bull. Soc. chim. belges 56. [1947.] 386) wird eine Versuchsordnung geschildert, die die Genauigkeit der Messungen von Druck u. Widerstand am Widerstandsthermometer steigert. Es werden die Beziehungen angegeben, die die Widerstandsmessung mit der Zus. des Reaktionsgemisches verbinden u. die durch Eichmessungen gewonnen sind. In Tabellen wird über die Versuchsergebnisse berichtet u. die Gültigkeit der in der ersten Veröffentlichung aufgestellten Gleichung für den Reaktionsablauf bestätigt gefunden. Es folgt die Deutung des Reaktionsablaufs als Kettenrk. mit einer Anzahl von Möglichkeiten der Reaktionsfolge. Die Annahme, daß  $\text{H}_2$ -Atome aus dem Quecksilber der App. zum Kettenabbruch beitragen, konnte experimentell nicht bestätigt werden. Zugespitzer  $\text{O}_2$  wirkt ebenso wie die Gefäßwand kettenabbrechend. Der Einfl. der Temp. wird untersucht u. festgestellt, daß die Inhibitorwrkg. des  $\text{O}_2$  mit der Temp. weit rascher wächst als die Wahrscheinlichkeit eines Austausches. (Bull. Soc. chim. belges 57. 88—110. Jan./April 1948. Louvain, Labor. de Chim. Phys.) 224.30

G. Braude, N. Schurmowskaja und B. Bruns, *Kinetik und Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd*. I. Mitt. *Methodik der Vorbereitung von metallischen Katalysatoren aus den Oxyden und deren Handhabung unter Ausschluß von Luft*. App.-Beschreibung zur Red. von Oxyden mit Wasserstoff. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 483—86. April 1948. Moskau, Staatsinst. der Stickstoffindustrie.) 288.31

G. Braude und B. Bruns, *Kinetik und Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd*. II. Mitt. *Über die Bildung von Eisencarbid bei der Hydrierung von Kohlenoxyd am Eisenkatalysator*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben Verss. über die Hydrierung von CO mit  $\text{H}_2$  am Fe-Katalysator bei Temp. zwischen 225—350°. Auf Grund der Unterss. der Reaktionsgase u. des C-Geh. des Katalysators wird abgeleitet, daß die Rk. unter Carbidbildg. nach der Gleichung  $n\text{Fe} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_n\text{C} + \text{H}_2\text{O}$  (I) verlaufen muß, da diese Rk. bedeutend schneller als die Rk.  $n\text{Fe} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_n\text{C} + \text{CO}_2$  (II) vor sich geht. Die Geschwindigkeit der Hydrierung des gebildeten Carbides ist bedeutend geringer als die der Carbidbildg., so daß bei der stationären Rk. der CO-Hydrierung das Carbid existenzfähig ist. Die Carbidbildg. beschränkt sich nicht auf die Oberfläche des Katalysators, sondern geht durch die ganze M. des Katalysators; es wird die Bldg. von  $\text{Fe}_3\text{C}$  angenommen. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird die von EIDUS (C. 1947. 435) gemachte Aussage über die Unmöglichkeit der Bldg. von Carbiden als Zwischenstadium der Hydrierung von CO in Ggw. von Co oder Ni angezweifelt. Zur endgültigen Klärung dieser Frage muß die Geschwindigkeit der Rk. I für Co u. Ni untersucht werden. Es muß experimentell nachgewiesen werden, daß die Geschwindigkeiten der Rkk. I u. II auch beim Ablauf nur auf der Oberfläche des Katalysators ohne Bldg. von Carbidphasen im gleichen Verhältnis zueinander stehen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 487—94. April 1948. Moskau, Staatsinst. der Stickstoffindustrie, Labor. für Katalyse.) 288.31

F. F. Wolkenstein, *Elektronentheorie der Aktivierung und Vergiftung von Ionenkatalysatoren*. Es wird die an der Oberfläche der Ionenkristalle verlaufende heterogene Rk. vom Typus  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$  besprochen, wobei angenommen wird, daß die Dissoziation der adsorbierten Moll.  $\text{A}_2$  u.  $\text{B}_2$  in Atome eine Zwischenstufe der untersuchten Rk. bildet. Die Oberfläche des Kristalles wird als flacher Halbleiter betrachtet, in dem die adsorbierten Moll. die Rolle von Zusätzen spielen u. so gemeinsam mit dem Gitter des Katalysators ein geschlossenes Ganzes bilden. Der Elektronenmechanismus der Dissoziation von adsorbierten Moll. wird als Folge der Wechselwrkg. zwischen den Moll. u. Elektronen sowie den Hohlräumen der Oberflächenebenen des Gitters betrachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird als Funktion der Zahl der Elektronen  $n_1$  u. der Hohlräume  $n_2$  auf den Oberflächenebenen berechnet u. die Abhängigkeit dieser Zahlen von der Menge der fremden Zusätze Z in der Oberflächenschicht des Kristalles abgeleitet. Die erhaltene Formel für die Aktivität steht als Funktion von Z u. der Temp. in qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Bedingungen für die aktivierende u. vergiftende Wrkg. der Zusätze werden abgeleitet u.

die Erscheinung der Modifikation von Ionenkatalysatoren erklärt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 311—30. März 1948. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.31

Ss. B. Anissimow und G. I. Chaidarow, *Katalytische Eigenschaften von Hafnium- und Zirkonoxyd*. Die katalyt. Aktivität von  $HfO_2$  u.  $ZrO_2$  wird an der Rk. der Zers. von A. vergleichend untersucht u. gezeigt, daß die beiden Oxyde, welche sehr ähnliche chem. Eigg. aufweisen u. fast gleiche Atomradien u. Struktur des Krystallgitters besitzen, trotz des großen Unterschiedes im At.-Gew. prakt. gleiche Aktivität bei der Dehydratisierung, sowie bei den Nebenrkk. aufweisen (hauptsächlich Dehydrierung). Das Glühen über  $500^\circ$  führt bei beiden Oxyden zur Desaktivierung des Katalysators. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18, (80.) 40—42. Jan. 1948.) 288.31

H. Bennett, *Chemical formulary*. Philadelphia: The Paint Industry Magazine, 1948. \$ 7,—.

A. L. Elder, E. C. Scott and F. A. Kanda, *Textbook of Chemistry*. New York: Harper & Bros. \$ 4,50.

Joseph Reilly and William Norman Rae, *Physico-Chemical Methods*. Vol. III. London: Methuen. 56 s.

Ralph K. Strong, *Chemistry for the Executive*. New York: Reinhold Pub. Corp. 1947. (440 S.) \$ 6,—.

R. M. Whittaker and A. P. Marlon, *Laboratory Handbook for General Chemistry*. New York: D. Van Nostrand.

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

Louis de Broglie, *Über die Möglichkeit des Auffindens des magnetischen Eigenmoments von Teilchen mit Spin*. Neuere Unterss. von ТИТБАУД (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, [1948.] 482) führten zu Diskussionen über die Möglichkeit des experimentellen Auffindens des magnet. Eigenmoments von Teilchen mit dem Spin  $1/2$ . Vf. kommt auf Grund zweier verschiedenartiger Berechnungen zu dem Schluß, daß es für langsame Elektronen unmöglich sei, durch Experimente das magnet. Eigenmoment nachzuweisen. Für sehr schnelle Elektronen besteht die theoret. Unmöglichkeit nicht mehr, jedoch scheint dies prakt. unmöglich zu sein. Für Teilchen sehr kleiner Masse (im Vgl. zu der des Elektrons) u. Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit besteht dagegen die Unmöglichkeit nicht mehr. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1765—67. 31/5. 1948.) 286.80

H. H. Barschall, J. H. Manley und V. F. Weißkopf, *Messung des Transport- und unelastischen Streuquerschnittes für schnelle Neutronen*. I. Mitt. Methode. Es wird eine Meth. angegeben, den Transport- u. unelast. Streuquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie u. vom Streuwinkel für schnelle Neutronen zu messen. Zunächst werden nur dünne Schichten betrachtet, in denen ein Neutron nur einmal gestreut wird. Das untersuchte Material hat die Form einer Scheibe oder eines Ringes, auf dessen Achse sich Neutronenquelle u. Detektor befinden. Dieser besteht aus einer mit  $H_2$  oder  $D_2O$  gefüllten Ionisationskammer, die erst oberhalb einer gewählten Eichenergie anspricht u. für höhere Energien nahezu konstante Empfindlichkeit besitzt. Schließlich wird gezeigt, wie aus den Meßwerten Transport- u. unelast. Streuquerschnitt zu berechnen sind. (Physic. Rev. [2] 72, 875—80. 15/11. 1947. Los Alamos, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) 388.82

H. H. Barschall, M. E. Battat, W. C. Bright, E. R. Graves, T. Jorgensen und J. H. Manley, *Messung des Transport- und unelastischen Streuquerschnittes für schnelle Neutronen*. II. Mitt. Experimentelle Ergebnisse. (I. vgl. vorst. Ref.) In Anwendung der in der I. Mitt. diskutierten Meth. wird die Streuung von schnellen Neutronen an C, Be,  $^{10}B$ ,  $^{11}B$ ,  $BeO$ , Al, Fe, Cu, Co, Ni, Ta, W, Au u. Pb gemessen. Zur Erzeugung der Neutronen werden der Li-(p,n)-Prozeß mit 0,2, 0,6, 1,5 MeV u. der D-D-Prozeß mit 3 MeV verwendet. Die Tabellen enthalten den unelast. Streuquerschnitt unter Vernachlässigung etwaiger Mehrfachstreuung u. anisotroper Empfindlichkeit des Zählgerätes u. den Transportquerschnitt, korr. für Mehrfachstreuung. (Physic. Rev. [2] 72, 881—88. 15/11. 1947. Los Alamos, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) 388.82

Leo Seren, Herbert N. Friedlander und Solomon H. Turkel, *Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen durch Aktivierung*. Mit Hilfe der Aktivierungsmeth. wird der Einfangquerschnitt für therm. Neutronen bei  $^{131}I$  isotopen gemessen. Dazu wird das Präp. in einem Graphit- oder  $D_2O$ -Pile mit Neutronen gesätt. u. dann die Halbwertszeit der auftretenden K- oder  $\gamma$ -Strahlung gemessen. Durch letztere kann man zugleich das aktivierte Isotop identifizieren. Die Fehlergrenze der berechneten Werte liegt meist bei 20%. Einige neue Kernrkk. wurden gefunden. — Die obige Meth. wird schließlich mit der Absorptionmeth. verglichen, bei der aus der Absorption eines Stoffes, nicht eines Isotops, unter Vernachlässigung der Streuung der Einfangquerschnitt

errechnet wird. (Physic. Rev. [2] 72. 888—901. 15/11. 1947. Chicago, Ill., Univ., u. Argonne-National Labor.) 388.82

W. W. Beeman, *Der Neutronenstreuquerschnitt bei der Cadmiumresonanz.* Der Neutronenstreuquerschnitt für die Cd-Resonanz,  $^{117}\text{Cd}$ , Spin  $\frac{1}{2}$ , Resonanzenergie 0,176 eV, wurde mit Hilfe eines Neutronenstrahles aus einem Krystallmonochromator bei einer Energiebreite von einem Viertel der Resonanzbreite u. unter einem Winkel von  $35\text{—}180^\circ$  zur Richtung des Primärstrahls untersucht. Trotz Abschirmung war die Streuung klein gegenüber der des Raumhintergrundes. Nach Korrektur ergab sich ein Streuquerschnitt von  $40 \pm 15 \cdot 10^{-24}$  qcm. Ist nun der Streuquerschnitt klein gegenüber dem Gesamtquerschnitt, so ergibt sich nach der BREIT-WIGNER-Formel für Einfachresonanz ein Streuquerschnitt von  $38 \cdot 10^{-24}$  qcm, wenn der Spin des zusammengesetzten Kernes 1 gesetzt wird. Dieser Wert kommt bei obiger Rk. allein in Frage, während unter Beachtung aller Nebenumstände der Spin 0 nicht möglich ist. (Physic. Rev. [2] 72. 986—87. 15/11. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 388.82

R. J. Finkelstein, *Streuung von Neutronen in Polykrystallen.* Ein Krystall wird als ein Gitter vom isotropen Oscillatoren gleicher Frequenz angesehen. Für einen EINSTEIN-Krystall wird die unelast. Streuung höherer Ordnung für Neutronen, verbunden mit Emission einer beliebig großen Zahl von Schallquanten berechnet. Ihre Best. ist infolge der Schwierigkeit der Rechnung für einen DEBYE-Krystall noch nicht durchgeführt worden. Die unelast. Streuung ist isotrop u. nicht kohärent, während die elast. des gleichen Krystallmodells kohärent u. interferierend ist. Das gleiche gilt auch für einen EINSTEIN-Polykrystall. Der elast. Streuquerschnitt wird groß für Energien von etwa 1 V u. unterscheidet sich nicht abschätzbar von den früher berechneten Werten für einen DEBYE-Krystall. (Physic. Rev. [2] 72. 907—13. 15/11. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 388.82

Edwin M. McMillan und Herbert F. York, *Wirkungsquerschnitt für die Reaktion  $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$  bei 90 MeV.* (Vgl. C. 1948. II. 931.) Ausgedehnte Studien (THORNTON u. SENSEMANN, C. 1948. II. 930; CHUFFY u. McMILLAN, C. 1948. II. 931; McMILLAN u. MILLER, C. 1948. II. 931) haben ergeben, daß sich bei der Bldg. von  $^{11}\text{C}$  durch Beschuß mit Deutonen, Heliumionen u. Protonen der Wirkungsquerschnitt nicht mehr ändert, wenn die Energie der bombardierenden Teilchen einen bestimmten Wert übersteigt. Für den Beschuß mit Neutronen fehlten hierüber bisher experimentelle Unterlagen. Die Ausdehnung der Theorie auf den Neutronenfall würde ergeben, daß auch hier von 60 MeV ab mit einer Konstanz des Wirkungsquerschnittes zu rechnen sei. Vff. geben einen Umriß ihrer Versuchsanordnungen u. Ergebnisse mit Neutronenbeschuß. Die mittlere Neutronenenergie betrug 90 MeV. Der konstante Wirkungsquerschnitt ergab sich zu  $(0,022 \pm 0,004) \cdot 10^{-24}$  qcm, während er bei Protonen  $0,073 \cdot 10^{-24}$  qcm ist. Das experimentelle Verh. der Querschnitte ist also 3,3. Ein Vgl. ergibt, daß 27% der Protonenstöße u. 8% der Neutronenstöße zur Umwandlung in  $^{11}\text{C}$  führen. Eine theoret. Begründung für diese Rkk. ist durch SERBER (Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 1114; HECKROTTE u. WOLFF, ib. [2] 73. [1948.] 265) gegeben worden. Verss. der Vff. zur Best. des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte ergaben Werte zwischen 2,5 u. 4. (Physic. Rev. [2] 73. 262. 1/2. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics, Radiation Labor.) 333.82

Walter H. Barkas, *Bemerkung über die Zerfallsenergie von  $^{24}\text{Na}$  und  $^{28}\text{Al}$ .* Eine Erörterung der in der Literatur vorgenommenen Berechnungen der Zerfallsenergie von  $^{24}\text{Na}$  u.  $^{28}\text{Al}$  ergibt, daß, während bei  $^{24}\text{Na}$  keine Anomalie vorliegt, bei  $^{28}\text{Al}$  nach den neuesten Ergebnissen die Zerfallsenergie um mindestens 1 MeV höher liegt als der theoret. Wert. Dieser Unterschied liegt entweder an einer fehlerhaften Voraussetzung in der früheren Arbeit des Vf. (vgl. C. 1940. I. 330) oder am Vorhandensein einer zusätzlichen unerwarteten abgeschlossenen Schale. (Physic. Rev. [2] 72. 346. 15/8. 1947. San Francisco, Calif., Office of Naval Res.) 194.85

J. L. Fowler und Louis Rosen, *Energieverteilung der Bruchstücke bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  durch langsame und schnelle Neutronen.* Für langsame u. schnelle Neutronen wurde die Energieverteilungskurve der bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  entstehenden Bruchstücke gemessen. Dazu diente eine FRISCH-Gitterionisationskammer mit einem 10-Kanal-Amplitudenunterscheider, der im gleichen Labor. entwickelt wurde. Die schnellen Neutronen hatten eine Energie von etwa 4,2 MeV, die langsamen wurden durch Abbremsung in Paraffin gewonnen. Es ergab sich in Übereinstimmung mit Messungen von JENTSCHKE u. DEUTSCH, daß die Energieverteilungskurve der Spaltstücke unabhängig von der Neutronenenergie ist, ebenso das Verhältnis der Zahlen der Teilchen für die beiden wahrscheinlichsten Energiewerte. Die große Zahl von



Messungen läßt vor allem darauf schließen, daß bei 1000 zerfallenden Kernen weniger als einer in 3 Bruchstücke zerfallen kann. Für  $^{232}\text{Th}$  ergibt sich ein entsprechendes Resultat. Es erscheint möglich, daß für Isotope die größten Wahrscheinlichkeiten mit wachsender Atomnummer sich nähern u. damit die Spaltung symm. wird. Für diesen Schluß fehlt jedoch noch weiteres experimentelles Material. (Physic. Rev. [2] 72. 926—30. 15/11. 1947. Los Alamos, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) 388.85

Jean Heidmann, *Über durch Mesonen hervorgerufene Kernspaltungen*. Es können 46 Spaltungen dadurch erklärt werden, daß das Meson von einem Kernnucleon, das dessen Massenenergie als kinet. Energie übernimmt, eingefangen wird u. es wieder verläßt, indem letzteres beim Durchgang etwas angeregt wird. Ein Meson 315, das von einem leichten Kern eingefangen wird, erregt ein Nucleon von 150 MeV u. gibt im Mittel bei seinem Durchgang auf etwa  $2,4 \cdot 10^{-13}$  cm etwa 50 MeV ab. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Formel von CÜER u. MORAND (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 659), denn sie ergibt einen Wert für die Kernwechselwirkungskonstanten  $g$  für Mesonen 315 von  $g^2/\hbar c = 1/2,4$ . Die Mesonen 315 sind in Emulsionen 5mal wirksamer als die Mesonen 200. Für die Wahrscheinlichkeit einer Ladungsänderung für Nucleonen wird die Größenordnung 0,2—0,3 unter der Voraussetzung gefunden, daß das schnelle, vom Kern emittierte Neutron diesen als Proton durchsetzt u. dabei einen Energieverlust von etwa 25 MeV erleidet. Falls durch Wechselwrg. im Kern die Mesonen 200 zu neutralen Mesonen werden, wird dieser Vorgang prakt. keine Rolle spielen, denn von 46 Spaltungen werden nur 3 von einem Meson 200 verursacht. Alle anderen Spaltungen werden durch Mesonen 315 verursacht, 31 bei einem leichten u. 12 bei einem schweren Kern. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1816—17. 31/5. 1948.) 286.100

Jacques Gosselin, *Über die Rotverschiebung in Nebelspektren und die Entwicklung des Universums*. Die Rotverschiebungen in Nebelspektren werden ohne die Annahme außergewöhnlich großer Geschwindigkeiten der fernen Objekte unter folgenden Annahmen gedeutet: 1. Ihre Eigengeschwindigkeiten auf der Raumkugel sind zu vernachlässigen. 2. Die Emissionsfrequenzen sind zeitlich konstant. 3. Die Krümmung des Weltalls ist eine (augenblicklich wachsende) Funktion der Zeit. Sie läßt sich aus einer Differentialgleichung ableiten. Die Theorie führt eine absol. Zeit ein, der Energietensor geht nur über die Integrationskonstante ein. Ausblick auf die Kernphysik. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 228—30. 19/1. 1948.) 194.134

Évry Schatzmann, *Über die Wahrscheinlichkeit einer Kernreaktion*. Es wird die Rolle erörtert, die die Rk.  $^1\text{H} + ^1\text{H} = ^2\text{D} + e^+$  in der Energiebilanz der weißen Zwerge spielt. In den Fällen 40 Eridani B u. Van Maanen 2, für die Rechnungen durchgeführt werden, stehen die Ergebnisse mit den Beobachtungen im Einklang, wenn die fragliche Rk. als erlaubt angesehen wird. Bei Van Maanen 2 wird dadurch die Anwesenheit der Linien des  $\text{Ca}^+$ -Spektr. erklärt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 67—68. 5/1. 1948.) 194.134

Renée Canavaglia, *Über die Änderung des Elektronendruckes und der Gravitation von  $\delta$  Cephei mit der Phase*. Aus einer experimentellen Best. der BALMER-Diskontinuität von  $\delta$  Cephei wird auf die Änderungen des Elektronendruckes  $p_e$  u. der Gravitation  $g$  geschlossen. Aus einem Diagramm von CHANDRASEKHAR ergibt sich der mittlere Elektronendruck für die opt. Tiefe zu 0,6; das Diagramm wird nach der Seite geringerer Temp. verlängert. Die Änderungen der effektiven Werte von  $p_e$  u.  $g$  stehen in guter qualitativer Übereinstimmung mit einer einfachen schemat. Darst. der Pulsation. Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den aus Wachstumskurven erhaltenen Angaben von PANNEKOEK (Zeeman Kongreß Amsterdam 1946. 761). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 466—68. 9/2. 1948.) 194.134

Gordon Newstead, *Dreifach magnetische Ionenaufspaltung von an der  $F_2$ -Schicht reflektierten Strahlen*. Die dreifache Aufspaltung in einem Frequenzgebiet von 1,5 bis 13 MHz wurde am besten zwischen 17 u. 20 Uhr Ortszeit erhalten. Die Aufnahme zeigt den ordentlichen u. den außerordentlichen Strahl mit den krit. Frequenzen 7,6 u. 8,5 MHz u. den 3. Strahl mit der krit. Frequenz von 7,0 MHz. Diese krit. Frequenzen entsprechen etwa der APPLETON-HARTREE-Reflexionsbedingung für  $\mu = 0$ , nach der für den 3. Strahl eine krit. Frequenz von 6,7 MHz erhalten wird, falls Stöße vernachlässigt werden. Der Unterschied, der außerhalb der Fehlergrenze liegt, soll durch Zusammenstöße von Ionen verursacht sein. Die 3fache Aufspaltung ist teilweise von E-Ionisation begleitet u. scheint unter gestörten Bedingungen vor sich zu gehen. (Nature [London] 161. 312. 28/2. 1948. Hobart, Univ. of Tasmania, Electr. Engng. Dep.) 286.134

Darragh E. Nagle, Renne S. Julian und Jerrold R. Zacharias, *Die Hyperfeinstruktur von atomarem Wasserstoff und Deuterium*. Mit einer Molekularstrahlapp., ähnlich der früher von ZACHARIAS (Physic. Rev. [2] 61, [1942.] 270) beschriebenen, führen Vff. Messungen der Hyperfeinstrukturaufspaltungen von atomarem H u. D aus. Die Frequenzen wurden gemessen durch direkten Vgl. mit dem 5Mc-Standard der Radiostation des BUREAU OF STANDARDS. Infolge von Streufeldern der Ablenk- u. Fokussiermagnete wird das homogene Magnetfeld, in dem die Übergänge stattfinden, gestört, so daß die Linien breiter werden als der theoret. durch  $\Delta\nu \cdot \Delta I' \sim I$  bedingte Wert. — Der Abstand der Niveaus  $F = 0$  u.  $F = 1$  für H ergibt sich zu  $1420,47 \pm 0,05$  Mc; der Abstand zwischen  $F = 1/2$  u.  $F = 3/2$  bei D ist  $327,380 \pm 0,003$  Mc. Die Ergebnisse stimmen mit denen von NAFE, NELSON u. RABI (Physic. Rev. [2] 71, [1947.] 914) ungefähr überein, stehen aber im Widerspruch zu den nach der FERMISCHEN Formel unter Zugrundelegung der magnet. Momente nach MILLMAN u. KUSCH (C. 1942. I. 3171) berechneten Aufspaltungen. Dagegen stimmt das Verhältnis  $\Delta\nu(H): \Delta\nu(D) = 4,33890 \pm 0,00016$  mit dem nach FERMIS Formel u. mit dem Verhältnis der magnet. Momente nach KELLOGG, RABI, RAMSEY u. ZACHARIAS (C. 1942. I. 453) berechneten über Erwartung gut überein. (Physic. Rev. [2] 72. 971. 15/11. 1947. Cambridge, Mass., M. I. T.) 194.136

B. A. Scott, *Photometrische Messung der spezifischen Oberfläche*. Nach Messungen der Lichtfortpflanzung durch wss. Aluminiumoxyddispersionen läßt sich die wirksame projizierte Fläche A pro Gewichtseinheit des Pulvers nach einer vom Vf. angegebenen Gleichung aus der Intensität des einfallenden u. zerstreuten Lichtes, dem Faktor für die Opaleszenz, der Konz. des Pulvers pro Vol.-Einheit u. der Weglänge errechnen. Da bei der graph. Darst. von A gegen die 4. Potenz der Wellenlänge des einfallenden Lichtes eine Gerade resultiert, kann man durch Extrapolation bis zum Schnittpunkt mit der A-Achse den Wert für die projizierte Fläche  $A_0$  bestimmen, für die die Wellenlänge im Vgl. zur Teilchengröße sehr klein ist; in diesem Fall gilt ferner nach SINCLAIR:  $A_0 = 2 A_G$ , wobei  $A_G$  die geometr. projizierte Fläche, entstanden durch Brechung u. Zerstreung, bedeutet. Die spezif. Oberfläche der Teilchen ergibt sich in ungefährer Annäherung zu  $4A_G$ . Mit Hilfe einer photoelektr. App. wurde diese Meth. für calciniertes  $Al_2O_3$  u. Tonerdehydrat angewendet u. die Resultate wurden in guter Übereinstimmung mit Werten für die spezif. Oberfläche nach mkr. Messungen oder solchen aus der Sedimentation u. Luftdurchlässigkeit gefunden. Sie ergibt gute Abschätzungen für die spezif. Oberfläche von  $Al_2O_3$ -Pulvern in einem Bereich von 1,000—40,000 qcm/g u. kann auch für andere durchscheinende kryst. Materialien angewendet werden. (Nature [London] 161. 358—59. 6/3. 1948. Gerrards Cross, Bucks., Chalfont Park, Brit. Aluminium Co., Ltd., Res. Labor.) 311.138

Maurice Lévy, *Die Anisotropie des natürlichen Drehvermögens*. Nach der Theorie der natürlichen Drehung von ROSENFELD (Z. Physik 52, [1929.] 161) ist es unmöglich, einen mit dem Mol. verbundenen Vektor anzugeben, aus dem sich eine Fläche des Drehvermögens herleiten ließe. Die vom Vf. entwickelte Meth. führt eine ausgezeichnete Richtung durch ein longitudinales elektr. oder magnet. Feld ein. Es werden Ausdrücke abgeleitet 1. für die Wrkg. eines longitudinalen elektr. Feldes auf das Drehvermögen nicht polarer Moll.; 2. für die Wrkg. eines longitudinalen elektr. oder magnet. Feldes auf das Drehvermögen polarer oder paramagnet. Moleküle. Letzterer wird angewandt auf das Molekularmodell von KUHN, das von CONDON (C. 1938. I. 1306) quantentheoret. behandelt wurde. Mittels der Meth. von KIRKWOOD (C. 1937. II. 1552) werden allg. Ausdrücke für Mol.-Gruppen als Funktion der Polarisierbarkeit abgeleitet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 652—54. 23/2. 1948.) 194.139

Louis Herman und Renée Herman, *Die Entwicklung des Phosphoreszenzspektrums von Krypton*. Experimente über die Phosphoreszenz von Kryptongas in elektr. Entladungsröhren ergaben, daß nach Unterbrechung der Entladung bei hohen Drucken die relative Intensität der p-d-Serien schwächer ist als bei niedrigen Drucken, ganz im Gegensatz zur theoret. Erwartung. Zur Deutung dieser Beobachtungen wird angenommen, daß die Abweichungen von den Rekombinationsgesetzen von der Wrkg. der benachbarten Atome herrühren. Es kommen instabile Moll. aus einem neutralen Atom u. einem Ion ins Spiel. Die Rekombination erfolgt in 2 Stufen: 1. Elektrostat. Anziehung des freien Elektrons durch ein komplexes Ion. 2. Zerlegung des instabilen Mol.  $Kr^+Kr$  u. Einfangung des Elektrons auf einem angeregten p-Niveau nahe der Ionisationsgrenze. Das Ionisationspotential eines solchen Mol. ist etwas niedriger als das von  $Kr I$ , u. sein Rekombinationsspektr. wird danach von  $Kr^+$  emittiert, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Im kontinuierlichen Spektr. sind 2 Anteile zu

unterscheiden, ein schwacher, der während der Phosphoreszenz emittiert wird, u. ein starker, der von schnellen Elektronen angeregt wird. Dieser letztere ist ein Elektronenbremsspektr. im Felde des komplexen Ions oder auch ein Anregungsspektr. des Ions durch Elektronenstoß. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 654—56. 23/2. 1948.)  
194.140

W. M. Kudrjawzewa und G. I. Ssinjapkina, *Temperaturstrahlung des Zinkoxyds*. Wie Vff. früher (KUDRJAWZEWA, SSINJAPKINA, LITWINOWA u. GASTING, Memoiren der staatl. Tomsker Univ. [1948.] Nr. 8) nachgewiesen haben, erfährt die Absorption des ZnO bei Temp.-Steigerung eine Verschiebung in dem sichtbaren Teil des Spektrums. Eine ähnliche Verschiebung eines Nebenmaximums der Temp.-Strahlung bei Steigerung der Temp. von 800 auf 950° wird in der vorliegenden Unters. nachgewiesen. Zn wird verbrannt u. der Rauch auf einer Porzellanplatte niedergeschlagen. Es wird dabei im PULERIC-Photometer die Strahlungshelligkeit des ZnO mit der Helligkeit von ZnO verglichen, das bei Zimmertemp. mit einer konstanten Lichtquelle beleuchtet wird. Gepreßtes ZnO leuchtet blaugrün, dem zusätzlichen Strahlungsmaximum entsprechend. Die Strahlung des *Schwarzen Oxyds* ist bei allen Temp. intensiver als jene des ZnO u. ZnS. Die Ergebnisse zeigen, daß die Eigenheiten der ZnO-Strahlung mit der Absorption u. dem Strahlungsgesetz (Formel für  $\epsilon_r$ , unter Berücksichtigung des KIRCHHOFFSchen Gesetzes) übereinstimmen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 59. 1411—14. 11/3. 1948. Tomsk, Staatl. Kuibyschew-Univ., Sibir. physikotechn. Inst.)  
261.140

J. M. Stevels, *Schmelzbarkeit und Ausdehnungskoeffizient von Glas*. Vf. gibt eine kurze Einführung in den Krystallaufbau der Materie u. legt dar, daß der Glaszustand dadurch gekennzeichnet ist, daß der Zusammenhang der Polyeder, welche die Krystallstruktur bilden, an einzelnen Stellen unterbrochen ist. — Wenn man eine Anzahl von Krystallgittern, die aus dem gleichen Polyedertypus aufgebaut sind, betrachtet, hängt die Anzahl der Kationen  $m$ , mit denen ein Sauerstoffion verbunden ist, ab von der Ladung  $p$  dieses Kations. Da Elektronneutralität in dem Syst. bestehen muß, gilt die Gleichung  $2/m = p/3$ , wenn das Syst. aus Dreiecken von Sauerstoffionen besteht. D. h. wenn  $m$  kleiner wird, wächst  $p$  oder mit anderen Worten, das Netzwerk der Krystalle ist um so weitmaschiger, je höher die Ladung des betreffenden Kations liegt. — Vf. gibt die folgenden Bedingungen für glasbildende Oxyde an: 1. Jedes O-Ion ist mit nicht mehr als 2 Kationen verbunden. 2. Die O-Polyeder binden einander mit den Ecken, nicht mit Seiten oder Flächen. 3. Die Anzahl der O-Atome, die ein Kation umgeben, muß klein sein (3 oder 4). 4. Wenigstens 3 Ecken der O-Polyeder müssen mit anderen Polyedern verbunden sein. Diese 4. Bedingung gibt den Zusammenhang des Netzwerks an. Alle krystallinen Oxyde, die ein Glas bilden können, erfüllen die oben genannten, von ZACHARIASEN aufgestellten Bedingungen. Umgekehrt kann jedes Oxyd, das diese Bedingungen erfüllt, im Glaszustand erscheinen. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie u. Praxis zeigt, daß damit die wesentlichen Struktureigg. des Glaszustandes gefunden wurden. — Es gehören also immer glasbildende Oxyde u. Netzwerkbildner zusammen. Als Netzwerkbildner treten Si, B u. a. auf. In einer Tabelle zeigt Vf. einen Überblick über das Period. Syst. der Elemente, aus dem die Stellung dieser Netzbildner in den Gruppen III, IV u. V des Period. Syst. deutlich wird. Für die Zusammenhänge zwischen Netzwerkbildnern u. glasbildenden Oxyden im Krystallverband gibt Vf. zwei Gleichungen an, mit deren Hilfe sich die gegenseitige Beziehung zweier Gläser im Hinblick auf F. u. Ausdehnungskoeff. voraussagen läßt. Ein ähnliches Beispiel der Übereinstimmung von Theorie u. Praxis leitet Vf. für Borsilicatglas ab, wobei die Übereinstimmung durch Tabellen zahlenmäßig belegt wird. (Sheet Metal Ind. 25. 759—65. April 1948.)  
330.143

O. Emersleben, *Die Gitterenergie des Steinsalzkrystals in Abhängigkeit vom Exponenten der Kraftfunktion*. Berechnungen im Anschluß an die Arbeit von BINGEL (C. 1948. I. 651), bei denen moderne Ergebnisse der höheren Mathematik prakt. angewandt werden. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Berechnungen etwa folgendermaßen zusammen: Bei einem Kraftgesetz der Gestalt  $\phi = e^2/a^s$  (= Potential eines Ionenpaares mit dem Abstand  $a$  u. den Ladungen  $\pm e$ ) ist die Gitterenergie pro Ladungspaar durch  $\Phi_{NaCl} = -A \cdot e^2/a^s$  gegeben, wobei die Konstante  $A$  vom Gittertyp u. dem Exponenten  $s$  des Kraftgesetzes abhängt. Für Gitter vom NaCl-Typ liegt  $A$  für  $s > 0$  zwischen 1 u. 6, mit  $s$  monoton steigend. Die Steigung hat in der Gegend  $s = 3/2$  ihren größten Wert (Wendepunkt der Kurve). (Arch. Metallkunde 2. 15—18. Jan. 1948.)  
145.144

Gerhard Reinacher und Erich Scheil, *Elastizitätsmodul und Dämpfung von Zink-Einkrystallen*. Die Orientierungsabhängigkeit des E-Moduls u. der mechan. Dämpfung

bei 20° wurde an Zn-Einkristallen, die in üblicher Weise im zylindr. Schmelzgefäß gezüchtet wurden, mittels des akust. Meßgerätes von FÖRSTER gemessen u. gute Übereinstimmung mit den früher von GRÜNEISEN u. GREENS ermittelten Worten gefunden. An verschied. orientierten Einkristallen wurde die Temp.-Abhängigkeit des E-Moduls u. der Dämpfung bei Temp. von 10—400° bestimmt. (Z. Metallkunde 39. 231—32. Aug. 1948. Stuttgart, KWI für Metallforschung.) ●393.144

André Guinier und Gérard Fournet, *Verwendung eines Doppelmonochromators bei der Untersuchung der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen.* (Vgl. C. 1948, I. 529.) Die Unters. der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen erfordert eine ganz bes. gute Reinigung des ausgesonderten monochromat. Röntgenlichtes von kontinuierlichem Untergrund. Diese wird erreicht durch eine Doppelmonochromatoranordnung mit 2 gekrümmten Kristallen in paralleler oder antiparalleler Stellung. Auch bei unvollkommener Fokussierung des Bündels im ersten Brennpunkt werden alle Strahlen vom zweiten Kristall reflektiert, u. die Fokussierung durch den zweiten Kristall ist so gut, daß ein Austrittsspalt wegfallen kann. Bei antiparalleler Stellung der Kristalle ist die austretende Intensität größer, im zweiten Fall wird größere Spektralreinheit erreicht;  $K\alpha_1$  u.  $K\alpha_2$  können durch Justierung des zweiten Kristalls getrennt werden. Der App. wurde benutzt zur Best. der Größe des Hämoglobinmol. in verd. wss. Lsg. (bis 5%). Es ergab sich ein Radius von 23 Å in bester Übereinstimmung mit den Resultaten von PERUTZ (vgl. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. [1947.]83), die aus der Kristallstruktur erhalten wurden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 656—59. 23/2. 1948.) 194.146

I. M. Roitman und Ja. B. Friedman, *Vom Einfluß der richtungwechselnden plastischen Deformation auf metastabile Legierungen.* Als Deformation mit Zeichenwechsel wurde Biegung u. bes. Torsion gewählt, die besser mit Richtungswechsel durchführbar sind als Ausziehen u. Zusammenpressen. Die der Prüfung unterworfenen Legierungen waren: 1. Cr-Mn-Si („30 ChGSsA“), 2. Cr-Ni-Mo („40 ChNMA“), 3. Al-Legierung vom Typ Al-Mg-Zn, 4. Al-Legierung vom Typ Duralumin, 5. Legierung B-95 (W-95?), 6.—7. zum Vgl. techn. reines Fe u. Cu. Es wurde bis zur gegebenen Belastungsstärke u. bis zum gegebenen Deformationsgrad mit Richtungswechsel belastet. — Während gehärtete u. angelassene (200—500°) Stähle sich bei dieser Wechselbelastung entfestigen, verfestigen sich gehärtete u. gealterte Al-Legierungen, reine Metalle u. abgebrannte (830°) Legierungen. Die verallgemeinerten Kurven dieser beiden verschieden reagierenden Gruppen zeigen auch dieselben Unterschiede u. Gemeinsamkeiten beider Gruppen: der im Gleichgewicht befindlichen Legierungen u. Reinmetalle, u. der angelassenen Stähle, die metastabile Struktur aufzeigen. Die Al-Legierungen behalten bei der Härtung auch ihr Grundgitter, während die Stahlsorten, auf Martensit gehärtet, das Austenitgitter verlieren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 57. 897—99. 21/9. 1947. Allunions-Inst. der Flugzeugwerkstoffe.) 261.148

G. I. Pokrowski und W. I. Lichtman, *Die Strukturänderungen eines Metalls bei Einwirkung einer kondensierten elektrischen Entladung.* Vff. lassen auf ein Al-Plättchen von 4 mm Stärke die Entladung eines Kondensators (6  $\mu$ F) mit einer Potentialdifferenz von 5 kV in 3 mm Abstand einwirken u. untersuchen die Gefügeänderungen mit dem Elektronenmikroskop. Die Einw. der Stoßwelle der kondensierten Entladung u. der ionisierten Luft von hoher Temp. mit anschließender rascher Abkühlung führt zur Bldg. eines sehr dispersen harten metall. Films auf der Oberfläche, der so rasch erstarrt, daß sich darin keine Mikrokrystalle von merklicher Größe ausbilden; der Film macht daher den Eindruck einer amorphen glasartigen Masse. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 59. 687—89. 1/2. 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR. u. Militär-Ingenieur-Kuibyschew-Akad.) 185.148

Konrad Schubert, *Anwendung des Bandmodells der Elektronentheorie auf die Kristallchemie der Legierungen.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1948, II. 561.) Die mit den  $\beta$ -Messing-Phasen verwandten Strukturen wie  $\gamma$ -Messing,  $\text{Ni}_3\text{Al}_3(\text{D}_{5,13})$ ,  $\text{PtAl}_3(\text{C}1)$ ,  $\text{NiGa}_2$  ( $\gamma$  Ms-Typ mit Lücken) sind dadurch ausgezeichnet, daß stets die FERMI-Kugel der Valenzelektronen die BRILLOUIN-Ebene (110) der B2-Unterstruktur, auf die sich alle diese Typen beziehen lassen, tangieren. Bezeichnet also V die Valenzelektronenkonzentration u. D das Verhältnis der Atomanzahl in der Elementarzelle zu der Atomanzahl in der zum B2-Typ aufgeführten Zelle (Atomanzahlverhältnis) so wird die Gleichung  $\text{VD} = 1,5$  bis 2 erfüllt sein; sie wird an einer Anzahl bin. u. tern. Legierungen verifiziert. Diese

Morphotropieregel wird auf DAVES-Phasen als bes. elektronenarme Phasen ausgedehnt. Ferner werden weitere Strukturen, die bisher als Ausnahmen von der HUME-ROTHERY-Regel angesehen wurden, in diese Zusammenhänge eingeordnet, indem bestimmte Annahmen über Elektronenrücktritt gemacht werden (Übergang von Elektronen aus einem Valenzband in ein Band, dessen Ortsamplitude  $\psi$  den wahrscheinlichsten Ort des Elektrons näher an den Atomkern verlegt). Für die Anionenpackungen, bei denen das Anion in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet ist u. das Kation nach Maßgabe der Elektronenneutralität u. der Radienquotienten in den Lücken eingebaut ist, wird die Gleichung  $DV = 2$  begründet u. gezeigt, daß diese umfassende Morphotropiebeziehung durch die Elektronentheorie verständlich wird. Zum Schluß werden Bandeffekte in verschied. bin. Systemen besprochen. (Z. Metallkunde 39. 88—96. März 1948. Stuttgart, KWI für Metallforsch.) 244.148

Werner Köster, Ulrich Zwicker und Kurt Moeller, *Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Kenntnis des Systems Kupfer-Nickel-Aluminium*. Die Gebiete prim. Krystallisation wurden durch mkr. u. röntgenograph. Unters. festgelegt u. die Aufteilung der Konzentrationsebene des Syst. Cu-Ni-Al bei 900, 700 u. 500° bestimmt. Aus diesen Unterlagen wird der Gleichgewichtsablauf im gesamten untersuchten Syst. abgeleitet. Im Gegensatz zu der tern. Phase des Syst. Cu-Al-Zn hat die tern. Krystallart des Syst. Cu-Ni-Al in ihrem gesamten Konzentrationsbereich dieselbe Struktur. Die  $\delta$ -Phase wandelt sich strukturell mit Aufnahme von Cu etwas ab. (Z. Metallkunde 39. 225—31. Aug. 1948. Stuttgart, KWI für Metallforsch. u. Göttingen, Univ., Inst. für allg. Metallkunde.) 393.148

Charlotte E. Moore, Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. Vol. 1, Sect. 1: The spectra of hydrogen, deuterium, helium, lithium, beryllium, boron, carbon, nitrogen, oxygen and fluorine. Washington: Government Printing Office. 1948. (111+75 S.)

L. Page, Introduction to theoretical physics. New York: D. Van Nostrand. 1947. \$ 7.—

R. Renaut, Atomistique et Chimie générale. La matière, tome I. Paris: Dunod. 1948. (426 S. m. 61 Fig.)

H. De Wolf Smyth, Atomenergie und ihre Verwertung im Kriege. Basel: Ernst Reinhard. 1947. (353 S.)

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

Terrell L. Hill, *Physikalische Wechselwirkung von Elektronen mit dielektrischen Medien*. Zur Theorie der Lsgg. von Metallen in fl. Ammoniak. Verbesserte Wiederholung der wellenmechan. Rechnungen von Ogg (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 668) über die Energiezustände von Einzelelektronen u. Elektronenpaaren, eingebettet in Kugelhohlräume in dielektr. Medien, läßt die Existenz eines beträchtlichen Anteils von Elektronenpaaren vermuten. Berücksichtigung des Einfl. einer Bewegung der Elektronen in ihrem Hohlraum auf die Polarisation des Mediums. (J. chem. Physics 16. 394—99. April 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 292.161

Madeleine Chenot, *Die Erzeugung einer Gleichspannung durch eine Hochfrequenzgasentladung*. In einem Entladungsrohr hat Vf. eine Hochfrequenzentladung (H<sub>2</sub>, einige Tausendstel bis Hundertstel Torr bzw. Hg bei Sättigungsdruck) durch äußere Elektroden gezündet u. durch ein Elektrometer festgestellt, daß zwischen zwei weiteren Elektroden im Inneren der Röhre unter bestimmten Bedingungen (unsymm. Lage der äußeren Elektroden zu den inneren!) ein Gleichpotential entsteht. Die Höhe desselben ist abhängig von der Elektrodenlage u. der Höhe der Stromstärke der Hochfrequenzentladung. Bei einer Hochfrequenzspannung von z. B. 600 V erhält man maximal 480 V Gleichspannung bei maximal 1 mAmp Strom. Die Frequenz der erregenden Spannung lag bei 50—100 MHz. Vf. diskutiert kurz den Mechanismus des Entladungsvorganges. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 45—46. 5/7. 1948.) 251.163

M. Je. Blanter, *Der elektrische Widerstand von Fe-Cr-C-Legierungen bei hohen Temperaturen*. Vf. untersucht die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Fe-Cr-C-Legierungen von 20—1200°; 0—20,4% Cr, 0,12—1,41% C (19 Proben). Parallel wurden röntgenograph. die vorhandenen Carbide identifiziert: Fe<sub>3</sub>C, (Fe, Cr)<sub>3</sub>C, (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, (Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Bei reinen Fe-C-Legierungen wurde bei etwa 750° eine Richtungsänderung der Leitfähigkeits-Temp.-Kurven gefunden, welche auf die Perlit-Austenit-Umwandlung zurückgeführt wird: die Widerstandszunahme wird geringer. Sowohl Cr wie C-Zusatz erhöhen den spezif. Widerstand  $\rho$ . Bes. der Temp.-Koeff. des  $\rho$  wird durch Cr-Zusatz erhöht, Maximum bei 3% Cr mit  $d\rho/dT = 8 \cdot 10^{-4}$  im Austenitbereich. Bei 11% Cr ruft die Austenitumwandlung eine Abnahme von  $\rho$  hervor. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 549—56. 1947. Moskau, Ordshonikidse-Flugzeug-Inst.) 177.166

Hermann Fahlenbrach, *Über die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und der Nachwirkung ferromagnetischer Werkstoffe*. Es wurden zwischen —200° u. den CURIE-

Punkten die Permeabilität-Feldstärke-Kurven u. die magnet. Nachwrgk. bei techn. Reineisensorten, Fe-Si-, Fe-Ni- u. Fe-Cr-Al-Legierungen mit 50periodigem Wechselstrom gemessen. Dabei wurde eine Reihe anomaler Temp.-Bereiche der Permeabilität gefunden, in denen allein u. immer auch magnet. Nachwrgk. vorhanden ist. Diese Ergebnisse stützen die SNOEKSEsche Theorie (C. 1938, II. 3215; 1939, II. 1642) der magnet. Nachwirkung. Mit zwei Ausnahmen, bei denen Werkstoffe mit starken heterogenen Eigenspannungen vorliegen, nehmen, abgesehen von den Anomalien, die Permeabilitätswerte mit wachsender Temp. bis nahe an die CURIE-Punkte stark zu. Diese n. Temp.-Abhängigkeit der Permeabilität wird durch eine Zunahme der Regellosigkeit der Verteilung der Magnetisierungsrichtungen der Elementarbereiche mit wachsender Temp. zu erklären versucht. Ähnlich wird auch eine Erklärung der idealen Magnetisierung gegeben. (Ann. Physik [6] 2. 355—69. 1948. Essen, Widia-Fabrik).

319.167

Je. Sawoisski, *Bestimmung der magnetischen und mechanischen Momente der Atome in festen Körpern*. Die Meßmeth. ist ausführlich in der Dissertation des Vf. 1944 u. J. Physics [Moskau] 9. [1945.] 211. 245; 10. [1946.] Nr. 2 beschrieben. Der paramagnet. Körper wird bei Zimmertemp. in einen Resonator (20 ccm) gebracht, der zwischen den Polen eines DUBOIS-Elektromagneten eingesetzt war. Das hochfrequente Feld des Resonators war senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes H. Der Resonator wurde mittels Clystron auf der Welle 8,48 angeregt, in den Anodenkreis des Clystrons wurde ein Niederfrequenzverstärker mit Ausgang auf einen Oscillographen eingeschaltet. Die Änderungen im Anodenstrom des Clystrons waren der paramagnet. Absorption proportional. — Das konstante Feld des Elektromagneten wurde mit speziellen HELMHOLTZ-Ringen moduliert (50 Hz, 2 Oe). Beim Messen wurde das Feld wenig verändert u. die Größe der Ablenkung des Elektronenbündels gemessen, die der ersten Ableitung der Absorption des Hochfrequenzfeldes (durch den paramagnet. Körper) nach dem Feld H gleich ist. Zeichenwechsel dieser Ableitung zeigt ein Maximum (oder Minimum) der Absorption an. Auf diese Art konnten die Feldwerte H bei der Magneto-Spin-Resonanz gefunden werden. — Für  $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden 5 Absorptionsmaxima von  $\sim 1300$ ,  $\sim 650$ ,  $\sim 430$ ,  $\sim 325$ ,  $\sim 260$  Oe (bei  $\nu = 3,54 \cdot 10^5$  Hz) gefunden, daher  $s = 5/2$ . Es berechnet sich bei  $a = 2,73 \cdot 10^6$  u. einem LANDE-Faktor von  $1,9\delta \mu = 4,90$  BOHR-Magnetonen. Für  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde nur ein Maximum bei 1300 Oe also Spin  $S = 1/2$ , gefunden. Die Werte stimmen mit früher gefundenen überein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 57. 887—88. 21/9. 1947. Kasan, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, u. Staatl. Univ.)

261.167

G. Brauer, *Über das magnetische Verhalten der Nioboxyde*. Die spezif. Suszeptibilität von 15 Nioboxydpräpp. mit wechselnden O-Geh. zwischen  $\text{NbO}_{0,88}$  u.  $\text{NbO}_{2,5}$ , synthetisiert aus Nb-Metall u.  $\text{NbO}_2$  bzw.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , wurde bei  $+18^\circ$ ,  $-73^\circ$  u.  $-183^\circ$  u. bei Feldern von 8700, 12 300 u. 15 350 Oe bestimmt. Präpp. bis zur Zus.  $\text{NbO}_2$  zeigen keine Abhängigkeit des  $\chi$  von  $T^0$ , wohl aber die höher oxydierten. Bei allen Präpp. mit Ausnahme von  $\text{NbO}_{0,88}$  u. Nb-Metall — letzteres mit einem  $\chi_{\text{Mol}} = 200 \cdot 10^{-6}$ , bzw. bei einem anderen Präp.  $\chi_{\text{Mol}} = 204 \cdot 10^{-6}$  — ist  $\chi$  abhängig vom Feld.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ist schwach diamagnet.,  $\text{NbO}_2$  schwach paramagnetisch. Zwischen beiden liegt ein Maximum mit starker Temp.-Abhängigkeit für  $\text{NbO}_{2,4}$ . Ionenmagnetismus findet sich bei keinem Präparat. (Z. anorg. Chem. 256. 10—14. März 1948. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Labor.)

296.167

Maurice Bonnemay, *Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Wasserstoffelektrode. Einfluß von Neutralsalzen auf den Wert des Temperatureffektes allgemein*. Zunächst werden die Kurven der Wasserstoffionenaktivitätskoeff. in  $n/10$ ,  $n/500$  u.  $n/25$  HCl als Funktion wachsender Chlorionenkonz. aus verschied. Chloriden aufgenommen. Es handelt sich um die starken Elektrolyte NaCl, KCl,  $\text{BaCl}_2$  u.  $\text{MgCl}_2$ , die in wachsender Konz. der Säure zugesetzt werden. Es zeigt sich, welche Salze auch zugesetzt werden, daß für ein u. dieselbe Säure der Anstieg der Kurven nur von der Chlorionenkonz. abhängt, nicht von der Art u. Ladung der gleichzeitig vorhandenen Kationen. Eine HCl wird in ihrer Wasserstoffionenaktivität zu Beginn um so stärker beeinflusst, je schwächer sie ist. Ähnlich wirkt sich im Kurvenbild auch ein fremdioniger Zusatz von  $\text{KNO}_3$  aus. Bei ähnlichen Messungen, in denen einmal wachsende Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $n/25$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. ferner  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu  $n/50$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  gesetzt werden, ergeben sich andere Kurvenbilder. Die Kurven durchlaufen ein Maximum, welches durch eine bestimmte Menge zugesetzten Salzes u. die Stärke der verwendeten Säure bestimmt ist. Wichtig ist, daß bzgl. ihrer Wasserstoffionenaktivität gleich starke Phosphat- u.

Sulfationensgg. gleiche maximale  $\gamma$ -Werte zeigen. — Ferner wird die Abhängigkeit der Wasserstoffionenaktivität in  $H_3PO_4$  u.  $H_2SO_4$  von der Temp. untersucht. Die Meßwerte aus beiden Säuren ordnen sich auf einer Kurve, das heißt der Temp.-Koeff. hängt nicht von der Natur der Säure, sondern allein von der Wasserstoffionenaktivität ab. Der für  $[H^+] = 1$  extrapolierte Wert beträgt  $E = 0,6 \cdot 10^{-4}$  V/Grad. Bei passender Zus. von Elektrolyten wäre es also möglich, eine Wasserstoffelektrode herzustellen, deren Temp.-Koeff. nur von der Wasserstoffionenaktivität abhängt u. weitgehend frei ist von Fehlern, die durch Diffusionspotentiale in Stromschlüsseln entstehen. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 226. 1522—24. 10/5. 1948.) 381.169

Paul Delahay, Fehler bei der Anwendung eines Dämpfungskondensators bei polarographischen Aufzeichnungen. Aus den vorgenommenen mathemat. Ableitungen ergibt sich: 1. Die Anwendung eines Dämpfungskondensators bei polarograph. Aufzeichnungen ruft keine Änderung in der Empfindlichkeit des anzeigenden Galvanometers hervor. Es muß aber bemerkt werden, daß die Anwendung eines Dämpfungskondensators eine Verminderung der Elektrizitätsmenge, die das anzeigende Galvanometer durchfließt,

bewirkt. Diese Elektrizitätsmenge ist gleich  $\int_{E_1}^{E_2} i_0 dt$  Coul., wobei  $E_1$  u.  $E_2$  die Anfangs- u. Endwerte der an die Photozelle angelegten Potentialdifferenzen,  $i_0$  den Aufladungsstrom des Kondensators bedeuten. 2. Die Polarographwelle, die mit dem Dämpfungskondensator aufgezeichnet wird, wird im Verhältnis zu der ohne Kondensator aufgezeichneten Welle in geringem Maße zu negativeren Potentialen verlagert. Die Best. des Potentials bei mittlerer Welle ist daher mit einem Fehler behaftet; er ist aber im allgemeinen nur gering u. liegt in der Größenordnung von 0,005—0,010 V. Der Fehler verringert sich mit der Empfindlichkeit des aufzeichnenden Galvanometers u. der Geschwindigkeit der Polarogrammaufzeichnung. 3. Bei quantitativen Analysen ist die durch die Anwesenheit eines Dämpfungskondensators hervorgerufene Verlagerung ohne Einfl., weil der Diffusionsstrom sich nicht ändert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 527—28. Mai/Juni 1948. Eugene, Oreg., Univ.) 397.173

M. Mathieu, Résistance des matériaux et construction électro-mécanique. Paris: Dorel. 1948. (214 S. m. Fig.) 220 fr.

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

J. L. Finck, Thermodynamik. I. Mitt. Der zweite Hauptsatz vom Standpunkt der Zustandsgleichung. Bei der Ableitung der thermodynam. Größen bedient man sich zur Beschreibung der Zustände der Systeme zweier unabhängiger Variablen. Da auch für einfache Systeme zwei Variable nicht zur vollständigen Beschreibung genügen, müßten Zustandsgleichungen mit drei u. mehr Variablen aufgestellt u. mit ihrer Hilfe der zweite Hauptsatz abgeleitet werden. Es wird nun festgestellt, daß bei Gleichungen mit drei unabhängigen Variablen allg. ein integrierender Faktor nicht gefunden werden kann, wie er zur Darst. der Entropie notwendig ist. Die Prinzipien von PLANCK u. CLAUSIUS sind auf die Benutzung unvollständiger Zustandsgleichungen zurückzuführen, bei vollständigen Zustandsgleichungen wäre sowohl vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit als auch von Arbeit in Wärme möglich. Vollständige Zustandsgleichungen zu finden, dürfte schwierig sein, da alle materiellen Systeme sehr komplex sind u. zur exakten Beschreibung sehr viele Variablen benötigen dürften. (J. Franklin Inst. 245. 301—17. April 1948. Brooklyn, N. Y.) 205.179

John E. Kilpatrick und Myra Ferguson Kilpatrick, Energiestufen und thermodynamische Funktionen des Oscillators bei Zugrundelegung eines Kraftgesetzes nach der vierten Potenz. Die red. SCHRÖDINGER-Wellengleichung für ein Kraftgesetz  $V(x) = ax^4$  [ $V(x)$  = Potential bei einem Abstand  $x$  aus der Ruhelage  $x = 0$  des Oscillators] gegenüber dem sonst für den harmon. Oscillator angenommenen HOOKESCHEN Gesetz  $V(x) = bx^2$  wurde für die ersten 6 Eigenwerte numer. integriert. Ein solches Kraftgesetz nach der 4. Potenz soll in der Natur bei der Drehbewegung mancher dimerer Aluminiumhalide u. bei Diboranen vorkommen. Die durch numer. Integration erhaltenen Werte wurden in einer Tabelle den entsprechenden Werten der 1., 2. u. 3. WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Näherung gegenübergestellt. Während bei niederen Eigenwerten Differenzen gegenüber der numer. Integration auftreten, ist die 3. W. K. B.-Näherung für den 4., 5. u. 6. Eigenwert bis auf 0,0001 korrekt. Die Berechnung der Eigenwerte durch die 3. W. K. B.-Näherungen wurde bis zu  $n = 16$  fortgesetzt. Irrtümer in den Rechnungen von BELL (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 183. [1944.] 328), den gleichen Gegenstand betreffend, werden aufgezeigt. Die vier thermodynam. Funktionen

$-\frac{(F-H_0)}{RT}$ ,  $\frac{H-H_0}{RT}$ ,  $\frac{S}{R}$  und  $\frac{C}{R}$  wurden für Werte von  $x=0$  bis  $x=10$  berechnet.  $\frac{C}{R}$   
 $(x = \frac{h\nu}{kT})$ . Ein von BELL gefundenes Maximum der Funktion für die spezif. Wärme  $\frac{C}{R}$   
 existiert nicht. Übergangswahrscheinlichkeiten wurden berechnet, die gefundenen Werte  
 differieren wesentlich von den bei BELL angegebenen. (J. chem. Physics 16. 781—87.  
 Aug. 1948. Houston, Tex., Rice Inst., Dep. of Chem.) 224.179

Joseph Joffe, *Abänderung von Dieterici's Gleichung*. Die von DIETERICI (Wied.  
 Ann. 69. [1899.] 685, Ann. Physik 5. [1901.] 51) vorgeschlagene Zustandsgleichung hat  
 sich in der Form  $p = \frac{RT}{v-b} e^{-aT_c^{1/2}/vRT^{3/2}}$  am leistungsfähigsten erwiesen. Um die  
 Übereinstimmung mit experimentellen Werten in größerem Bereich zu verbessern,  
 schlägt Vf. die Form  $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{R\sqrt{TT_0}}{v-b} (1 - e^{-a/vRT})$  vor. Am Beispiel des N<sub>2</sub> wird  
 die Leistungsfähigkeit dieser Gleichung gezeigt, deren 2 individuelle Konstanten aus  
 den krit. Daten errechnet werden können. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1216—17. Mai  
 1947. Newark, N. J., Coll. of Engng.) 275.179

Jacques Duclaux, *Die Kompressibilität der Gase und deren Assoziation*. VAN DER  
 WAALS nimmt in seiner Zustandsgleichung Anziehung der Gasmoll. bei kleinem Abstand  
 an. Vf. ersetzt diese Hypothese durch die einer Assoziation der Moll. u. vernachlässigt  
 die Abstandskräfte. Im Bereich des Gesetzes idealer Gase bilden zwei assoziierte Moll.  
 nur eine kinet. Einheit, der Druck ist proportional der Assoziation vermindert, Doppelmoll.  
 u. einfache Moll. befinden sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz im Gleichgewicht.  
 Um aber in Übereinstimmung mit den Erfahrungen zu bleiben, wird eine fortschreitende  
 Assoziation der Doppelmoll. zu Komplexen angenommen, u. zwar in einer  
 vereinfachten, geometr. Folge, u. nicht Gleichungen mit allzu vielen Unbekannten  
 zu bekommen. Zur Erklärung des fl. Zustandes muß die Konstante des Massenwirkungsgesetzes  
 in dem Maße fallen, wie die Zahl der assoziierten Doppelmoll. steigt u. das  
 Vol. des Gases abnimmt. Vf. berücksichtigt dies durch Multiplikation der Konstanten  
 mit entsprechenden unabhängigen Faktoren. Die Richtigkeit des Verf. wird an N<sub>2</sub> u.  
 Ar, bes. in der Nähe der krit. Tempp. bewiesen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment  
 ist zehnmal besser als bei der VAN DER WAALS-Formel. (C. R. hebdom. Séances Acad.  
 Sci. 226. 1113—15. 5/4. 1948.) 235.181

Charles Kittel, *Bemerkung zur Wechselbeziehung zwischen der anharmonischen Krafttheorie des Kompressibilitätsmoduls und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von KBr bei tiefen Temperaturen*. Die von GALT (Physic. Rev. [2] 73. [1948.] 1460) bis zur  
 Temp. des fl. He hinab gemessenen Werte für den Kompressibilitätsmodul von KBr  
 werden in einem Diagramm mit den auf Grund der DEBYESchen Theorie theoret. erhaltenen  
 verglichen. Die aus der Rechnung stammenden anharmon. Konstanten a u. b  
 werden weiterhin dazu benutzt, mit Hilfe der gleichen Theorie den therm. Ausdehnungskoeff.  
 zu berechnen. Die errechneten Werte stimmen gut mit denen aus den Tabellen  
 von LANDOLT-BÖRNSTEIN überein. — Vf. kommt darun zu dem Schluß, daß die DEBYE-  
 sche Theorie in zufriedenstellender Weise sowohl die Temp.-Abhängigkeit des Kompressibilitätsmoduls  
 als auch den therm. Ausdehnungskoeff. darzustellen in der Lage ist.  
 (J. chem. Physics 16. 850. Aug. 1948. Murray Hill, N. J., Bell-Telephon Labor.)  
 224.181

Henri Dessens, *Über die verschiedenen Arten der Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre*. Die als Kondensationskerne wirkenden Tropfenkerne in der Atmosphäre  
 bestehen vorwiegend aus einer wss. NaCl-Lösung. Beim Abkühlen können sich  
 entweder Eis oder Salz bilden u. als Sublimationskerne oder als hygrooskop. Kerne  
 wirken. Beide Prozesse werden im einzelnen untersucht. Aus dem Löslichkeitsdiagramm  
 des NaCl folgt, daß die Kondensation auf Eis beginnt, wenn die Konz. kleiner ist als  
 31 g auf 100 g H<sub>2</sub>O. Dieser Fall entspricht einem Tröpfchen, das mit Luft von mehr  
 als 80% relativer Feuchtigkeit im Gleichgewicht ist. Der Prozeß kann bis zu Tempp.  
 von —80° in feuchter Luft, aber nur unterhalb —2° in trockener Luft stattfinden. Die  
 so gebildeten Sublimationskerne können Eiswolken bei Tempp. bis 0° bilden. (C. R.  
 hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 351—52. 26/1. 1948.) 194.184

Henri Dessens, *Kondensationskerne und künstlicher Regen*. Der künstliche Nd.  
 von Wasserdampf auf Kondensationskernen aus pulverisierten Salzteilchen beruht  
 einerseits auf den hygrooskop. Eigg. des Salzes (CaCl<sub>2</sub>, NaCl usw.), andererseits auf der  
 Abnahme des Dampfdruckes mit zunehmendem Tropfenradius. Die Berechnungen



ergeben, daß NaCl am besten zu Verss. über künstlichen Nd. geeignet ist. Solche Verss. wurden vom Vf. in Nebeln angestellt, die sich über den Prärien nach Sonnenuntergang bilden u. die eine Dicke von einigen Metern haben. Bei den natürlichen Kondensationskernen beginnt der Einfl. des Tropfenradius von  $1\ \mu$  Radius an zu überwiegen. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde unter dem Mikroskop an Tropfen gemessen, die an Spinnwebfäden gehalten wurden. Sie bestehen nach einigen Sek. aus einer verd. Lsg., bei der die Hygroskopizität keine Rolle mehr spielt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 506—07. 9/2. 1948.) 194.184

M. F. Hoare und J. W. Linnett, *Der Mechanismus der Flammnenausbreitung*. Vff. zeigen, daß sich die Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit in CO-Flammen proportional der zugesetzten Menge H<sub>2</sub> auf Grund rein therm. Theorien (Wärmeleitung) erklären läßt. TANFORD u. PEASE (C. 1948. I. 1072) hatten die Gleichgewichtskonz. von H-Atomen in CO-Flammen, denen N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub> zugemischt waren, berechnet u. gezeigt, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit proportional der Konz. der rasch diffundierenden H-Atome ist. Die Entscheidung, ob therm. Effekte oder Diffusionserscheinungen für die Erklärung der von JAHN („Der Zündvorgang in Gasgemischen“, Berlin 1942) gemessenen Verbrennungsgeschwindigkeiten wichtiger sind, steht noch aus. (J. chem. Physics 16. 747—49. Aug. 1948. Oxford, Univ., Labor. of inorgan. Chem.) 224.190

V. W. Young and G. A. Young, *Elementary engineering thermodynamics*. New York und London: McGraw-Hill Pub. Co. 1947.

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

R. W. Mattoon, R. S. Stearns und W. D. Harkins, *Struktur der Micellen von Kolloid-elektrolyten*. III. Mitt. *Eine neue, weit abstehende Bande im Röntgenstreuungsspektrum und ihre Beziehungen zu anderen Banden*. Eine neu aufgefundene Interferenzbande im Röntgenstreuungsspektr. (bei Kleinwinkelaufnahmen), die man bei wss. Lsgg. von Seifen u. Netzmitteln antrifft, liefert einen Abstand nach BRAGG, der von der Konz. unabhängig ist u. eng mit der doppelten Länge des Mol. zusammenhängt. Diese Bande wird als Micellendicke oder M-Bande bezeichnet. Eine bereits beschriebene weit abstehende Bande, hier als intermicellarer Abstand gedeutet, wird als J-Bande bezeichnet. Ihr Abstand  $d_J$  nimmt mit abnehmender Konz. an Seife zu. Wenn ein KW-stoff in den Micellen gelöst ist, nehmen diese Interferenzabstände um  $\Delta d_M$  u.  $\Delta d_J$  zu. Früher nahm man an, daß  $\Delta d_J$  der mittleren Ölschicht entspreche, die zwischen den Enden der KW-stoff-Kette der in der Micelle befindlichen Seifenmoll. gelöst vorliegt. Jedoch scheint eher  $\Delta d_M$  mit dieser Schichtdicke verknüpft zu sein. Mit  $d_M$  als Maßstab bleibt die Dicke der Micelle mit steigender Seifenkonz. prakt. konstant u. beträgt etwa 40 Å für Kaliummyristat bei 25° in einem Konzentrationsbereich zwischen 2,3—16,5%. Die mittlere Dicke steigt von 29,7 Å für Kaliumcaprylat bis 47,3 Å für Kaliumpalmitat. Nach einem besonderen Berechnungsverf. wird die Zahl der Moll. in einer K-Myristat-Micelle zu 56 bei 9,8% unter Zuhilfenahme der I-Abstände nach BRAGG ermittelt; doch ist es wahrscheinlich, daß ein korrigierter Wert für den Bandenabstand einen genaueren Wert liefert. Eine neue, als X-Bande bezeichnete Bande mit weitem Abstand tritt bei Ggw. der I-Bande u. Lsg. von Öl in den Micellen auf. Die Reihenfolge der Abstände ist dann:  $d_J > d_M > d_X$ ; so sind z. B. in einem speziellen Fall die entsprechenden Werte  $84 > 50 > 27$  Å. Das von den Vff. bevorzugte Zylindermodell der Micelle unterscheidet sich vom laminaren u. in mancher Hinsicht von dem sphär. Modell u. weist folgende Eigg. auf: 1. Eine Micelle besteht aus einer Doppellage von Seifen- oder Netzmittelmoll.; diese richten ihre polaren Enden nach außen gegen das W. u. ihre nichtpolaren Enden einwärts gegeneinander. 2. Die Dicke einer Micelle aus reiner Seife entspricht im wesentlichen der doppelten Länge des Seifenmol. unabhängig von der Micellenkonzentration. 3. KW-stoffe können sich innerhalb der Micelle zwischen den beiden Lagen der Seifenmoll. lösen u. machen so die Micellen dicker. 4. Die Flächenbeanspruchung pro Seifenmol. in der Micelle bleibt prakt. konstant, unabhängig davon, ob KW-stoffe in der Micelle gelöst sind oder nicht. 5. Die Breite oder die seitlichen Abmessungen der Micelle u. die Zahl der Seifenmoll. pro Micelle steigen mit zunehmender Seifenkonz. an u. ebenfalls mit den in Lsg. gebrachten KW-stoffen. 6. Auf Grund energet. Überlegungen muß die Berührungsfläche zwischen den KW-stoff-Ketten der Netzmittel u. dem W. so gering sein, wie es mit anderen, durch die chem. Struktur gegebenen Bedingungen vereinbar ist. (J. chem. Physics 16. 644—58. Juli 1948. Chicago, Ill., Univ.) 116.194

Lawrence Baylor Robinson, *Allgemeine Theorie der Bildung flüssiger Filme*. Die Theorie von LANGMUIR über die Bldg. fl. Filme in engen Capillaren wird für den allg. Fall eines beliebigen (1—1 bzw. 1—2 wertigen) Elektrolyten entwickelt. Die Best. der Dicke solcher Filme führt auf hyperellipt. Integrale. Durch passende Transformation läßt sich der Integralausdruck als Prod. einer binom. u. einer LEGENDRESCHEN Reihe darstellen. Wegen der Kompliziertheit der erforderlichen Berechnungen wird die zahlenmäßige Ermittlung der Filmdicke nicht versucht. (J. chem. Physics 16. 734—36. Juli 1948. Chicago, Ill., Univ.) 116.197

Richard C. Tolman, *Betrachtung zur Gibbs'schen Theorie der Oberflächenspannung*. Vf. rekapituliert die Gedankengänge von GIBBS zur Ableitung der Oberflächenspannung u. aller mit ihr zusammenhängenden Erscheinungen. Es werden Begriffe wie die „Trennungsfäche“ („dividing surface“) eines fl. Zweiphasensyst., die Übergangsschicht („transition layer“), Aufgliederung der extensiven Größen eines solchen Syst. auf die beiden Phasen u. auf die Übergangsschicht, Gestalt der Oberfläche usw. behandelt. Ebenso werden die bekannten Betrachtungen von GIBBS über Energieänderung bei Verschiebung der Oberfläche oder der Zus. des Syst. aufgefrischt. Es folgen theoret.-mathemat. Gedankengänge, die die GIBBSschen Betrachtungen mit denen von THOMSON (KELVIN) betreffend den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung u. Krümmung der Oberfläche verbinden. Diese Gedankengänge führen zu Ausdrücken über Größe der Oberflächenspannung u. Gestalt der Oberflächen. Den Schluß bilden Betrachtungen über Gültigkeit u. Verwendbarkeit der erweiterten GIBBSschen Theorie sowie Ausblick in die Zukunft. (J. chem. Physics 16. 758—74. Aug. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) 224.198

Jean Barriol, Jean-Michel Bloch und Fernand Kayser, *Die Messung der Thixotropie von Bentonitsuspensionen*. Nach dem einfacheren u. rascheren Verf. erfolgt die Messung der Rigidität von Bentonitsuspensionen durch Best. der Eindringtiefe bzw. des maximalen Belastungsdruckes des Gels mit Hilfe eines Satzes teilweise hohler Messingzylinder mit verschied. mittlerer Dichte. Das zweite, genauere Verf. beruht auf der Messung der Torsion eines in das Gel eintauchenden Senkkörpers, der bei niederen Werten der Thixotropie zweckmäßig eine raue Oberfläche erhält. Aus der Kenntnis des Torsionswinkels des Fadens  $\beta$ , seiner Torsionskonstante  $C$ , des Radius des Senkkörpers  $r$ , dessen eintauchender Zylindermantelfläche  $S$  u. dem Drehwinkel  $\alpha$  läßt sich sowohl der Thixotropiemodul  $p = C\beta/Sr\alpha$  wie die zur Überwindung der Rigidität erforderliche Kraft pro qcm  $F = C\beta/Sr$  ermitteln. Die nach beiden Verff. erhaltenen Werte sind untereinander proportional. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1899—1901. 7/6. 1948.) 116.204

A. I. Gubanow, *Schwingungen fester Körper in einem elastisch-viscosen Medium*. Es werden die Schwingungen verschied. geformter Körper in einer visco-elast. Fl. (MAXWELL-Körper) mit Hilfe des Differentialoperators untersucht. Desgleichen eine ebene Platte auf der Oberfläche einer unendlich ausgedehnten Fl., hinsichtlich Schwingungen in ihrer Ebene. In begrenzten Flüssigkeitsschichten kann unter bestimmten Voraussetzungen eine Erhöhung der Eigenfrequenz von elast. aufgehängten Vorr. durch die elast. Fl. eintreten. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 525—36. 1947. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 177.204

L. D. Ssokolow, *Untersuchung über die Abhängigkeit des Widerstandes der plastischen Deformation von Metallen und amorphen Körpern von der Deformationsgeschwindigkeit und Temperatur*. Es wurden Metallzylinder von 10 mm Durchmesser u. 20 mm Höhe aus *Pb, Sn, Al, Zn, Cu, Ni* bei Temp. von 20—1000° entweder mit einer hydraul. Presse mit 0,01—1,0 mm/sec oder mit einem ЧАРУП-App. auf Druck bis zu einer bleibenden Deformation von 20% der Ausgangshöhe beansprucht. Ebenso wurden Zylinder von 50 mm Höhe u. 100 mm Durchmesser aus *Harz, Plastelin* bei 20° u. *Glas* bei 750° untersucht. In allen Fällen wächst die zur Deformation von 20% erforderliche Spannung mit der Geschwindigkeit stark: zwischen 0,01 u. 2000 mm/sec um das 1,1—20fache. Bes. wächst der Effekt bei Metallen mit niedrigem  $F$  u. bei hoher Temperatur. Bei den amorphen Stoffen ist der Effekt noch ausgeprägter. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 543—48. 1947. Sibir.-Metallurg. Ordshonikidse-Inst.) 177.204

R. T. Davis jr., T. W. DeWitt und P. H. Emmett, *Gasadsorption an Oberflächen von Pulvern und Metallfolien*. (Vgl. C. 1939. I. 3135.) Vff. berichten über Adsorptionsmessungen von verschied. Gasen an glatten metall. Flächen u. pulverförmigen Materialien wie *ZnO, W-Pulver, Glaskugeln, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Silicagel, Ag-Folie u. Monelmetallband*. — Mit Hilfe der Gleichung von BRUNAUER-EMMETT-TELLER werden die Oberflächen

der Adsorbentien aus  $N_2$ -Isothermen ermittelt, wobei sich die Anbringung von Korrekturen sowohl bei den Adsorbensoberflächengrößen als auch bei den Querschnitten der adsorbierten Gasmoll. als notwendig erweist. — Unter Zugrundelegung eines Mol.-Querschnittes von  $16,2 \text{ \AA}^2$  für  $N_2$  an porösem Material bei  $-195^\circ$  wird gute Übereinstimmung mit folgenden Gasen erzielt; *Kr* ( $20,8 \text{ \AA}^2$  bei  $-195^\circ$ ); *n-Butan* ( $43,4 \text{ \AA}^2$  bei  $-78^\circ$  u.  $46,9 \text{ \AA}^2$  bei  $0^\circ$ ); *Freon-21* ( $CH_2Cl_2$ ) ( $37,5 \text{ \AA}^2$  bei  $78^\circ$  u.  $40,1 \text{ \AA}^2$  bei  $0^\circ$ ) u. *1-Buten* ( $42,7 \text{ \AA}^2$  bei  $0^\circ$ ). — Nur an Ag-Folie u. Monelmetallband ergaben sich ca. 25%ig. Abweichungen von der geometr. gemessenen Fläche, woraus „Rauheitsfaktoren“  $< 1$  resultieren. Die noch unbekannte Ursache dieser Abweichungen ist nicht in Meßfehlern zu suchen. (J. physic. colloid Chem. 51, 1232—48. Nov. 1947. Pittsburgh 13, Pa., Mellon-Inst.) 302.207

James Holmes und P. H. Emmett, *Änderung der Größe und Verteilung von Poren in Aktivkohlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird über die Einfl. von Wasserdampf,  $H_2$  u.  $N_2$  auf die Adsorptionsfähigkeit von Holzkohle mit u. ohne Vorbelegung durch verschied. Metalloxyde berichtet u. versucht, mit Hilfe von Modellisothermen die Strukturänderungen im einzelnen aufzuklären. — Die Verteilungsänderung der Porengrößen wurde an Hand der  $N_2$ -Adsorptionsisothermen verfolgt u. mit Hilfe der KELVIN-Gleichung beurteilt. — Unter Voraussetzung bestimmter Annahmen, welche Form der Poren, D. u. Benetzungswinkel des kondensierten  $N_2$  betreffen, werden Capillarquerschnitte von  $0-1800 \text{ \AA}$  erfaßt. Es ergibt sich eine Einteilung der relativen Drucke  $p/p_0$  u. Porenweiten in folgende Bereiche: Bereich AB relativer Druck  $p/p_0$   $0,0-0,4$ , Porenweite  $< 20 \text{ \AA}$ ; Bereich BC relativer Druck  $p/p_0$   $0,4-0,7$ , Porenweite  $20-70 \text{ \AA}$ ; Bereich CD relativer Druck  $p/p_0$   $0,7-0,99$ , Porenweite  $70-1800 \text{ \AA}$ . Am Beispiel von Modellisothermen, welche die  $N_2$ -Aufnahme auf die Gewichtseinheit u. auf die Vol.-Einheit beziehen, werden 6 verschied. denkbare Angriffsformen der Aktivierungsgenzien dargestellt u. diskutiert. — Durch Vgl. dieser Idealisothermen mit solchen, die von unbehandelten oder präparierten Aktivkohlen erhalten wurden, wird versucht, die Natur bestimmter durch chem. bzw. physikal. Behandlung bewirkter Änderungen der Porosität aufzuklären. — Aktivierungsvers. u. ihre Deutung: I. Behandlung nicht mit Metalloxyden vorbelegter Kohlen. 1. Kombinierte Hitze- u. Dampfbehandlung bei  $750$  bis  $1000^\circ$  erzielt Eröffnung u. Vergrößerung enger Capillaren im CD-Bereich. 2. Behandlung mit  $N_2$  bei  $1200^\circ$  bewirkt Schrumpfung der Teilchen. 3. „Hydrierung“ mit  $H_2$  bei  $1000^\circ$ : Zerstörung kleiner Capillaren u. Verwandlung in größere. (AB  $\rightarrow$  CD-Bereich.) 4. Milde Oxydation mit verd.  $O_2$  bei  $450$  bzw.  $750^\circ$ : Schrumpfung u. Graphitisierung, geringe Adsorptionszunahme im AB-Bereich. — II. Vorhergehende Imprägnierung mit  $1. Fe_2O_3$ : Hydrierung veranlaßt weitgehende Verflüchtigung von C u. Bldg. neuer Capillaren im CD-Bereich. —  $N_2$ -Behandlung: Unsichere Deutung, Blockierung kleiner Poren durch  $Fe_2O_3$  u. Verwandlung enger Capillaren in weitere. 2.  $Cr_2O_3$ : Dampfbehandlung ergab nur bei Cocosnußschalenkohle eine kräftige Aktivierung durch Vergrößerung der Capillarfläche. 3. NiO: Weitgehende Porenverstopfung, starke Einfl. des Imprägnierverfahrens. 4.  $Mo_2O_3$ : Verminderung. 5.  $Na_2CO_3$ : Keine Änderung der Adsorptionsfähigkeit. 6. CuO: Verstärkung bis Verminderung je nach Kohlensorte. (J. physic. colloid Chem. 51, 1276—1307. Nov. 1947. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem. Engng.) 302.207

Robert B. Anderson und P. H. Emmett, *Oberflächenkomplexe an Aktivkohle. Gasentwicklung als Funktion der Dampfadsorption und der Hochtemperaturrevakuierung*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Hochtemp.-Evakuierung sollten Art u. Grad der unter „n.“ Bedingungen erfolgten Gas- bzw. Dampfadsorption erforscht werden. Der in Intervalle von je  $300^\circ$  eingeteilte Untersuchungsbereich erstreckt sich von  $25-1200^\circ$ . Die abgasaugten Gase werden analysiert:  $O_2$  war bei keiner Probe nachzuweisen, die Bldg. von  $CO_2$ , CO u.  $H_2O$  wird durch Zerfall der höchstens 50% der Oberfläche bedeckenden  $O_2$ -Anlagerungsprodd. erklärt. — Zur Aktivierung benutztes  $ZnCl_2$  wurde im Bereich  $600-900^\circ$  red. u. lieferte CO bei gleichzeitiger Zn-Spiegelbildung. — Die bei  $300-600^\circ$  maximale  $CO_2$ -Entw. klingt ab bei höheren Temp. infolge der Rk.  $CO_2 + C \rightarrow 2 CO$ . — In einigen aus natürlicher Kohle bereiteten Aktivkohlesorten enthaltenen  $SiO_2$  u.  $Al_2O_3$  wurden in der  $900-1200^\circ$ -Zone red. u. bildeten CO; dagegen waren oberflächengebundene  $O_2$  u.  $H_2$  in geringerer Menge vorhanden als in aus Holz hergestellten Aktivkohlen. — 60-tägiges Altern bei  $50^\circ$  u. 80% relativer Feuchtigkeit erhöhte den  $O_2$ -Geh. der Holzaktivkohlen um 50—120%, wohingegen Wasserdampfaktivierung eine nur geringe  $O_2$ -Anlagerung bewirkte. Die  $H_2$ -Bldg. lag allg. über  $900^\circ$ . Falls bei der Herst. nur bis  $600^\circ$  vorerhitzt war, wurde der größere Teil bei  $600-900^\circ$  abgegeben. Die Herkunft des  $H_2$ , ob aus KW-stoffen oder Oberflächenbindung, ist unklar, da bei  $1000-2000$  qm Oberfläche/g die meisten C-Atome in der Oberfläche liegen u. somit von „tiefenliegenden“

KW-stoffen nicht gesprochen werden kann. Wasserdampf u.  $\text{CH}_4$  treten bes. bei 300—600° auf, ersterer nochmals bei 600—700° nach  $\text{ZnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ . — Eine zur Entfernung der mineral. Bestandteile vorgenommene  $\text{H}_2\text{F}_2$ -Extraktion bewirkte Vervielfachung der CO- u.  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. — Es ergaben sich keine experimentellen Hinweise auf physikal.  $\text{O}_2$ -Adsorption, dagegen erscheint Chemosorption wahrscheinlich:  $\text{N}_2$ -Behandlung bis 1100° verhinderte keine neuerliche  $\text{O}_2$ -Aufnahme. — In Ggw. von adsorbiertem Wasserdampf, Chlorbenzol u.  $\text{CCl}_4$  war nur eine minimale Gasentbindung zu beobachten. (J. phys. colloid Chem. 51, 1308—29. Nov. 1947.) 302.207

P. H. Emmett und Martin Cines, *Oberflächenmessungen an Metallkügelchen und Rußen (Schwärzen)*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Adsorptionsisothermen von  $\text{N}_2$ ,  $\text{CS}_2$  u. *n*-Butan wurden die Oberflächen (I) von Metallpulvern u. Rußen gemessen. Die Berechnung der I unter Anwendung von Standard-B. E. T.-Diagrammen ergab für Cu- u. Zn-Staub-Kügelchen (Durchmesser 10—20 bzw. 5—15  $\mu$ ) ca. 0,08—0,23  $\text{qm/g}$ , für Ruße 26—1000  $\text{qm/g}$ . Letztere werden nach Art u. Größe der I eingeteilt in nicht poröse Substanzen 1. von 25—450 u. 2. von 800—1000  $\text{qm/g}$  u. 3. speziell porös gemachte Schwärzen mit mittleren Porenweiten von > 100 Å. — Gruppe 3 zeigt neben sehr flachen Isothermen solche vom Typus der Gruppe 1 mit jedoch mehrfach größerer Adsorptionsfläche, als sie sich mit Hilfe elektronenmikroskop. Aufnahmen berechnen. — Bei Benutzung von  $\text{N}_2$  ergeben sich Rauheitsfaktoren (R. F. =  $\text{Fläche}_{\text{ads.}}/\text{Fläche}_{\text{geom.}}$ ) von 1,1—1,8 für die Gruppen 1 u. 2, u. 2,0—3,0 für Gruppe 3.  $\text{CS}_2$  u. *n*-Butan liefern aus noch ungeklärten Gründen um 20—50% zu kleine I, wenn die aus Daten der fl. Phase errechneten Mol.-Querschnitte von 23 bzw. 32 Å eingesetzt werden. — Für Partikelchen < 50 Å muß  $p_0$  (vgl. vorst. Ref.) unter Berücksichtigung der extremen Krümmung korrigiert werden: Mittels der KELVIN-Gleichung wurde  $p_0$  für Tröpfchen berechnet, die im Durchmesser um 8 Å größer sind als Kohleteilchen mittlerer Größe, u. als  $p$  in B. E. T.-Diagramme eingesetzt. Es wurde gute Übereinstimmung in weiten Bereichen erzielt. — Durch Körnung sehr feiner Ruße wurde die Oberfläche kaum verringert. (J. phys. colloid Chem. 51, 1329—41. Nov. 1947.) 302.207

Alfred Lottermoser, *Kurz Einführung in die Kolloidchemie unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide*. 2. Aufl. Dresden, Leipzig: Steinkopff. 1948. (VIII+223 S. m. 66 Abb.) gr. 8°. DM 10,—, Colloid Science. Brooklyn, N. Y.: Chemical Pub. Co. 1947. (208 S.) \$ 6,—.

## B. Anorganische Chemie.

E. Briner, *Untersuchungen über das Ozon*.  $\text{O}_3$  und seine Polymeren (Oktozon, Novozon) weisen den gleichen Kp. ( $-112 \pm 0,2^\circ$  bei 730 mm) u. die gleiche Oxydationskraft auf. Die Gleichgewichtsdrucke  $\text{O}_2 : \text{O}_3$  betragen bei verschied. (absol.) Temp.:

T . . . . .	2000	3000	3500	3750	4000
$\text{Po}_3$ . . . . .	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$

Bei gewöhnlicher Temp. u. in der Luft beträgt der Gleichgewichtsdruck nur  $10^{-20}$ . Man muß also bei der Darst. des  $\text{O}_3$  darauf bedacht sein, die therm. Zers. der gebildeten  $\text{O}_3$ -Moll. zu verhüten, was durch Einw. von Kälte geschieht. — Das zur Gewinnung von  $\text{O}_3$  mittels dunkler Entladung verwendete Gerät wurde bereits früher eingehend beschrieben (C. 1933, II. 31). — Die Bldg. des  $\text{O}_3$  aus  $\text{O}_2$  erfolgt bei der Temp. der fl. Luft, mit der das Gerät gekühlt wird. Da fl.  $\text{O}_3$  zu heftigen Explosionen neigt, wird die verbrauchte elektr. Energie genau calorimetr. gemessen. Die Ausbeute beträgt 250 g  $\text{O}_3$  je kWh, was rund 20% der theoret. Ausbeute entspricht. Durch Verdünnen des  $\text{O}_2$  mit Ar, Ne, He,  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$  steigert sich die  $\text{O}_3$ -Ausbeute in der angegebenen Reihenfolge. Die auch bei der  $\text{O}_3$ -Gewinnung mittels Elektrolyse rückläufig wirkende Temp.-Erhöhung wird wirksam bekämpft, indem als Elektrolyt eine Lsg. von 490 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$  verwendet wird, die, ohne zu erstarren, auf  $-60^\circ$  abgekühlt werden kann. Die Ausbeute wird auf diese Weise von 7,5 auf 12,5 g je kWh gesteigert. Durch Elektrolyse anderer, annähernd eutekt. Säure- u. Laugenlsgg. bei annähernd eutekt. Temp. wird ebenfalls  $\text{O}_3$  gewonnen. Beim Laden eines Pb-Akkumulators bei  $-50^\circ$ , durch Verwendung einer Lsg. von 490 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$  u. Erhöhung der Stromdichte, erhält man eine Ausbeute von 2 g  $\text{O}_3$  je kWh. Obwohl die Konz. des  $\text{O}_3$  an der Erdoberfläche in unseren Breiten nur  $10^{-8}$  beträgt, genügt sie, um die für das tier. u. pflanzliche Leben gefährlichen Strahlen, deren Wellenlängen unterhalb 2800—2900 Å liegen u. die von anderen Gestirnen stammen, aufzuhalten. UV-Strahlung, die beim Überspringen von Metall(Zn)-funken u. bes. in einer Hg-Dampf-Lampe entsteht, erzeugt aus gasförmigem, bis zu 60 atü komprimierten oder fl.  $\text{O}_2$  keine nennenswerten Mengen  $\text{O}_3$ , wenn ihre Wellenlänge über 2100 Å

liegt. Auf rein chem. Wege wird  $O_3$  u. a. durch Einw. von F auf  $H_2O$  gewonnen. Die Umsetzung wird durch Unters. der Absorptionsspektren der Ausgangs- u. Endstoffe verfolgt. Die oxydierende Wrkg. des  $O_3$  vollzieht sich durch Abspaltung eines in Umsetzung tretenden O-Atoms oder durch Beteiligung des ganzen  $O_3$ -Mol. (Ozonide). — Zur Ozonisierung wird eine besondere Versuchseinrichtung angegeben; als Beispiel für alle Ozonisierungen wird die des Anethols energet. verfolgt. Dabei sind 3 Stufen zu unterscheiden: 1. Ausgangsstoff u.  $O_3$ , 2. Ozonid, 3. Spaltungsstoffe (Aldehyde, Säuren, Ketone). Manchmal wird dieser Umsetzungsverlauf überlagert oder ersetzt durch eine Veränderung („évolution“) des Ozonids, bei der gasförmige Stoffe entstehen; so entstehen z. B. aus dem Ozonid des Äthylens über das kryst. Peroxyd des Dioxymethyls schließlich Ameisensäure u.  $H_2$ . Immer entsteht eine Säure, wenn ein Ozonid abgebaut wird. Lebhafter verläuft dieser Vorgang beim Ozonid des Maleinsäureanhydrids, das sich schon bei  $-70^\circ$  unter Bldg. von CO u.  $CO_2$ , bei  $-40^\circ$  explosiv zersetzt. Von den erwähnten, oxydierenden Wrkkg. des  $O_3$  unterscheidet sich grundsätzlich diejenige, bei welcher auch  $O_2$  mitwirkt u. die die selbstoxydierbaren Stoffe betrifft. Neben seiner eigenen oxydierenden Wrkg. kann  $O_3$  noch die eines Katalysators einer  $O_2$ -Oxydation ausüben.  $O_2$  allein oxydiert einen Aldehyd zu unbeständigem Peroxyd, das sich zu Persäure umlagert; diese setzt sich mit unverändert gebliebenem Aldehyd zur Säure um. Abbau eines oxydierten Aldehyds erpibt eine Säure; Abbau eines ozonisierten Aldehyds ergibt eine Persäure. Ein (durch  $N_2$  verd.)  $O_3$ - $O_2$ -Gemisch bildet um so weniger Persäure, je geringer der  $O_2$ -Geh. des Gemisches ist. Die Menge der gebildeten Persäure ist also ein Maß für die aktivierende Wrkg. des  $O_3$ . Es handelt sich dabei nicht um die Wrkg. eines etwa vom  $O_3$  abgespaltenen O-Atoms. Die katalyt. Wrkg. des  $O_3$  ist noch in Gemischen, die eine  $O_3$ -Konz. von  $10^{-7}$  aufweisen, feststellbar. Da diese Verdünnung der  $O_3$ -Konz. der Luft ( $10^{-8}$ ) nahe kommt, erhebt sich die Frage, ob die Oxydation selbstoxydierbarer Stoffe nicht der katalyt. Wrkg. des natürlichen  $O_3$ -Geh. der Luft zuzuschreiben ist. Jedoch oxydiert von  $O_3$  befreite Luft immer noch Benzaldehyd zu Benzoesäure; es können sich jedoch störende, fremde Einfl. geltend machen. Die katalyt. Wrkg. des  $O_3$  läßt sich auch noch in Verdünnungen bis zu  $10^{-9}$  feststellen. In verschied. Meereshöhen ausgeführte Vers. zeigen entsprechend den  $O_3$ -Konz. zwischen  $0,7 \cdot 10^{-8}$  u.  $3,8 \cdot 10^{-8}$  ein Anwachsen der Kontaktwrkg. des  $O_3$ , das heißt der gebildeten Säuremenge. Allg. vermindert sich die Säuremenge in arithmet. Progression, wenn die  $O_3$ -Konz. in geometr. Progression fällt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1—17. Jan./Febr. 1948. Genf, Univ.) 397.230

**E. Montignie, Einige Umsetzungen des Tellurs.** (Ergänzende Mitteilung.) (Vgl. C. 1945. II. 1301; 1948. II. 811.) Bei  $200$ — $250^\circ$  erfolgt keine Einw. von  $C_2H_2$  auf Te, wohl dagegen auf Se. Te adsorbiert  $H_2S$ , der von  $150^\circ$  an in  $H_2$  u. S gespalten wird, wobei Te katalyt. wirkt. — Der vereinte Angriff von konz.  $HNO_3$  u. von  $NH_4Cl$  auf Te führt leicht zum  $TeO_2$ ; als stark oxydierend wirkende Zwischenprod. entstehen dabei  $O_2$  u.  $NOCl$ . — Te beschleunigt den Angriff von HCl auf Al. — Chlorwasser wirkt auf Te unter Bldg. von  $H_2TeO_3$  ein; im Überschuß von Chlorwasser entsteht  $H_2TeO_4$ . Bromwasser wirkt ähnlich; es oxydiert jedoch die zunächst ebenfalls entstehende  $H_2TeO_3$  zu  $TeOBr_2$ . Gesätt. Jodwasser wird von Te unter Bldg. von  $H_2TeO_3$  entfärbt. — Durch 24std. Erhitzen von gefälltem Te mit  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  oder  $CCl_2 = CCl_2$  im zugeschmolzenen Rohr auf  $250^\circ$  erhält man  $TeCl_4$  in Nadeln; entsprechend verhalten sich die J-Verbindungen.  $PCl_3$  oder  $PBr_3$  wirken auf Te nicht ein;  $PCl_5$  im Überschuß bildet mit Te  $TeCl_2$  oder  $TeCl_4$ .  $PBr_5$  setzt sich mit Te nach 2std. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  zu  $TeBr_2$  oder  $TeBr_4$  um. Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus  $PJ_2$  u. Te weißer P u.  $TeJ_4$ . — Eine Lsg. von  $JCl_3$  in  $CS_2$  wirkt erst bei Temp. über  $100^\circ$  auf Te im geschlossenen Rohr ein unter Bldg. von  $TeJ_4$  u.  $TeCl_4$ .  $BiBr_3$  bildet mit Te eine Mischung von Bromiden des Bi u. des Te. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 180—81. Jan./Febr. 1948.) 397.240

**Benjamin Kirson, Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch das  $CrO_4^{2-}$ -Ion.** Die Oxydation wss. Lsgg. von phosphoriger Säure durch  $CrO_4^{2-}$  geht in saurem Medium vor sich, wobei mit steigender Acidität die Oxydationsgeschwindigkeit (I) steigt. Der Einfl. der Säure auf diese Rk. ist proportional ihrer Stärke: I steigt von  $H_3PO_4$  über  $H_2SO_4$  zu  $HClO_4$  auf das Doppelte; bei höheren Konz. von  $H_2SO_4$  tritt durch Dehydratation deutlich Verringerung der I ein. Ein Überschuß an Oxydationsmittel ist ohne Einfluß. Temp.-Steigerung wirkt mit dem Faktor 1,7 pro  $10^\circ$  beschleunigend. Die Oxydation läßt sich ohne Ausnahme durch die Formel:  $K = c \cdot \log tr/z$  ausdrücken, wobei K temperaturabhängig ist; K wird bei niederen Temp. größer. c bedeutet die Endkonz. der angewandten Säure, t die halbe Reaktionsdauer in Minuten. Neutrale Elektrolyte beschleunigen die Rk.; darunter Cr-Salze am stärksten, während

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  die Rk. hemmt. Dieser Effekt der Elektrolyten wird nicht durch verschied. Konz. bedingt. Jene Anionen wirken am stärksten beschleunigend, deren I durch die Säure erhöht wird. — Literatur. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 521—24. Mai/Juni 1948.) 259.265

G. Petit, *Bemerkungen über die Einwirkung des Hypophosphitreagens auf eine Mischung von Arseniat und Natriummethylarsinat*. Bei der Behandlung der genannten Mischung mit Hypophosphit-(BOUGAULT)-Reagens entstehen Ndd., die alle Farben des Spektr. annehmen können, um schließlich dunkelbraun zu werden. Unter sonst gleichen Bedingungen entstehen gelbe Ndd. in Anwesenheit von Stoffen, die viel organ. As-Verbb. enthalten; die Ndd. sind um so dunkler, je mehr Arsenat zugegen ist. Alle Ndd. sind polymorph. — Bei Anwendung von  $\frac{1}{5}$  Mol  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  u.  $\frac{4}{5}$  Mol Natriummethylarsinat in Ggw. eines großen Überschusses von Hypophosphitreagens entsteht in der Kälte ein citronengelber, flockiger Ndd., der sich äußerst langsam in eine dunkelviolette Art von Gummi verwandelt, die in geringer Schichtdicke hellgelb u. lichtdurchlässig ist. In der Hitze bildet sich rasch ein blaßgelbes, schließlich dunkelviolett werdendes, stark nach Knoblauch riechendes Öl. Aus äquimol. Mengen Arseniat u. *Arrhenal* (Dinatriummethylarsinat) entstehen orangefarbene, pulverige, fast geruchlose Ndd., die am Licht allmählich dunkler werden. Die gelben, unbeständigen Ndd. sind unlösl. in W. u. A.; in  $\text{CS}_2$  sind sie schnell u. teilweise löslich. Der unlösl. Teil besteht aus braunem Arsenik; die gelbe Lsg. trübt sich unter Bldg. einer neuen Menge braunen Arsens. Durch Verdampfen der farblos gewordenen Lsg. entstehen Krystalle von Methylarsinoxyd. — Man muß annehmen, daß die fl. Teilchen des entstehenden Methylarsinoxyds gelben Arsenik niederschlagen u. den Übergang in die braune Art verlangsamen. Dazu müssen die Geschwindigkeiten der Bldg. des gelben Arsens u. des Methylarsinoxyds gleich groß sein. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß durch Red. einer Mischung von Arsenit u. Methylarsinoxyd die Färbungen wiedererscheinen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 140—41. Jan./Febr. 1948.) 397.266

P. Corriez und A. Gross, *Die Dichte des flüssigen Arsenwasserstoffs*. In ein zylindr. Glasrohr wurden ein polierter Glasschwimmer von bekannter D. u. etwa 1,5 cm fl.  $\text{AsH}_3$ , der durch Einw. von verd.  $\text{HCl}$  auf Aluminiumarsenid gewonnen u. durch Kondensation in fl. Luft u. nachfolgende Verdampfung gereinigt wurde, eingeführt. Das versiegelte Rohr wurde durch Eintauchen in Kohlensäure-Aceton-Schnee oder in ein Wasserbad verschied. Tempp. ausgesetzt, wobei die Temp. festgestellt wurde, bei der der in die Fl. eingetauchte Schwimmer im indifferenten Gleichgewicht verharrte. Dabei ergaben sich folgende Werte: Temp.  $t^\circ$ , (in Klammern  $D.t.$ ): —60 (1,626); —54 (1,611); —45 (1,565); —15 (1,461); +5,1 (1,604, Druckfehler? Der Referent); +30,5 (1,304). Zwischen  $-60^\circ$  u.  $+30^\circ$  besteht also ungefähr die Beziehung:  $D.t. = 1,409 - 0,0036 t$ . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 203. Jan./Febr. 1948.) 397.266

E. Je. Weinstein, *Die seltenen Erden und ihre Stellung im natürlichen System der chemischen Elemente*. Ausführliche, allgemeinverständliche Behandlung des vorliegenden Problems an Hand der Literatur. (Природа [Natur] 37. Nr. 6. 7—21. Juni 1948.) 146.310

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Helmut G. F. Winkler, *Zusammenhang zwischen Krystallgröße und Salbandabstand bei magmatischen Gangintrusionen*. Ausgehend von früheren experimentellen Unters. an Nephelinschmelzen werden die Abhängigkeit der Krystallgröße von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. deren Werte bei verschied. Salbandabständen berechnet u. in Kurven dargestellt. Die konstruierten Kurvenbilder werden mit den Verhältnissen in einem 6 m mächtigen Minettegang von Frank in Furnace, N. J., einem 90 m mächtigen Quarz-Diabas-Gang in Cambridge, USA., u. einem 3,36 m mächtigen Olivin-Diabas-Gang von Ausable Forks, Essex County, N. Y., für Feldspat, Magnetit, Augit verglichen. Auf Grund der guten Übereinstimmung werden die Temp.-Intervalle für die Krystallisation der verschied. Minerale sowie die Viscositäten natürlicher Gesteinsmagmen abgeleitet. Vf. kann feststellen, ob bereits während der Intrusion bestimmte Krystalle im Magma schwammen oder neu an Ort u. Stelle gebildet wurden. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 251—68. 1948.) 231.385

O. H. Erdmannsdörfer, *Magmatische und metasomatische Prozesse in Graniten, insbesondere Zweiglimmergraniten*. Granite aus dem Nordschwarzwald werden petrograph.-quantitativ u. petrochem. untersucht, ob sich „magmat.“ u. „metamorphe“ Anteile unterscheiden lassen. Die Verteilung der Abarten im großen u. Inhomogenitäten

im kleinen lassen Granite aus größeren Tiefen mit scharfen „äußeren“ Kontakten u. aplit. pegmatit. Randfacies von solchen in größeren Tiefen mit Verschlierung, Verzahnung u. gegenseitiger Durchdringung verschied. Abarten unterscheiden, welche ein fließfähiges Magma u. Anhäufungen von Krystallen u. Einschlüssen voraussetzen. Erscheinung u. Bildungsvorgänge der einzelnen Mineralkomponenten werden ausführlich beschrieben. Metasomat. Prozesse lassen Kalifeldspat vorausgehende Krystallisationen wie Plagioklas, Quarz verdrängen (endoblast. Kalifeldspat, Megablasten). Muscovit ist sowohl endomagmat. wie pneumatolyt.-hydrothermal gebildet. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1. 213—49. 1948.) 231.385

H. A. Brouwer und C. G. Egeler, *Über die alpinen Granite auf Korsika*. Die Kontakte der Granite gegen die Glaukophangesteine beweisen, daß die Granite Intrusiva in den Schistes lustrés sind u. zum Teil während der letzten Faltung, zum Teil später eindringen. Die Granite führen Albit-Muskovit, was typ. für Restkrystallisation ist. 2 chem. Analysen von gneissigen Muskovitgraniten. (Proc., Kon. niederl. Akad. Wetensch. 51. 302—07. 1948.) 231.385

C. G. Egeler, *Glaukophan führende Gesteine von Korsika*. Auf Ostkorsika finden sich in der Decke der Schistes lustrés im Kontakt mit Graniten verschiedenartige Glaukophangesteine: Lawsonit führende Glaukophanschiefer, zum Teil mit Granat; Epidotführende Glaukophanschiefer, zum Teil reich an Muskovit; Glaukophan führende Glimmerschiefer u. Quarzitschiefer. Am Rande gegen die granit. Gesteine sind Bänder von Quarz u. Albit sowie Mörtel- u. Augenstruktur entwickelt, die Vf. als Injektion u. Imbibition deutet. (Proc., Kon. niederl. Akad. Wetensch. 51. 556—64. 1948.) 231.385

C. G. Egeler, *Über amphibolitische und verwandte Gesteine aus West-Celebes und der südlichen Sierra Nevada, Kalifornien*. In West-Celebes worden n. regionalmetamorphe amphibolit. Gesteine durch eine Plutonometamorphose in Andalusit- u. Sillimanit-Cordierit-Amphibolite sowie Pyroxen, Staurolith-Bytownit führende umgewandelt. Aus gneissiger Struktur entsteht schrittweise die charakterist. der Hornfelse. — Eine frappierend gleichartige Ausbildg. zeigen Gesteine aus der Sierra Nevada, Kalifornien (DURELL, 1940), so daß Vf. auf gleiche Entstehung schließt. Indessen ist Klinopyroxen in der Sierra Nevada aus Amphibol durch Kontaktmetamorphose, in West-Celebes regionalmetamorph an Stelle von Amphibol gebildet. (Proc., Kon. niederl. Akad. Wetensch. 51. 100—05. 1948.) 231.385

W. P. Petrow, *Leucitführende Gesteine des Transkaukasus*. Effusive Leucitgesteine beteiligen sich im geringen Umfange am Aufbau der augit. Serien von Adsharistan. Es handelt sich um Leukotephrite. Das geolog. Vork. der Gesteine ist in allen Fällen das gleiche. Sie stellen mehr oder weniger wichtige lokale Abfolgen im mitteleozänen Gestein porphyrit.-vulkan. Formationen dar. Vf. gibt einige Analysen u. Mikroaufnahmen der Gesteine. Ferner kommen intrusive Nephelin-Syenite im Pamback-Gebiet zusammen mit Pseudoleuciten vor u. bilden eine Zone von 80—100 m Mächtigkeit, innerhalb derer Intrusionen von Alkalisyeniten auftreten, bes. wenn diese im Kontakt mit Leucitphasen stehen. Es wird angenommen, daß diese Nephelin-Pseudoleucit-Gesteine durch Assimilation von leucit. Laven entstanden sind. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 2. 27—34.) 195.385

W. P. Florenski und W. I. Bratasch, *Über einige Besonderheiten der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine der Kasanstufe im SO-Teil der Tatarischen ASSR*. Die ganze Schichtfolge der Kasanstufe setzt sich aus wechsellagernden klast. Gesteinen u. Carbonaten (Dolomit) zusammen, zu denen sich im oberen Teil noch Sulfate (Anhydrit) gesellen. Aus dieser Schichtfolge wurden zahlreiche Proben entnommen u. analysiert. Die Ergebnisse werden in Dreiecksdiagrammen übersichtlich zur Darst. gebracht. Sie vermitteln eine Vorstellung vom Sedimentationsrhythmus im Kasanmeer. Die anfangs bei weitem überwiegenden klast. Gesteine der Spiriferenschichten werden langsam von Carbonaten verdrängt, die sowohl Spiriferen als auch Konchiferen enthalten. Gegen Ende der Kasanzeit gewinnen dann sulfat. Gesteine mit überwiegender Konchiferenfauna die Oberhand. Auffallend ist auch die ausgeprägte Vorherrschaft des Dolomits über den Calcit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 617—20. 1947.) 371.385

W. P. de Roever, *Ein Pseudotachylit von Ostborneo*. Eine pseudotachylit. Breccie tekton. Ursprungs wurde in einer dynamometamorphen Serie von Schiefen, Arkosen u. Sandsteinen gefunden, die von jüngeren Vulkaniten bedeckt sind. Die Grundmasse zeigt die Merkmale von Glas u. hat einen Brechungsquotienten niedriger als Canadabalsam, sie enthält außerdem Chlorit. Vf. nimmt an, daß infolge der tekton. Reibung

die durchquerten Gesteine zu Glas geschmolzen wurden. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1310—11. 1947.) 231.385

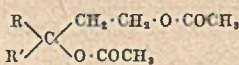
W. P. de Roever und A. Kraeff, *Anorthoklas führende granogabbroide bis granonoritische Gesteine von Boeloengan (Osborneo)*. In einer dynamometamorphen Serie von Schiefer, Phylliten, Arkosen u. Sandsteinen treten Adern gabbroider Gesteine auf, die porphyr. Struktur u. folgenden Mineralbestand besitzen: bas. Plagioklas 43—49(%), Augit 19—9, Hypersthen 15—10, Quarz 10—16, Anorthoklas 10—14, Accessorien 3—2. Anorthoklas u. Quarz sind zum Teil granophyrisch verwachsen. (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1315—16. 1947.) 231.385

## D. Organische Chemie.

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

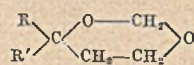
Armand Jean Courtier, *Bemerkungen über die Verteilungskoeffizienten des freien Cyanamids zwischen wässrigen Lösungen und einigen organischen Lösungsmitteln*. Als hygroskop. Verb., die in allen Verhältnissen in W. lösl. ist, besitzt Cyanamid (I) eine große Affinität zu diesem. — Durch intensive Mischung reiner wss. Lsgg. von freiem I mit verschied. organ. Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temp. u. Absetzenlassen in 2 Phasen wurden die Verteilungskoeffizienten (Konz. der wss. Lsg.: Konz. im organ. Lösungsm.) festgestellt u. in Tabellen wiedergegeben; sie sind für: *n*-Butanol 1,08, Gärungsamylalkohol 0,5, Äthylacetat (II) 0,65, Isopropylxyd 0,19, Methylisobutylketon 0,59, Kresol 0,25, Dibutylamin 0,39, Diäthylanilin 0 u. Bzl. 0,063. Die Ggw. von Salzen in der wss. Lsg. begünstigt den Übergang von I in die organ. Verbindung. Der bedeutende Einfl. der Temp. auf die Verteilungskoeffizienten wird am Beispiel einer Lsg. von I in 60%ig. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. u. II bei -1°, 15°, 30° u. 40° gezeigt. In reinem W. u. II ist die Beständigkeit von I groß, während in *n*-Propanol, *n*-Butanol, Gärungsamylalkohol u. Glykol bei 80—100° Dimerisierung zu Cyanguanidin eintritt. Tabellen mit den Kpp. u. Krystallisationstemp. verschied. Lsgg. von I in II. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 528—29. Mai/Juni 1948. Bellevue, Seine-et-Oise, C. N. R. S., Labor. für makromol. Chem.) 259.400

John W. Baker, *Reaktionsfähigkeit von α-Methylengruppen in olefinischen Systemen*. III. Mitt. Die Prins-Reaktion bei Äthylen und α-Methylstyrol. (I. vgl. C. 1945. II. 466.) VI. hat die Rk. von Äthylen (I) sowie α-Methylstyrol (II) mit Trioxymethylen in einer Mischung von 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Eisessig untersucht. I wird dabei auch bei 80° nur langsam u. unvollständig absorbiert, als Reaktionsprodd. konnten neben Methylendiacetat nur Trimethylenglykoldiacetat (III) u. eine isomere, nicht identifizierte Verb. isoliert werden. III ist stets mit einem CH<sub>2</sub>O-abspaltenden Stoff verunreinigt, der vielleicht der Verb. IV entspricht. Bei II erfolgt die Rk. schon bei 0° rasch, wegen der eintretenden Polymerisation sind jedoch die Prodd. schwer zu isolieren. Neben der Verb. V u. dem 3-Phenylbutan-1,3-dioldiacetat (VI) wurden je nach Versuchstemp. 2 nicht identifizierte Verbb. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> erhalten, deren mögliche Strukturen als Furan- oder Pyranderivv. diskutiert werden. — Nach Ansicht des Vf. wird die durch Säuren katalysierte Anlagerung an eine Doppelbindung begünstigt durch die polare Struktur



III R = R' = H

VI R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>



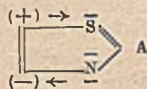
IV R = R' = H

V R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>

R'·R''C(=CH<sub>2</sub>). Ist die Polarisation nur gering (wie bei I), so tritt die PRINS-Rk. nur in kleinem Umfang ein. Stehen dagegen Gruppen an der einen Seite der Doppelbindung, die sehr leicht Elektronen abgeben (wie bei II oder auch 2-Chlorbuten-2), so wird die Ausbeute an dem entsprechenden 1,3-Dioldiacetat durch eintretende Polymerisation verringert. Am günstigsten liegen die Verhältnisse bei Verbb. vom Typ CHR' = CHR'' (R' = Alkyl oder Aryl, R'' = Alkyl oder H); Beispiel dafür ist das früher (I. Mitt.) untersuchte Propylen. — I bzw. II wurden in eine Mischung von Eisessig, 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Trioxymethylen eingeleitet bzw. eingetropf, die Prodd. nach Neutralisation der Lsg. mit Soda durch Vakuumdest. getrennt. III, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>1</sub> 67°; Trimethylenglykol-di-*p*-nitrobenzoat, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus Ae. F. 119°. — V, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 86—88°, aus Ligroin F. 42°. — VI, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 142°; 3-Phenylbutan-1,3-diol-di-*p*-nitrobenzoat, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus Ae.-Ligroin F. 104°. — 1-Chlor-3-phenylbutan-3-ol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OCl, aus Phenyl-2-chloräthylketon mit CH<sub>3</sub>MgJ, Kp.<sub>0,5</sub> 96°. Die Verb. konnte nicht zu dem 1,3-Diol hydrolysiert werden. — Verb. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, bei der PRINS-Rk. von II bei 40°, aus Methanol F. 202° Zers. — Verb. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, bei der PRINS-Rk. von II bei 0°, Kp.<sub>0,5</sub> 125 bis 132°, aus Ae. F. 128°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 89—93. Jan. Leeds, Univ.) 218.400



H. Schenkel und M. Schenkel-Rudin, *Beitrag zum Problem der Decarboxylierung*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1948. II. 1272.) Vff. haben die Decarboxylierung der Thiazol-carbonsäuren (I) quantitativ verfolgt u. Frequenzkonstanten sowie Aktivierungsenergien der ARRHENIUSschen Gleichung berechnet. Die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der I nimmt in der Reihenfolge Thiazol-2-carbonsäure, Thiazol-4,5-dicarbon-säure, Thiazol-5-carbonsäure, Thiazol-4-carbonsäure ab, sie ist im bas. Medium größer als im sauren. Die Ergebnisse werden durch Annahme eines S<sub>N</sub>1-Mechanismus für die Decarboxylierung der I erklärt. Hierfür ist eine Positivierung des  $\alpha$ -C-Atoms erforderlich. Nun wird ein C-Atom, das an ein N-Atom doppelt gebunden ist, nicht nur induktiv, sondern auch durch Aufrichtung der Doppelbindung positiviert. Der Geh. an Doppelbindung bei C <sub>$\alpha$</sub> -N bestimmt also die Reihenfolge in der Leichtigkeit der Decarboxylierung, wie auch der Vgl. mit den Pyridincarbon-säuren zeigt. Obwohl das N-Atom elektronegativer ist als das S-Atom u. infolgedessen das benachbarte C-Atom stärker positivieren sollte, spaltet die Thiazol-5-carbonsäure leichter CO<sub>2</sub> ab als die 4-Carbon-säure, auch bei der teilweisen Decarboxylierung der 4,5-Dicarbon-säure wird zuerst die 5-Stellung angegriffen. Zur Erklärung nehmen Vff. an, daß der mesomeren Struktur A eine Bedeutung für den Resonanzzustand der I zukommt. (Helv. chim. Acta 31. 924—29. 30/4. 1948. Basel, Univ.) 218.400



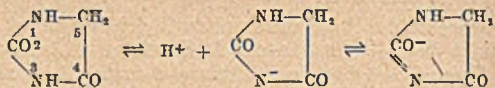
A. W. Toptschijew und Ja. M. Pauschkin, *Verbindungen des Borfluorids als Katalysatoren bei den Alkylierungs- und Polymerisationsreaktionen*. Nach Besprechung der Herst. u. der chem. Eigg. von BF<sub>3</sub> (I) u. seiner Verbb. geben Vff. einen Überblick über deren Anwendung als Katalysatoren bei den Rkkt. der Alkylierung von Isoparaffinen, Bzl., Naphthalin u. Oxy- u. Aminoderivv. mit Olefinen, Alkoholen u. Äthern, sowie der Polymerisation von Olefinen zu niedrig sd. KW-stoffen, Schmierölen u. hochmol. KW-stoffen. — Literaturzusammenstellung. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 16. 664—89. Nov./Dez. 1947. Moskau.) 288.400

M. Je. Posin und M. A. Opyctina, *Die Theorie der Chemosorption*. VI. Mitt. *Absorption von Chlor und Schwefeldioxyd durch Natronlauge und Absorption von Chlor durch Benzol*. (V. vgl. C. 1948. II. 1386.) Die Geschwindigkeit der Absorption von Cl<sub>2</sub> durch NaOH hängt nur vom Diffusionswiderstand der fl. Grenzschicht, nicht von dem der Gasschicht ab, auch nicht von der Cl<sub>2</sub>-Konz. in der Gasphase. Der Absorptionskoeff. des Cl<sub>2</sub> in NaOH ist von gleicher Größenordnung wie der des CO<sub>2</sub> (ca. 1,5mal größer). Bei der Absorption von SO<sub>2</sub> in NaOH wirken der Partialdruck des Gases u. der Druck der äquivalenten chem. Kapazität der NaOH zusammen auf die Geschwindigkeit ein. Der Absorptionskoeff. beträgt bei turbulenter Durchmischung 6,18 kg/Stde·qm·at. Solange Cl<sub>2</sub> u. Bzl. nicht chem. reagieren, wird ihr Gleichgewicht durch das HENRYsche Gesetz bestimmt. Bei langsamer Chlorierung bei 20° mit einem Fe-Katalysator erfolgt der Prozeß unter dem Einfl. der Konz. der Gasphase u. der chem. Kapazität des Absorbens. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 523—31. Juni 1947.) 185.400

S. F. Kapff, *Ultrarote Emissionsspektren von heißen Flüssigkeiten*. Es wird gezeigt, daß Fl. in geringen Schichtdicken (0,001 in.) brauchbare ultrarote Emissionsspektren liefern. Bei größeren Schichtdicken verdeckt die Untergrundstrahlung das Emissionsspektrum. Nach Angabe eines Küvettenhalters für derartige Unterr. werden als Beispiele die Emissions- u. Absorptionsspektren von verschied. handelsüblichen Weichmachern u. Fl. für Diffusionspumpen gezeigt, nämlich: Diamylphthalat, Dibutylphthalat, Di-(2-äthylhexyl)-phthalat u. die entsprechenden Sebacinsäureester. Die meisten Banden haben in Emission u. Absorption dieselben Frequenzen, einige neue Banden in Emission werden als Oberschwingungen u. Kombinationsbanden erklärt. Die Temp.-Abhängigkeit der Emission zwischen 75° u. 175° ist durch die BOLZMANN-Gleichung N<sub>1</sub> = N<sub>0</sub>e<sup>-E/RT</sup> gegeben, worin E die Energie des Quantenübergangs ist. Diese Energie, berechnet aus dem Temp.-Koeff. der Emission, stimmt überein mit der, die aus der Frequenz erhalten wurde. (J. chem. Physics 16. 446—53. Mai 1948. Rochester, N. Y., Res. Laborr. of Distillation Products, Inc.) 345.400

R. E. Stuckey, *Die Absorptionsspektren organischer stickstoffhaltiger Verbindungen*. I. Mitt. *Derivate des Hydantoin*. Vorliegende Arbeit eröffnet eine Reihe von Unterr. halbempir. Art über den Einfl. chromophorer Gruppen auf die UV-Absorption von organ. Stickstoffverbb., die sich bes. von Harnstoff ableiten oder einen Harnstoffrest enthalten. — Während die UV-Absorptionskurven zwischen 2100 u. 2700 Å von Hydantoin (I), 5,5'-Dimethylhydantoin (II), 1,5,5'-Trimethylhydantoin (III) (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. F. 160° korr.) in alkal. u. saurer Leg. in W. u. A. beträchtliche Unterschiede aufwiesen u. auch 5,5'-Diphenylhydantoin (IV) deutliche Unterschiede zeigte, blieb die Absorption des

3-Methylhydantoin in neutraler, alkal. u. saurer Lsg. unverändert. Hieraus wird geschlossen, daß den Änderungen der Absorption von I, II, III u. IV eine Amid-Imidol-Tautomerie zugrunde liegt, in die das H-Atom in 3 verwickelt ist (s. Schema). Eine vom p<sub>H</sub> unabhängige Absorption beweist damit Substitution in 3. In alkal. Lsg. zeigen I, II u.



III ein Absorptionsmaximum, wie es in ähnlicher Form auch bei 5,5'-disubstituierter Barbitursäure auftritt. Der Verlauf der Kurven bei kleineren Wellenlängen macht es wahrscheinlich, daß auch in saurer Lsg. ein Absorptionsmaximum vorkommt, u. daß die Tautomerisierung im alkal. Medium lediglich das Maximum zu größeren Wellenlängen verschiebt, ohne den Wert der maximalen Extinktion wesentlich zu verändern. — Beim 1-Nitrohydantoin (V) war infolge des allg. Einfl. der NO<sub>2</sub>-Gruppe das Absorptionsmaximum auch in saurer Lsg. zu beobachten; durch Alkalisierung der Lsg. verschob sich hier das Maximum zu längeren Wellen. 1-Methylhydantoin lieferte keine Nitroverbindung. II ergab aber wohl beim Eindunsten mit der 10fachen Menge konz. HNO<sub>3</sub> auf dem Wasserbad 1-Nitro-5,5'-dimethylhydantoin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (aus absol. A. Krystalle vom F. 143—144° Zers., unscharf). Hieraus ist zu folgern, daß die NO<sub>2</sub>-Gruppe auch bei V die Stellung 1 einnimmt. — Von offenkettigen Analogenen des Hydantoin zeigte Acetyltharnstoff ebenfalls eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu längeren Wellen, Hydantoinensäure aber nicht. Ohne weitere Aktivierung ist also eine CO-NH-Gruppierung nicht zu tautomeren Umlagerungen befähigt. (J. chem. Soc. [London] 1947. 331—34. März. Preston, Home Office Forensic Sci. Labor.)

198.400

Alberte Pullmann, Die bathochrome Wirkung von Substituenten in aromatischen Verbindungen. Die Verschiebung der spektralen Absorption einer arom. Verb. durch Einführung von Substituenten hängt ebenso wie die Stärke der Bindung (vgl. C. R. heb. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 1936) von der Ladung der betreffenden Stelle ab, an der der Substituent sitzt, u. ist um so stärker, je näher sich diese an einem Punkte maximaler Ladung befindet. So ist z. B. die bathochrome Wrkg. der CH<sub>3</sub>-Gruppe im α-Methylnaphthalin stärker als im β-Methylnaphthalin. Damit stimmt ferner auch überein, daß im Anthracen die meso-Substitution bes. stark bathochrom wirkt, so daß von allen Dihalogensubstituenten des Anthracens nur die meso-Derivv. gefärbt sind. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 224. 1354—56. 12/5. 1947.)

121.400

Paul Rumpf, Ein neuer sterischer Effekt in der organischen Chemie: Die Polarisation durch intramolekulare Kompression. Vf. versucht, gewisse Tatsachen (Racemisation opt. akt. o-substituierter Diphenylderivv., die leichte Dehydrierbarkeit gewisser Verbb., z. B. des 3.4.5.6-Dibenzophenanthrens unter Ringschluß zum Benzoperylen) durch die Polarisation bestimmter Bindungen zu erklären. Es stimmt allerdings dabei Kräfte aufzutreten, die das normalerweise vorhandene Abstoßungspotential sich im Raume stark nähernder, nicht gebundener Atome überwinden können (z. B. Mesomerie, Ausbildung einer möglichst ebenen Lagerung der in Frage stehenden Atome). Diese „intramol. Kompression“ u. damit zusammenhängend die Deformation der betreffenden Elektronenhüllen führen zur Polarisation, im Grenzfall sogar zur Ionisation. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 224. 465—67. 17/2. 1947.)

366.400

Charles Prévost und Henri Martin, Polarität und sterische Hinderung: Übertragung des Einflusses von resonanzfähigen Systemen durch Doppelbindungen. In Fortsetzung der Arbeit über die Reaktionsfähigkeit des Chlors in verschied. Butyl- u. Butenchloriden (C. 1942. II. 2125) in Abhängigkeit von polarisierenden u. ster. Effekten untersucht Vf., wie durch Einbau resonanzfähiger Systeme (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen) diese Effekte sich auswirken. Zur Unters. gelangten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHCl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C = CH-CH<sub>2</sub>-Cl (II), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH = CH-CH<sub>2</sub>-Cl (III), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHCl-CH = CH<sub>2</sub> (IV) sowie Benzylchlorid u. Allylchlorid in Aceton gegenüber AgNO<sub>3</sub>. Sämtliche Rkk. scheinen 2. Ordnung zu sein. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden berechnet. Aus diesen ergibt sich, daß III reaktionsfähiger ist als IV in Analogie mit den früheren Versuchen. Dagegen reagiert II langsamer als I trotz der konjugierten Lage der aliph. Doppelbindung u. der geringeren ster. Behinderung durch die Phenylgruppen, so daß allg. Folgerungen noch verfrüht sind. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 1626—28. 19/5. 1948.)

366.400

Martinet und M. J. Martinet, Wasserstoffbindung und Flüchtigkeit. Zur Bldg. einer Fl. müssen sich gasförmige Moll. vereinigen. Das ist nur möglich unter dem Einfl. gewisser Kräfte. Die wichtigsten unter ihnen sind diejenigen, die den H-Bindungen entsprechen. Da diese sich zwischen mehreren Moll. bilden können, verursachen sie eine Verminderung der Flüchtigkeit. Wenn sie sich aber im Innern desselben Mol. bilden können, erschweren sie die Bldg. von intramol. H-Bindungen u. begünstigen

dadurch die Flüchtigkeit. — An Hand zahlreicher Beispiele werden erörtert: der Einfl. der H-Bindung auf die Flüchtigkeit; die Flüchtigkeit der einfachen Metallohydride, der Methyl- u. Phenylderiv. der Metalloide; die H-Bindung als Folge von Hydroxyl-, Amino- u. Methylgruppen; die intramol. H-Bindung; die ortho-disubstituierten Benzolderiv.; die  $\alpha$ -Glykole; die Homologen des Chinolins u. ihre tetrahydrierten Derivate. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 71—79. Jan./Febr. 1948. Besançon.) 397.400

J. O'M. Bockris und Harold Egan, *Aussalzeffekt und Dielektrizitätskonstante*. Messungen der Löslichkeit S von Benzoesäure in Methanol-, Äthanol- u. Dioxan-W.-Mischungen (mit 0,01-mol. Na-Benzoeat) bei 25° mit (S) u. ohne (S<sub>0</sub>) 1,025-mol. NaCl. Der relative Aussalzeffekt  $\Delta S/S$  ( $\Delta S = S_0 - S$ ) ergibt (in Abhängigkeit von der reziproken DE.  $1/\epsilon$  der Mischung aufgetragen) durchaus verschied. Kurven für die 3 Mischungen. Er fällt von dem in reinem W. gemessenen Wert mit sinkendem  $\epsilon$  stark ab u. durchläuft in den Alkohol-W.-Mischungen ein Minimum bei  $\epsilon = 51$  (Methanol) bzw.  $\epsilon = 61$  (Äthanol). Die Ergebnisse stimmen weder mit den DEBYESchen Theorien des Aussalzens (DEBYE u. MAUFLAY, Z. physik. Chem., Abt. A 126. [1925.] 22; 130. [1927.] 56) noch mit der BUTLERschen Theorie (J. physik. Chem. 33. [1929.] 1015) überein. Als Grund für die Nichtanwendbarkeit dieser Theorien wird die Solvation der Na<sup>+</sup>- u. Cl<sup>-</sup>-Ionen durch das W. diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 44. 151—59. März 1948. London, Imper. Coll. Sci. Techn. u. Acton Techn. Coll.) 292.400

F. Seyer und Gordon M. Barrow, *Die dielektrischen Eigenschaften von festem und flüssigem cis- und trans-Dekahydronaphthalin*. Messungen der DE. bei 3,5 MHz von cis-Dekahydronaphthalin (I), F. —43,15 bis —43,24°; trans-Dekahydronaphthalin (II), F. —30,64 bis —30,80° u. Cyclohexan (III), F. +6,5°,  $n_D = 1,4263$ . Fl. Phase: lineare Temp.-Abhängigkeit der DE. bei I, II u. III. I  $\epsilon_{20^\circ} = 2,219 + 0,003$ . II  $\epsilon_{30^\circ} = 2,184 \pm 0,003$ . Temp.-Koeff. für I u. II bis 100°: —0,0010. Kryst.:  $\epsilon = 2,25$  bei I u. II. Bei I steigt DE. beim Schmelzen, bei II fällt sie. Bei fallender Temp. gemessen, steigt  $\epsilon$  bei II am E. auf etwa 2,30 u. fällt dann innerhalb etwa 10° auf 2,25. III zeigt ein ähnliches Maximum. Bei I dagegen fällt  $\epsilon$  monoton auf den Krystallwert. Die nach CLAUDIUS-MOSOTTI berechnete Molekularpolarisation der fl. Phase ist bei II um etwa 1% größer. Die Orientierungspolarisation u. damit das Dipolmoment scheinen bei beiden 0 zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 802—05. Febr. 1948. Vancouver, Canada, Univ., Chem. Dep.) 292.400

Jean M. Ganef und Joseph C. Jungers, *Dampfdrücke des Systems CH<sub>3</sub>Cl—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*. Methylchlorid u. Methylenchlorid wurden durch photochem. Chlorierung von Methan erhalten u. auf der Kolonne scharf getrennt. Das Infrarotspektr. wurde zur Reinheitsprüfung herangezogen. Mit Hilfe einer beschriebenen App. wurden die Dampfdrücke der reinen Komponenten wie auch von Mischungen verschied. Zus. zwischen —80 u. +40° gemessen u. angegeben. Der Dampfdruck der Gemische gehorcht fast ideal dem RAOUULTschen Gesetz. (Bull. Soc. chim. belges 57. 82—87. Jan./April 1948. Leuven [Löwen], Univ., Labor. voor phys. scheikunde.) 224.400

Fraser P. Price, *Gefrierpunktniedrigung von Schwefelsäure durch Siloxane*. Die mol. Gefrierpunktniedrigung u. der VAN'T HOFFsche „i“-Faktor von 4 verschied. Siloxanen werden in fast 100%ig. Schwefelsäure bestimmt (vgl. HAMMELT u. DEYBUP, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1900). Es bedeuten M = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si, D = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, T = CH<sub>3</sub>Si u. Q = Si. MOM<sub>4</sub>:i = 4,28; (DO)<sub>4</sub>:i = 12,59; (MO)<sub>3</sub>T:i = 8,23; (MO)<sub>4</sub>Q:i = 9,50. — Aus den gemessenen i-Werten werden die Umsatzgleichungen für diese Siloxane abgeleitet. — MOM + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 2MHSO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ergibt i = 4. Der Unterschied von 0,28 wird einer teilweisen Ionisation von MHSO<sub>4</sub> zugeschrieben. (DO)<sub>4</sub> + 12H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 4D(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 4HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Die Abweichung zwischen gemessen = 12,59 u. i Gleichung = 12,00 wird auf Teilionisation von D(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zurückgeführt. Für die die Gruppen T u. Q enthaltenden Siloxane ergäben entsprechende Gleichungen i-Werte von 10 u. 13. Daher werden noch polymerisierte Einheiten ver-

mutet. — (MO)<sub>3</sub>T + 6H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 3MHSO<sub>4</sub> +  $\frac{1}{x}$ [T(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>x</sub> + 2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (I), (MO)<sub>3</sub>T + 7,5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 3MHSO<sub>4</sub> + 0,5[T(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O + 2,5H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2,5HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (II). Für große x in I ist i = 7 u. in II i = 8,5. Wahrscheinlich werden beide Rkkn. Platz haben. — Die entsprechenden Gleichungen für (MO)<sub>4</sub>Q lauten: (MO)<sub>4</sub>Q + 7,5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 4MHSO<sub>4</sub> +  $\frac{5}{x}$ [Q<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>x</sub> +  $\frac{5}{2}$ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> +  $\frac{5}{2}$ HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (MO)<sub>4</sub>Q + 9H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 4MHSO<sub>4</sub> +  $\frac{1}{x}$ [Q(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>x</sub> + 3H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 3HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> mit i = 9 bzw. 10. Der gemessene Wert

9,5 zeigt, daß die Rk. unter Bldg. eines vernetzten, 3-dimensionalen Mol. u. eines cycl. Polymeren verläuft. (J. Amer. chem. Soc. 70. 871—72. Febr. 1948. Schemectady, N. Y., General Electric Co.) 373.400

A. Ss. Kusminski, L. L. Schanin, T. G. Degtewa und K. A. Laptewa, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Oxydation der Polydiene*. II. Mitt. *Veränderung der chemischen Eigenschaften von Natriumbutadienkautschuk bei der Oxydation mit molekularem Sauerstoff*. (I. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 9. [1947.] 374.) Vff. oxydierten Na-Butadien-Polymere u. zwei Mischpolymere mit Styrol (70: 30 bzw. 20: 80) bei Temp. von 80—110° mit O<sub>2</sub> von 150—760 mm Druck. Es wurden einerseits die Mengen des verbrauchten O<sub>2</sub> u. andererseits die Gewichtszunahmen der Polymeren in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (bis zu 52 Std.) bestimmt. Weiter wurden die Änderung des Grades der Ungesättigkeit, die Bldg. der Carboxylgruppen u. die Menge der flüchtigen Oxydationsprodd. beobachtet. Die Oxydation verläuft sehr ungleichförmig, u. man erhält schlecht reproduzierbare Werte. Die Oxydationsprodd. sind von öligem Beschaffenheit, der Anteil an flüchtigen Bestandteilen beträgt bis zu 12% u. an nichtflüchtigen bis zu 16%. Zwischen 80 u. 110° ändert sich der Temp.-Koeff. von 2 auf 1,3, u. die Induktionsperiode für den Reaktionseinsatz verringert sich dabei von 5,7 auf 0,5 Stunden. Bei 110° werden 0,4 Mol O<sub>2</sub> pro 1 Mol Butadien in 4 Std. aufgenommen. Ein Einfl. der O<sub>2</sub>-Konz. auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden. Beim Erhitzen im Vakuum bei 100° geht die Ungesättigkeit des Na-Butadien-Polymeren infolge von Cyclisierung um 20% zurück. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 26—32. Jan./Febr. 1948. Karpow-Inst. für physikal. Chem., Labor. für Polymerisationsvorgänge.) 188.400

G. V. Schulz und H. Kämmerer, *Kinetik der Kettenpolymerisation*. XIX. Mitt. *Über den Mechanismus der inhibierenden Wirkung von Chinon auf die Polymerisation des Styrols*. (XVIII. vgl. C. 1948. I. 435.) Die Polymerisation des Styrols bei Zusatz von Chinon wird reaktionskinet. durch laufende Messung des Chinongeh., der Bruttogeschwindigkeit u. des Polymerisationsgrades verfolgt. Es ergibt sich, daß das Chinon sowohl den Kettenstart als auch den Kettenabbruch beschleunigt, also zu den Kompensationsinhibitoren gehört. Deshalb kann mit Hilfe der Inhibitormeth. nicht die Länge der Reaktionskette bestimmt werden. Es wird eine Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten des Chinons mit dem Styrol u. der wachsenden Kette besprochen. Dabei wird überwiegend ein Übergang des chinoniden in das arom. Ringsyst. angenommen. (Chem. Ber. 80. 327—34. Juli 1947. Mainz, Univ.) 102.400

G. V. Schulz, *Zur Kinetik des Abbaus von Kettenmolekülen*. V. Mitt. *Über die Kinetik des oxydativen Celluloseabbaus in Schweizerlösung*. (Experimentell bearbeitet von Gertrud Sing.) (IV. vgl. C. 1942. II. 2779.) Native Baumwollcellulose des Polymerisationsgrades 3300 wird in SCHWEIZER-Lsg. durch Hindurchblasen von Luft oder O<sub>2</sub> unter Beobachtung der zeitlichen Abnahme des Polymerisationsgrades abgebaut. An Hand von Gleichungen wird daraus auf den Reaktionsmechanismus u. die Geschwindigkeitskonstante geschlossen. Dabei ergab sich, daß die Cellulosekette neben der  $\beta$ -glucosid. Bindung, die nach der 0. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 19 kcal spaltet, noch mindestens 2 Sorten anderer schneller spaltender Bindungen enthält, nämlich eine, die nach der 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 8,6 kcal spaltet u. von der ein Cellulosemol. 2—3 Bindungen enthält, u. eine zweite Bindung mit zweistufigem Reaktionsschema, von der jedes Cellulosemol. ebenfalls 2—3 Bindungen enthält. Die Spaltungsgeschwindigkeiten dieser u. der n. Bindungen unterscheiden sich um 3—4 Größenordnungen. Aus Fraktioniervers. folgt, daß die schneller spaltenden Bindungen regelmäßige Abstände in der Kette haben. Es wird ein chem. Modell des Spaltungsvorgangs diskutiert. (Chem. Ber. 80. 335—57. Juli 1947. Mainz, Univ.) 102.400

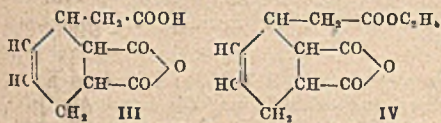
## D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

E. Hardegger, Z. El. Heweihi und F. G. Robinet, *Herstellung und Hydrogenolyse von Benzhydylestern*. In der vorliegenden Unt. wird gezeigt, daß die bei gewissen Umsetzungen von Carbonsäuren störende Carboxylgruppe durch Überführen in Benzhydylester mittels *Diphenyldiazomethan* (I) vorübergehend geschützt werden kann. Nach der beabsichtigten Umsetzung ist die Spaltung des Esters durch Hydrogenolyse in die ursprüngliche Säure u. Diphenylmethan möglich (vgl. ROSENMUND u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 54. [1921.] 2038). Die Ausbeuten bei der Esterherst. betragen bei Anwendung von 1,5 Äquivalenten I 100%, in einigen Ausnahmen, z. B. bei der Chinovasäure, Oleanolsäure u. Gluconsäure, 50%. Bei der Hydrogenolyse wurden die

Säuren infolge der Schwierigkeit der Aufarbeitung in Ausbeuten von weniger als 90% wiedergewonnen. Beim Trichloressigsäurebenzhydrylester ist eine selektive Abspaltung des Benzhydrylrestes bisher nicht gelungen.

Versuche: I, aus Benzophenonhydrazon nach STAUDINGER u. Mitarbeitern (Ber. dtsch. chem. Ges. 49. [1916.] 1928; vgl. auch Org. Syntheses 24. [1944.] 53). Die Ester entstanden aus einer 5–20%ig. Lsg. der Carbonsäure in Bzn., Bzl., Dibutyläther oder Dioxan mit 1,05–1,2 Mol I, eventuell unter Erwärmen bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Folgende Benzhydrylester wurden dargestellt: Trichloressigsäure-, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, in Bzl. bei Zimmertemp., aus PAc. F. 47–48°. — Adipinsäure-bis-, C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, in Dibutyläther bei 70–80°, aus Aceton + A. F. 81–82°. — β-Methyladipinsäure-bis-, C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, in Bzl., aus A. F. 76–77°, im Hochvakuum bei 260° destilliert. — Benzoesäure-, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, in A. (3 Tago), F. 87°. — Anissäure-, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, in Dibutyläther, aus PAc. F. 96°, im Hochvakuum bei 180° destilliert. — Acetylsalicylsäure-, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, in sd. Bzl., aus Bzl. F. 106–107°, im Hochvakuum bei 205° sublimiert. — Zimtsäure-, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, in Bzl., aus Bzl. F. 80–81°, im Hochvakuum bei 180° destilliert. — Phenylacessigsäure-, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, in PAc. oder Bzl., chromatograph. gereinigt, aus PAc. F. 45°, dest. bei 200° im Hochvakuum. — Pentaacetylgluconsäure-, C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>O<sub>12</sub>, in Dibutyläther bei 110–130° (20 Min.), aus Essigester + PAc. F. 116–118°, oder durch Acetylieren von Gluconsäurebenzhydrylester in Pyridin, F. 116°. Die Veresterung von Δ<sup>5</sup>-3-β-Oxycholensäure liefert 2 Ester, die chromatograph. mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getrennt werden können: Δ<sup>5</sup>-3-β-Oxycholensäure-, C<sub>37</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, aus Essigester F. 132°, durch Eluieren mit Chlf., u. in geringer Menge ein Ester, der 2 Benzhydrylgruppen enthält, C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub>, durch Eluieren mit Chlf. + Methanol, aus Methanol + Aceton F. 165°. — Cholsäure-, C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>, in Dioxan, als amorphes Chlf.-Methanol-Eluat nach der Adsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; die Triacetylverb., C<sub>43</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub> (II), durch Chromatographieren u. Dest. im Hochvakuum bei 200° gereinigt, konnte nicht kryst. erhalten werden. — Oleansäure-, C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>, in Dioxan, aus Aceton-Methanol F. 146°, wird durch Kochen mit 0,5n alkohol. KOH nicht verändert. — Chinovasäure-bis-, C<sub>60</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub> (III), in Bzl. (16 Stdn.) nach der Adsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als amorphes Ac.-Chlf.-Eluat; Acetat, C<sub>58</sub>H<sub>68</sub>O<sub>6</sub>, chromatograph. gereinigt, amorphes Pulver, F. 122–126°. — Die Benzhydrylester wurden in A. bei Zimmertemp. in Ggw. von 5%ig. Pd-Kohle mit H<sub>2</sub> geschüttelt; nach dem Abdestillieren des Lösungsm. konnte der Rückstand in die theoret. Menge Diphenylmethan u. die entsprechende Säure getrennt werden. Die Ausbeuten waren fast quantitativ. Aus II Triacetylcholensäure, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>, dest. im Hochvakuum bei 170–190°, aus III Chinovasäure, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>, aus A. u. im Hochvakuum bei 250° sublimiert, F. 312°. (Helv. chim. Acta 31. 439–45. 15/3. 1948. Zürich, Eidg. techn. Hochschule, Org.-chem. Labor.) 179.412

Raymond Paul und Serge Tchelitcheff, Die Reaktionsfähigkeit der H-Atome in der Methylengruppe des Divinylmethans. Das Divinylmethan (I) wurde als einfachster β-Diäthylen-KW-stoff daraufhin untersucht, ob das H-Atom durch Na oder K ersetzbar ist (wie z. B. im Cyclopentadien, Diphenylmethan, Inden usw.), u. ob es die von GRIGNARD u. CHAMBRET an anderen β-Diäthylen-KW-stoffen beobachtete Acidität besitzt.



Die Verss. ergaben, daß es bei Temp. in der Nähe des Kp. von I weder mit Organo-Mg-Verbb., noch mit Alkaliverbb. reagiert. In Benzollsg. gibt es dagegen mit der berechneten Menge C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na Divinylmethyl-Na. Bei Zugabe von CO<sub>2</sub>-Schnee erhält man daraus mit 61% Ausbeute 3,5-Hexadiensäure, CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH (II), Kp.<sub>8</sub> 102–103°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,033, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4850. Hydrierung mit RANEY-Ni gibt Capronsäure. Das Fehlen einer Doppelbindung in α-Stellung zum COOH wurde durch Erhitzen mit Cu in kochendem Chinolin nachgewiesen, wobei keine Decarboxylierung wie bei der isomeren Sorbinsäure stattfindet. Durch Ozonolyse entsteht aus II Methanal. Der Diencharakter von II wurde durch Rk. mit 1 Mol Maleinsäureanhydrid festgestellt. Hierbei entsteht die Anhydro-1,2-dicarboxy-4-cyclohexenyllessigsäure-(3) (III), F. 153°. Mit 3,5-Hexadiensäureäthylester, Kp.<sub>11</sub> 69–70°, u. Maleinsäureanhydrid erhält man Anhydro-1,2-dicarboxy-4-cyclohexenyllessigsäure-(3)-äthylester (IV). Die Entstehung von II statt Divinyllessigsäure bei der Rk. von I mit Na u. CO<sub>2</sub> zeigt außerdem, daß in der 1. Phase der Rk. eine Verschiebung der Allylbindung eintritt: CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> → (CH<sub>2</sub>=CH-CH-CH=CH<sub>2</sub>)Na  $\xrightarrow{CO_2}$  CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COONa. Eine Isomerisation zu Piperlylen CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH-CH<sub>3</sub> findet dabei jedoch nicht statt, denn das letztere gibt unter den obengenannten Bedingungen niemals II, sondern nur Carbonsäuren mit höherem Mol.-Gewicht. — Bei Kondensation der Mononatriumverb. von I mit Allylbromid entsteht ein KW-stoff, der vorläufig als 1,3,7-Octatrien, CH<sub>2</sub>=

CH=CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, Kp. 119—121°, angesehen wird, da er 2 Hexabromoctane (F. 106° u. 170°) gibt u. bei Hydrierung zu n-Octan, Kp. 125°, führt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1118—19. 14/4. 1947.) 121.428

Ian Heilbron, E. B. H. Jones und F. Sondheimer, *Untersuchungen über Acetylenverbindungen*. XIV. Mitt. *Untersuchung der Reaktionen des leicht zugänglichen Äthynyläthylenalkohols, Pent-2-en-4-in-1-ol*. (XIII. vgl. HAYNES, HEILBRON, JONES u. SONDEHEIMER, C. 1948. II. 292.) Aus dem früher (HEILBRON, JONES, LACEY, MCCOMBIE u. RAPHAEL, J. chem. Soc. [London] 1945. 77) sehr schwer erhältlichen *Pent-2-en-4-in-1-ol* (I) wurden nunmehr, teils in Bestätigung der früheren Befunde, zahlreiche Umwandlungsprodd. dargestellt. *Penta-2,4-dien-1-ol*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O (II), als Stereoisomerenmisch aus I u. I Mol H<sub>2</sub> (+ Pd auf CaCO<sub>3</sub>) in Essigester, Kp.<sub>15</sub> 34—40°; daraus elast. Prodd. durch Polymerisation. — *Lactonsäure* C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (vgl. HEILBRON u. Mitarbeiter, l. c.), aus I u. Maleinsäureanhydrid in Bzl. (12 Stdn., 20°), F. 176°. — *Pent-3-en-1-in-5-ol-1-carbonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (III), aus I u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Bzl. erst bei 0°, dann 90 Min. kochen, darauf mit festem CO<sub>2</sub> im Autoklaven (20°, 22 Stdn.) schütteln, Blättchen aus Bzl.-Essigester nach Sublimation bei 10<sup>-4</sup> mm u. 90°, F. 137°; *Verb. mit S-Benzylisothioharnstoff*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Blättchen aus Essigester-A., Zers. 155—166°. — *ε-Oxycapronsäure*, aus III mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in CH<sub>3</sub>OH. Daraus *ε-Oxycapronsäurelacton* durch Erhitzen (160°, 5 Min.); daraus *ε-Oxycapronsäurehydrazid* mit Hydrazinhydrat (90°, 3 Stdn.), Blättchen aus Essigester-Methanol, F. 115°. — *2-Methylfuran*, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O, aus I, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HgSO<sub>4</sub> durch Dest. im Dampfstrom, Kp.<sub>763</sub> 64°; *Maleinsäureanhydridaddukt*, Nadeln aus Ae., F. 81°. — *Hex-2-en-4-in-1,6-diol*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (IV), aus I u. Formalin in Ggw. von CuOH u. CaCO<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub> (90°, 42 Stdn.), Nadeln aus Bzl.-Essigester, Kp.<sub>10</sub> 120—130°, F. 58—59°; *Bisphenylurethan*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Ae., F. 157°. — *Hexan-1,6-diol*, aus IV mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in CH<sub>3</sub>OH, Krystalle aus Ae., Kp.<sub>18</sub> 147—148°, F. 41—42°; *Bisphenylurethan*, Nadeln aus Ae., F. 170°. — *Deca-2,3-dien-4,6-dim-1,10-diol*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (V), durch Luftoxydation von I in Ggw. von Kupfer-Ammonchlorid (55°, 2½ Stdn.) (vgl. XII. Mitt.), Blättchen aus Bzl. unter N<sub>2</sub>, F. 155—156°; *Dibenzoat*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus PAe., F. 96°. — *Decan-1,10-diol*, aus V mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in CH<sub>3</sub>OH, Krystalle aus Bzl., F. 71—71,5°. — *But-1-en-3-in-1-carbonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (VI), aus I mit verd. Chromschwefelsäure in Aceton, Nadeln aus PAe., F. 94°; vielleicht liegt sie als tautomeres *γ-Oxy-α,γ-butadien-α-carbonsäurelacton* vor; sie polymerisiert leicht; *Verb. mit S-Benzylisothioharnstoff*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Blättchen aus Essigester, F. 172—173°; *Methylester* von VI (mit CH<sub>3</sub>OH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16 Stdn. kochen), Kp.<sub>24</sub> 59°, F. 19—20°. *Valeriansäure*, aus VI mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in Essigester. — *Octa-1,7-dien-3,5-dim-1,8-dicarbon säure*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (VII), aus V mit verd. Chromschwefelsäure in Aceton (25°, 1—2 Stdn.), gelbliches, amorphes Pulver aus Ae. oder wss. CH<sub>3</sub>OH, Zers. bei ca. 300°; *Dimethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, hellgelbe Blättchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 106°. *Sebacinsäure*, aus VII-Methylester mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in CH<sub>3</sub>OH nach Verseifung, F. 132°. — Die UV-Absorption von II—VII, sowie der Methylester von VI u. VII u. von *Dodeca-3,9-dien-5,7-dim-2,11-diol* (XII. Mitt.) zeigen, daß bei mehrfacher Konjugation von Doppel- u. Dreifachbindungen die Extinktionswerte bis zur Größe reiner konjugierter Verb. anwachsen. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1586—90. Dez. London, Imp. Coll. of Sci. and Techn.) 173.456

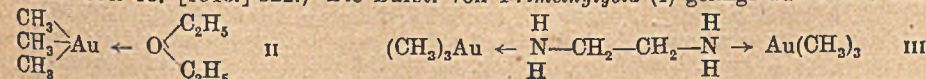
A. N. Pudowik und B. A. Arbusow, *Allylumlagerungen*. III. Mitt. *Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd und -bisulfit auf die isomeren Methoxychlorpentene*. (II. vgl. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1946. 541.) Bei der Einw. von Na-Alkoholat in absol. A. oder von KOH in Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- u. n-Butylalkohol u. alkal. wss. Phenollsg. auf Methoxychlorpentene werden in guter Ausbeute die einfachen Äther CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-CH<sub>2</sub>OR erhalten: *1,5-Dimethoxy-penten-3*, Kp.<sub>13</sub> 60—62°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4271, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8843, Ausbeute 83% der Theorie; *1-Methoxy-5-äthoxypenten-3*, Kp.<sub>15</sub> 70—72°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4283, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8795, Ausbeute 72%; *1-Methoxy-5-n-propoxypenten-3*, Kp.<sub>13</sub> 80°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4299, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8676, Ausbeute 86%; *1-Methoxy-5-isopropoxypenten-3*, Kp.<sub>18</sub> 80°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4278, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8692, Ausbeute 71%; *1-Methoxy-5-n-butoxypenten-(3)*, Kp.<sub>12</sub> 94°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4330, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8643, Ausbeute 80%; *Dimethoxy-pentenyläther*, Kp.<sub>12</sub> 150—151°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4566, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9353, Ausbeute 70%; *Methoxy-pentenylphenyläther*, Kp.<sub>12</sub> 140—142°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5142, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0099, Ausbeute 55%. Dagegen liefert die Lsg. von KOH in tert. Butylalkohol mit prim. Methoxy-pentenylchlorid neben *1-Methoxy-pentadien-2,4*, Kp.<sub>760</sub> 111—113°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4485, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8260, noch *Di-(1-methoxy-penten-3-yl-5)-äther*, Kp.<sub>12</sub> 150—151°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4570, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9356. Durch Einw. von alkohol. KOH u. Methoxy-penten-3-ol-5 auf sek. Methoxychlorpentene entstehen *1-Methoxy-pentadien-2,4*, Kp.<sub>760</sub> 111—112°,

$n_D^{20} = 1,4493$ ,  $D_4^{20} = 0,8253$ , eine 2. Fraktion mit  $Kp_{760} 140-143^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4230$ , sowie einfache Äther von 1-Methoxy-penten-3-ol-5; statt letzterem wird mit Na-Alkoholat 1-Methoxy-5-äthoxypenten-3 gebildet. Die Ergebnisse werden vom Standpunkt der Elektronentheorie erklärt. — Die Einw. von KSH oder alkohol. Lsg. von NaSH auf ein prim. Chlorid (oder von NaSH auf ein sek. Chlorid) führt zur Bldg. von Dimethoxy-pentenythioäther,  $Kp_{14} 163-164^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4920$ ,  $D_4^{20} = 0,9760$ . Hier ist das Gleichgewicht im unfreien resonierenden Ion nach der Seite des prim. Ions verschoben. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 377-87. Juli/Aug. Kasan, Univ., Labor. für organ. Chem.) 185.471

Walter H. C. Rueggeberg, Walter A. Cook und E. Emmet Reid, Die Photosynthese von Halbsensgas, 2-Chloräthyl-2-oxäthylsulfid. (Vgl. C. 1948. II. 819.) Zur Herst. von 2-Chloräthyl-2-oxäthylsulfid,  $C_4H_9OClS$ , aus Äthanolmercaptan (I) u. Vinylchlorid (II) wurden 2 verschied. Wege eingeschlagen. Der eine bestand darin, daß II in eine Lsg. von I in Bzl. oder Methanol unter Bestrahlung mit UV-Licht eingeleitet wurde. Die höchsten Ausbeuten (über 99%) wurden bei Temp. von 20,5-22°, einer Reaktionsdauer von 60-90 Min. u. Verwendung von Amyldisulfid,  $C_{10}H_{22}S_2$ , als Katalysator erzielt. Im zweiten Falle wurde eine Mischung von I u. II im geschlossenen Pyrexrohr der Bestrahlung mit einer 100 Watt S-4-Hg-Lampe ausgesetzt. Auch bei dieser Arbeitsweise wurden die höchsten Ausbeuten (über 99%) bei Ggw. von Amyldisulfid erzielt, u. zwar bei einer Reaktionsdauer von 10-25 Minuten. — Die Vff. erklären den Reaktionsmechanismus u. die Wrkg. des Katalysators mit Hilfe der Elektronentheorie. (J. org. Chemistry 13. 110-15. Jan. 1948. Army Chemical Center, Md., Chemical Corps Technical Command.) 132.510

E. W. Pietrusza, L. H. Sommer und F. C. Whitmore, Eine neue Synthese für Organosiliciumverbindungen. XV. Mitt. über Organosiliciumverbindungen. (XIV. vgl. Sommer, Kerr u. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 445.) Vff. berichteten bereits über die Darst. von n-Octyltrichlorsilan aus Octen-1 u. Trichlorsilan (I) in Ggw. von Diacetylperoxyd (vgl. Sommer, Pietrusza u. Whitmore, C. 1948. II. 1284). Diese Synth. wird auf verschied. Olefine (II) angewandt, die mit I u. Diacetylperoxyd,  $(CH_3COO)_2$  (III), oder UV-Licht als Katalysator umgesetzt werden. Unverzweigte II ergeben eine bessere Ausbeute als verzweigte; ebenso wirkt III im Vgl. mit UV. Die gebildeten Alkyltrichlorsilane unterliegen keinen Folgerkk. u. fallen in hoher Reinheit an. Andere Silane als I, wie n-Propyldichlorsilan u. Triäthylsilan, reagieren mit II unter diesen Bedingungen kaum u.  $SiCl_4$  überhaupt nicht. Vff. glauben, daß eine Kettenrk. mit freien Radikalen vorliegt. — A. Rkk. mit 3,8 Mol-% III. Octen-1 bei 50-63° gibt  $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ ,  $Kp_{731} 231-232^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4480$ , 99% Ausbeute. — Octen-2 bei 50-62°  $C_8H_{17}SiCl_3$ ,  $Kp_{721} 222-223^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4532$ , 99% Ausbeute. — 2-Methylhepten-1 bei 49-58°  $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ ,  $Kp_{736} 221-222^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4500$ , 70% Ausbeute. — 2-Methylbuten-2 bei 41-45°  $C_5H_{11}SiCl_3$ ,  $Kp_{729} 163-167^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,445$ , 24,6% Ausbeute. — 2,3-Dimethylbuten-2 bei 45-53°  $CH_3 \cdot OH(CH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot SiCl_3$ ,  $Kp_{728} 186-187^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4631$ , 59,3% Ausbeute. — 2,4,4-Trimethylpenten-1 bei 49-50°  $C_8H_{17}SiCl_3$ ,  $Kp_{721} 207-208^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4478$ , 9,1% Ausbeute. — 2,4,4-Trimethylpenten-2 bei 49-52°  $C_8H_{17}SiCl_3$ ,  $Kp_{731} 219-220^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4667$ , 9,3% Ausbeute. — 1,1-Dineopentyläthylen bei 50 bis 60°  $C_{12}H_{25}SiCl_3$ ,  $Kp_{739} 260-275^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4581$ , 1,6% Ausbeute. — Allylchlorid bei 43-47°  $C_3H_5SiCl_3$ ,  $Kp_{721} 165-166^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,451$ , 20,4% Ausbeute. — B. Rkk. mit UV-Licht. Octen-1 liefert bei 44-74° binnen 40 Stdn.  $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ ,  $Kp_{727} 232^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4480$ , 47% Ausbeute. — 2-Methylbuten-2 bei 42-52°  $C_5H_{11}SiCl_3$ ,  $Kp_{738} 164-165^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4503$ , 64% Ausbeute. — 2-Methylpropen-1 bei 25-30°  $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ ,  $Kp_{730} 145-146^\circ$ , 5% Ausbeute. — Allylchlorid bei 41-43°  $C_3H_5SiCl_3$ ,  $Kp_{726} 165-180^\circ$ , 8,4% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 484-86. Febr. 1948. State College, Pa.) 373.573

Henry Gilman und Lauren A. Woods, Trimethylgold. 64. Mitt. der Reihe: Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Organometallverbindungen. (63. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 522.) Die Darst. von Trimethylgold (I) gelingt durch Rk. von



Methylithium mit Goldtribromid bei -65° in Äther. Bei -40° beginnt die Zers. von I zu Gold, Methan u. Äthan. Wahrscheinlich bildet I mit Ae. eine Verb. II mit koordinativ 4-wertigem Gold. Die Reaktionsprod. d. von I mit Äthylendiamin (III), 2-Aminopyridin

u. Benzylamin sind beständiger als I. Chlorwasserstoff spaltet I u. III in Dimethylgoldchlorid u. Methan. Thiophenol u. Thioglykolsäure spalten I zu Dimethylgoldthiophenolat bzw. Dimethylgoldmethoxymethylmercaptid. Mit Benzoylchlorid tritt keine Rk. ein. Goldtribromid bildet mit I bei  $-75^{\circ}$  neben anderen Prodd. Dimethylgoldbromid u. vielleicht Methylgolddibromid.

Versuche: Trimethylgold (I), aus Goldtribromid u. Methylithium in Ae. bei  $-65^{\circ}$ . Beim Erwärmen auf  $-35$  bis  $-40^{\circ}$  bildet sich ein Goldspiegel unter gleichzeitiger Entw. von Äthan (78,8%) u. Methan (18,4%). Bis-[trimethylgold]-äthylendiamin (III), aus I u. Äthylendiamin in Ae. bei  $-65^{\circ}$ , Krystalle aus Ae.-PAe., F. 94 bis  $98^{\circ}$  Zers. Explodiert beim Erhitzen u. mit konz. Salpetersäure. — Trimethylgold- $\alpha$ -aminopyridin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Au, aus I u.  $\alpha$ -Aminopyridin in Ae. bei  $-65^{\circ}$ , Öl, teilweise lösl. in PAo. oder Bzl. (unter Zers.). — Trimethylgoldbenzylamin, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NAu, aus I u. Benzylamin in Ae. bei  $-65^{\circ}$ , Nadeln aus PAe., F. 51,5—53°. — Stabilisierungsvers. von I mit folgenden Basen waren erfolglos: Anilin, Dimethylanilin, p-Phenylendiamin, Piperidin, Äthylamin, Dimethylamin, Glyoxim. — Spaltung von III mit HCl in Ae., 20 Min. bei  $-65^{\circ}$ , 30 Min. Raumtemp. u. 5 Min. Kochen, gibt Dimethylgoldchlorid, Krystalle aus PAe., F. 71—72°, sowie Methan. Spaltung von I mit HCl in Ggw. von Lithiumbromid in Ae. gibt Dimethylgoldbromid, F. 67—68°, u. Methan. — Spaltung von Triäthylgold mit HCl analog zu Diäthylgoldbromid, F. 56,5—58°. — Dineopentylgoldbromid, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>BrAu, aus Goldtribromid u. Neopentylmagnesiumchlorid in Ae. bei  $-65^{\circ}$ , 2 Stdn., u. Behandlung mit HCl in Ae., Krystalle aus PAe., F. 121,5—123°. — Dimethylgoldthiophenolat, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>SAu, aus I u. Thiophenol in Ae. bei  $-65^{\circ}$ , schwach gelbe Krystalle aus Methanol, F. 132—133°, Zers. bei  $138^{\circ}$ . — Dimethylgoldmethoxymethylmercaptid, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>SAu, aus I u. Thioglykolsäure in Ae. bei  $-65^{\circ}$ , Krystalle aus Äthanol. — Rk. von I mit Benzoylchlorid bei  $-65^{\circ}$  in Ae. liefert metall. Gold, Methan u. Äthan sowie unverändertes Benzoylchlorid (als Benzoessäure identifiziert). Rk. von Methylithium mit Methyljodid in Ggw. kleiner Mengen von Goldtribromid liefert Methan u. Äthan neben Spuren koll. Golds. — Therm. Zers. von Dimethylgoldbromid durch 18 std. Kochen in Ae. gibt Methan (61%), Gold (62%), unverändertes Dimethylgoldbromid (9,4%) sowie wahrscheinlich Methylgolddibromid (11,3%) u. hydratisiertes Goldtribromid. (J. Amer. chem. Soc. 70, 550—52. Febr. 1948. Ames, Ia.) 278,579

E. Grzykiewicz-Trochimowski, K. Dymowski und E. Schmidt, Eine neue Methode zur Herstellung von Dichlorformoxim. Das Dichlorformoxim (I) oder Phosgenoxim, zuerst von PRANDL u. SENNEWALD (Ber. dtsh. chem. Ges. 62, [1929.] 1758, 1767) aus CS<sub>2</sub> hergestellt, wird von den Vff. in beliebiger Menge in einer einzigen Operation durch Red. von Chlorpikrin mittels Sn, SnCl<sub>2</sub> oder Fe-Pulver gewonnen. Auch elektrolyt. Red. führt zum Ziele. Die besten Ergebnisse zeigte die Red. durch metall. Sn u. HCl + Ae. nach der Rk.: CCl<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CCl<sub>2</sub>-N=O  $\rightarrow$  CHCl<sub>2</sub>-N=O  $\rightarrow$  CCl<sub>2</sub>=N-OH. Die Beobachtung von RASCHIG (Ber. dtsh. chem. Ges. 18, [1885.] 3326) über die Bldg. von Chlorcyan bei der Red. mit SnCl<sub>2</sub> konnte nicht bestätigt werden. Man erhält jedoch bei einer großen Menge Reduktionsmittel etwas Methylaminhydrochlorid. Zweckmäßig verwendet man auf 329 g (2 Mol) Chlorpikrin 1 Liter konz. HCl (D. 1,19) u. 0,5 Liter Ae. u. gibt bei 0° in kleinen Anteilen 240 g metall. pulverförmiges Sn unter starkem Rühren zu. Die ersten Sn-Zugaben rufen eine Violettfärbung (Nitrosotrichlormelhan) hervor, die bei Beendigung der Rk. (4—5 Stdn.) verschwindet. Das sorgfältig gewaschene I, F. 39—40°, Ausbeute 150—170 g (ca. 75%), hält sich mehrere Monate bei  $-15^{\circ}$  ohne Zers., ist stark giftig, greift die Haut, die Augen u. die Atmungsorgane stark an u. übt selbst in geringster Menge nach Einatmung eine zerstörende Wrkg. auf die Lungen aus. — Nach BIRKENBACH u. SENNEWALD (Liebigs Ann. Chem. 489, [1931.] 7) wird I durch rauchende HNO<sub>3</sub> angeblich zu Dichlordinitromethan (II) oxydiert. Bei der Einw. von metall. Sn auf dieses II wird jedoch nicht das erwartende Dioxim des Kohlensäureanhydrids (HO-N=C=N-OH), sondern wieder I erhalten. Dieser Reaktionsverlauf erscheint zwar an sich möglich; im Hinblick auf das Ergebnis der Red. ist aber eher anzunehmen, daß bei der erwähnten Oxydation von I gar nicht II, sondern der Salpetersäureester von I (Cl<sub>2</sub>C=N-O-NO<sub>2</sub>) entsteht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15, 597—98. Mai/Juni 1948. Warschau, TH, Technolog. Abtlg. II.) 259,581

J. A. Ambler und E. J. Roberts, Der Einfluß des p<sub>H</sub> auf die Hallbarkeit von cis-Acoritsäure in verdünnter Lösung. Durch Einw. von lösl. Sr-Salzen auf cis-Aconitssäure in der Kälte u. Einstellung der Lsg. auf p<sub>H</sub> 6,8 mit KOH oder NaOH wird Tristrontium-cis-aconitathexahydrat der Formel Sr<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in Form von spinelförmigen Krystallen ausgefällt. Bei mehrstd. Erhitzen auf 140° gibt das Salz 4 Mol W. ab u. geht in das Dihydrat über. Nimmt man die Fällung des Sr-Salzes bei 95—100° vor, so erhält man das Trihydrat in Form von dünnen Platten. — Die Entstehung des

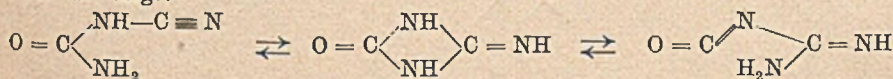


cis-Aconitins wird durch die Anwesenheit von lösl. trans-Aconitaten nicht beeinflusst. In verd. Lsgg. sind cis-Aconitate bis zu Temp. von 90° innerhalb eines pH-Bereichs von 7—10 beständig. Unterhalb u. oberhalb dieser Grenzen findet Isomerisierung zu trans-Aconitaten bzw. trans-Aconitsäure statt, u. zwar stellen sich bei pH-Werten von 2—6 u. 11—13 Gleichgewichtszustände ein, die mit steigender Temp. u. Zeitdauer sich immer stärker nach der Seite der trans-Verbb. verschieben. Bei pH 1 u. 14 sind nur noch die trans-Verbb. beständig. (J. org. Chemistry 13, 399—402, Mai 1948, New Orleans, La., U. S. Dep. of Agric.) 132.730

Henry Gault, Jean Suprin und Roger Ritter, *Darstellungsmethode für Chlorbrenztraubensäure*. Während schwache alkal. Mittel Hexyl- bzw. Phenylchlorketoparaconsaureester (vgl. GAULT u. SUPRIN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222, [1946.] 86; u. GAULT u. RITTEB, C. 1948, II. 1415) sehr leicht in Hexyl- bzw. Phenylchloracrylsäure überführen (vgl. GAULT u. CHABLAY, C. 1942, I. 3081), hydrolysieren verd. Mineralsäuren zu Chlorbrenztraubensäure, F. 57—58°, 70—75% Ausbeute, wobei als Nebenprodd. Önanthol bzw. Benzaldehyd u. Phenylchlorketobutyrolacton auftreten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 2079—80, 21/6. 1948.) 341.792

Adolf Butenandt, Horst Jatzkewitz und Paul Fouché, *Synthese des racemischen β,β-Dimethylcysteins*. Die Darst. geschieht wenig abweichend von der Meth. von MIESCHER, WERTSTEIN u. Mitarbeitern (Helv. chim. Acta 29, [1946.] 1815, 1874; 30, [1947.] 432). Auf 2-Phenyl-4-isopropylidenoxazolone-(5) läßt man bei Ggw. von Natriummethylat-Methanol-Lsg. Benzylmercaptan in absol. Bzl. einwirken, wobei die Temp. allmählich auf 50° gesteigert wird. Behandlung mit Salzsäure in Essigsäure führt zum *N-Benzoyl-S-benzyl-d,l-β,β-dimethylcystein*, das durch starke Salzsäure in Ameisensäure in *S-Benzyl-d,l-β,β-dimethylcystein* in 50%ig. Ausbeute überführt wird. Red. mit Na (10% Überschuß) in fl. Ammoniak führt zu *β,β-Dimethylcystein*, das als Bleisalz gefällt wird. Durch Zerlegen mit H<sub>2</sub>S u. Umkrystallisieren aus W. resultiert das reine Präp. als farblose Blättchen, F. 209—210°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282, 268—71, Dez. 1947. Tübingen, KWI für Biochem.) 343.872

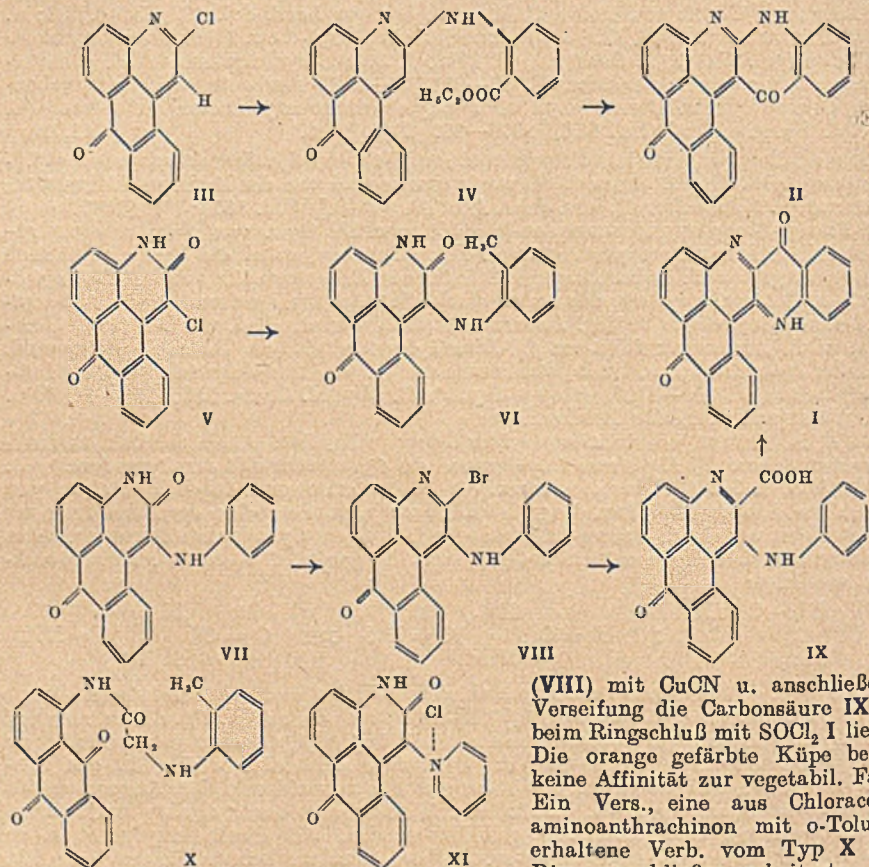
A. E. A. Werner, *Untersuchungen über Ureide*. III. Mitt. a) *Konstitution der Hallwachschen Säure*. b) *Ein neues Copolymeres des Cyanamids und der Cyansäure*. (II. vgl. C. 1948, I. 316.) Über die Konst. der von HALLWACHS durch Hydrolyse von Dicyandiamid in Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. dargestellten Säure bestanden neben der Annahme einer cycl. Struktur verschied. andere Auffassungen, sei es als Cyanharnstoffstruktur, sei es als tautomeres Gleichgewicht eines 4-gliedrigen Ringes u. 2 verschied. Kettenstrukturen wie folgt:



Nach Unters. des Vf. scheint die Primärkk. der Hydrolyse der *Hallwachs'schen Säure* (I) eine Dissoziation des Cyanharnstoff (II)-Mol. in Cyanamid u. Cyansäure zu sein, wobei Cyanamid durch Hydratation in Harnstoff übergeht, der sich mit Cyansäure zu Biuret verbindet. Der größte Teil der Cyansäure geht aber vorher in das Ammoniumsalz über, wobei aus der Vereinigung von Cyanamid mit dem Ammoniumsalz Guanidin gebildet werden kann. In ähnlicher Weise konnte durch direkte Hydratation aus Dicyandiamid Guanylharnstoff gebildet werden. Die direkte Hydratation zu Biuret deutet bei I auf eine II-Struktur. Diese Annahme konnte Vf. durch die Rk. von HNO<sub>3</sub> auf I bestätigen. Das Phänomen der Tautomerie scheint das Mol. zu stabilisieren. Weiterhin berichtet Vf. über ein Isomeres der I, das aber gewisse chem. u. physikal. Unterschiede aufweist. Die Verb. wird durch therm. Zers. von Guanylharnstoffhydrochlorid bei 175° mit 90% Ausbeute oder aus Mischung gleicher Teile von Guanidincarbonat u. Harnstoff als weiße, unlösl. Substanz von der Formel C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub> erhalten. Sie zeigt keinen klaren F., ist in W. u. den üblichen Lösungsmitteln unlösl., schwer lösl. in heißem Formamid, zeigt amphotere Eigg., ist chem. sehr träge u. besitzt nach ihren chem. u. physikal. Eigg. keine cycl., sondern wahrscheinlich eine offene Kettenstruktur. Da sie Cyansäure u. Cyanamid im äquimol. Verhältnis enthält, nimmt Vf. sie als makromol., lineares Copolymeres der Cyansäure u. des Cyanamids an, deren Bldg. durch Polykondensation von 40—100 Bausteinen, das heißt teils unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> der Guanidogruppe des einen Mol. u. der Carbinogruppe eines zweiten Guanylharnstoffmol., teils durch Abspaltung von A. der Guanido- u. Carbäthoxygruppe eines Mol. Guanolin, NH=C(NH<sub>2</sub>)—NH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, erfolgen soll. Von dem neuen Copolymeren wurden das Nitrat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>·HNO<sub>3</sub>, das Sulfat, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, u. das Hydrochlorid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>·HCl, dargestellt. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 24, 199—208, Juli 1947.) 203.1008

Henri de Diesbach und Alphonse Miserez, *Synthese von neuen Anthronderivaten.*

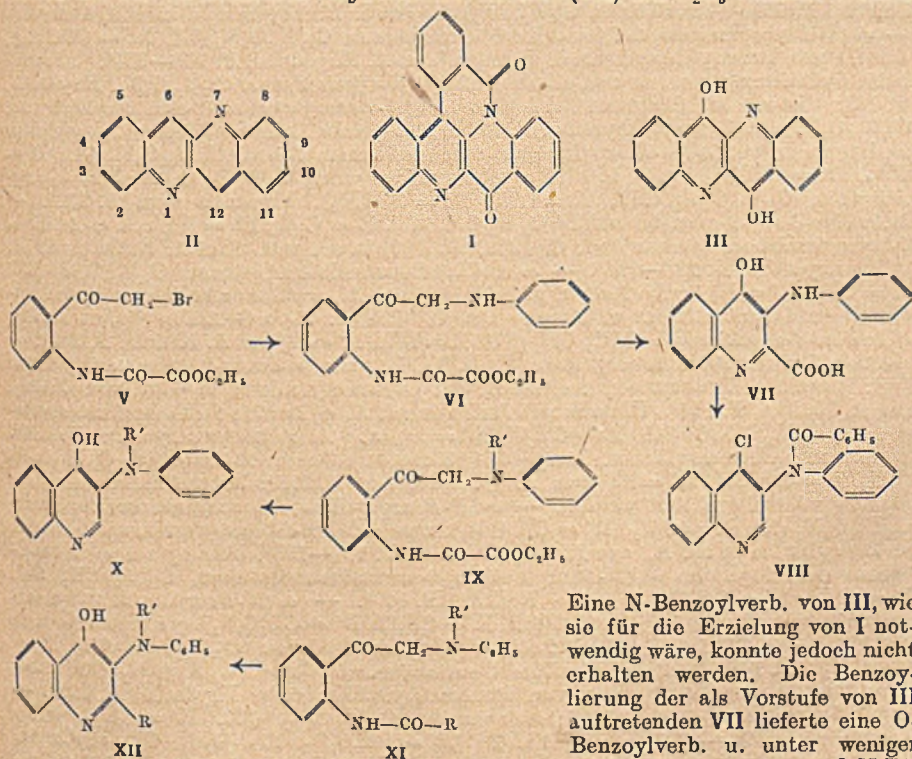
Nach POSNER u. HOFMEISTER (Ber. dtsch. chem. Ges. 59, [1926.] 1827) soll das Indigo-gelb 3 G [CIBA] mit [Benzoylen-5'.4'-(chinolino-2'.3': 3.2)]-chinolon-4 (I) ident. sein. Da diese Annahme auf Grund neuerer Unterss. nicht mehr zutrifft, synthetisieren Vff. I u. das Isomere, [Benzoylen-5'.4'-(chinolino-2'.3': 2.3)]-chinolon-4 (II). Das aus Anthrapyridon erhaltene 2'-Chlorpyridinoanthron (III) lieferte mit Anthranilsäureäthylester 2'-(o-Carbäthoxyanilino)-pyridinoanthron (IV); die freie Säure ging beim Ringschluß in II über. Während das aus dem 3'-Chloranthrapyridon (V) mit o-Toluidin erhaltene Amin VI nicht zum I ringgeschlossen werden konnte, entstand aus dem mit Amin erhaltenen Amin VII über das mit PBr<sub>5</sub> erhältliche 2'-Brom-3'-anilinopyridinoanthron (VIII) mit CuCN u. anschließende Verseifung die Carbonsäure IX, die beim Ringschluß mit SOCl<sub>2</sub> I liefert. Die orange gefärbte Küpe besitzt keine Affinität zur vegetabil. Faser. Ein Vers., eine aus Chloracetyl-aminoanthrachinon mit o-Toluidin erhaltene Verb. vom Typ X zum Ring zu schließen, scheiterte.



Versuche: IV, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus III, Anthranilsäureäthylester, Na-Acetat u. CuJ durch 3std. Erhitzen bei 170° u. Umkristallisieren der mit Ae., NH<sub>3</sub>, W. u. A. gewaschenen Schmelze aus Nitrobenzol u. Chlorbenzol, gelbe Krystalle, F. 285°. Methyl-ester, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, analog mit Anthranilsäuremethyl-ester, gelbe Krystalle, F. 284°. Hieraus durch allmähliches Erhitzen mit alkohol. KOH unter Abdest. des A. bis 100 bis 120°, Lösen der Reaktionsmasse in W. u. Füllen mit Mineralsäure 2'-(o-Carboxy-anilino)-pyridinoanthron, C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Chlorbenzol orange Krystalle, F. 276° Zers. Durch Erhitzen dieser Säure in Eisessig + wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Zers. des Reaktionsprod. mit W. II, C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Nitrobenzol orange Krystalle, F. 290°; die Küpe ist nicht substantiv. — I-(o-Toluidinoacetamino)-anthrachinon, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (X), aus Chloracetyl-aminoanthrachinon u. o-Toluidin bei 140°, aus Eisessig oder Chlorbenzol gelbe Krystalle, F. 163°. Analog unter Verwendung von Anthranilsäuremethyl-ester I-(o-Carbomethoxyanilinoacetamino)-anthrachinon, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Krystalle, F. 241°. Beide Prodd. konnten nicht ringgeschlossen werden. — V, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl, durch Chlorieren von Anthrapyridon in Nitrobenzol bei 120° (vgl. D. R. P. 264 010, Friedländer 11. 580), gelbe Nadeln, F. 300°. — 3'-o-Toluidinoanthrapyridon, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VI), aus V mit

o-Toluidin u. Na-Acetat bei 190° (12 Stdn.), aus Nitrobenzol orangegelbe Krystalle, F. 296—297°; VI konnte nicht cyclisiert werden. Nach den Unterss. der Vff. handelt es sich bei dem aus 1-Chloracetylaminanthrachinon durch Erwärmen mit Pyridin erhaltenen Addukt nicht um ein aus V ableitbares Pyridiniumsalz der Konst. XI (vgl. D. R. P. 290 984, Friedländer 12. 505), sondern um ein *Addukt von Pyridin u. 1-Chloracetylaminanthrachinon*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl; es konnte mit o-Toluidin nicht zur Rk. gebracht werden. — 3'-Anilinoanthrapyridon, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VII), aus V in sd. Anilin in Ggw. von Na-Acetat, aus Nitrobenzol orange Krystalle, F. 276°. Hieraus mit PBr<sub>5</sub> in Chlorbenzol bei 30—40° (24 Stdn.) unter CO<sub>2</sub> VIII, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br; das schon genügend reine Prod. kann aus Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol kryst. werden. Aus VIII u. CuCN in sd. Chinolin (4—4,5 Stdn.) ein Reaktionsprod., das nach dem Entfernen von Chinolin u. überschüssigem CuCN mit verd. HNO<sub>3</sub> durch Verseifen in 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad (2—3 Stdn.) 3'-Anilinoanthrapyridon-2'-carbonsäure, C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (IX) liefert; als Nitrosoverb. isoliert, aus Nitrobenzol braune Krystalle, F. 290°, unter Aufblähen. Ausbeute etwa 10%. — I, C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IX mit SOCl<sub>2</sub> in sd. Nitrobenzol u. Einengen der Lsg., aus wenig Nitrobenzol braune Krystalle, F. > 330°. Die Küpe ist nicht substantiv. (Helv. chim. Acta 31, 673—77. 30/4. 1948. Freiburg, Schweiz, Univ., Chem. Inst.) 179.3380

Henri de Diesbach, Anton Schürch und Georges Cavin, *Ein Beitrag zur Untersuchung der 4-Oxy-3-phenylaminochinoline*. HOPE u. RICHTER (J. chem. Soc. [London] 1932, 2783) hatten für das Indigogelb 3 G [CIBA] die nicht zutreffende Formel I angenommen. Vff. versuchten einen Körper dieser Konst., der als Abkömmling des bisher unbekannteren Chinolinochinolins (II) aufzufassen ist, aufzubauen. Das als Zwischenprod. wichtige 6,12-Dioxyepindolin (III) (vgl. AINLEY u. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1934, 1517) konnte aus 2-Äthoxalylaminoacetophenon (IV) über das ω-Bromid (V), Umsetzung mit Anilin zum entsprechenden ω-Anilinoacetophenon (VI) u. Ring-schluß der aus VI erhaltenen Oxychinolincarbonsäure (VII) mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten werden.



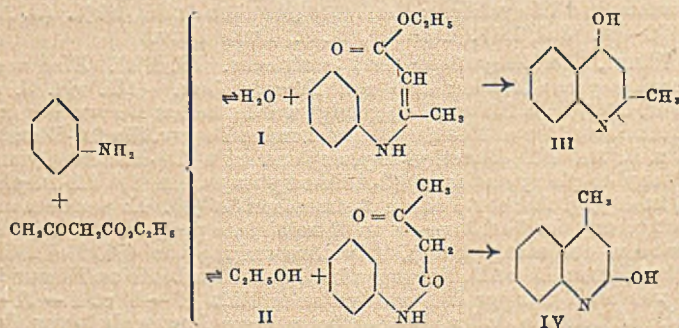
Eine N-Benzoylverb. von III, wie sie für die Erzielung von I notwendig wäre, konnte jedoch nicht erhalten werden. Die Benzoylierung der als Vorstufe von III auftretenden VII lieferte eine O-Benzoylverb. u. unter weniger milden Bedingungen ein O-N-Di-benzoylderiv., die beide für weitere Synthesen unbrauchbar waren. Unter energ. Bedingungen trat sogar eine Decarboxylierung u. Austausch der OH-Gruppe durch Cl ein, unter Bldg. des 3-(N-Benzoylanilino)-4-chlorchinolins (VIII). Die Benzoylierung von VI liefert ein N-Benzoylderiv. (IX, R' = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), das nicht cyclisiert werden

konnte. Die Umsetzung von VI mit Benzylchlorid liefert IX ( $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), das beim Cyclisieren unter Decarboxylierung in X ( $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) übergeht. In dieser Reihe konnte allg. festgestellt werden, daß alle N-substituierten 2-Äthoxylamino- $\omega$ -anilinoacetophenone IX ( $R' = z. B. \text{CH}_3$ ) beim alkal. Ringschluß decarboxyliert werden. Einfache benzylierte 2-Acylamino- $\omega$ -aminoacetophenone (XI,  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) werden überhaupt nicht ringgeschlossen u. unter den Ringschlußbedingungen versetzt. Aus ster. Gründen konnte jedoch ein Ringschluß beim  $\omega$ -(*N*-Methylanilino)-2-acetaminoacetophenon (XI,  $R = R' = \text{CH}_3$ ) zu XII ( $R = R' = \text{CH}_3$ ) erreicht werden.

Versuche:  $\omega$ -Brom-2-äthoxylaminoacetophenon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NBr}$  (V), durch Bromieren von IV, erhalten aus 2-Aminoacetophenon u. Äthoxylchlorid in Ac. (vgl. CAMPO, Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 2711), in Chlf. bei 60° unter Belichten in ausgezeichneter Ausbeute, Krystalle, F. 128°. —  $\omega$ -Anilino-2-äthoxylaminoacetophenon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$  (VI), aus vorst. Verb. mit Anilin in sd. A., Nadeln, F. 128°. — 3-Anilino-4-oxychinolin-2-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$  (VII), aus VI in sd. A. + W. (2:1) mit 40%ig. NaOH, Abdest. des A. u. Fällen mit HCl, aus Essigsäure kleine Krystalle mit 1 Mol. W., die sich bei 220—221° zersetzen. Hieraus mit der 10fachen Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Nitrobenzol bei 150° nach der Wasserdampfdest. III,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , schm. u. sublimiert sehr hoch. III löst sich rotorange in alkohol. Lauge u. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb mit grüner Fluorescenz; das Na-Salz hydrolysiert in Wasser. — 3-Anilino-4-(benzoyloxy)-chinolin-2-carbonsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , durch Benzoylieren von VII in Pyridin, aus A. Krystalle, F. 238° Zers. — 3-(*N*-Benzoylanilino)-4-(benzoyloxy)-chinolin-2-carbonsäure,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ , analog bei 100°, aus Chlorbenzol rote Nadeln, F. 276—277°; liefert eine stabile Pyridinverb., ist gegen schwache Säuren u. Alkalien stabil u. wird unter energ. Bildngungen decarboxyliert bei Abspaltung beider Benzoylgruppen. — VIII,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Cl}$ , aus VII in sd. Benzylchlorid; nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzylchlorids aus vord. A. (1:1) Krystalle, F. 158—159°. VII spaltet beim Erhitzen über den F.  $\text{CO}_2$  ab u. liefert 3-Anilino-4-oxychinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , das in sd. Benzylchlorid in VIII übergeht. —  $\omega$ -(*N*-Benzoylanilino)-2-äthoxylaminoacetophenon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$  (IX,  $R' = \text{COC}_6\text{H}_5$ ), aus VI mit Benzylchlorid in sd. Pyridin, aus A. Krystalle, F. 164—165°. Hieraus beim Cyclisierungsvers. in wss.-alkohol. Lauge die freie Säure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ , Krystalle, F. 151°, bzw. bei längerem Erhitzen  $\omega$ -(*N*-Benzoylanilino)-2-aminoacetophenon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A. lange Krystalle, F. 147°. Das gleiche Amin wird unter den gleichen Bedingungen aus  $\omega$ -(*N*-Benzoylanilino)-2-acetaminoacetophenon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$  (XI,  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{COC}_6\text{H}_5$ ), vom F. 152° erhalten neben wenig 3-(*N*-Benzoylanilino)-4-oxychinaldin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$  (XII,  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{COC}_6\text{H}_5$ ), Krystalle vom F. 272°. — 3-Anilino-4-oxy-2-phenylchinaldin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  (XII,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R' = \text{H}$ ), aus  $\omega$ -Anilino-2-benzoylaminoacetophenon (vgl. C. 1941. II. 196) in sd. wss.-alkohol. NaOH, aus A. gelbe Krystalle, F. 283—285°. —  $\omega$ -Anilino-2-acetaminoacetophenon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  (XI,  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{H}$ ), gelbe Nadeln vom F. 138° aus A., erhalten aus dem entsprechenden Bromid (vgl. RUGGLI u. REICHWEIN, C. 1938. I. 71) mit Anilin, liefert analog 3-Anilino-4-oxychinaldin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$  (XII,  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{H}$ ) aus A. Nadeln, F. 302°. —  $\omega$ -Brom-2-chloracetaminoacetophenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClBr}$ , aus  $\omega$ -Brom-2-aminoacetophenon (vgl. RUGGLI u. REICHWEIN, l. c.) in A. mit Chloräthylchlorid in Ggw. von  $\text{CaCO}_3$ , aus A. Nadeln, F. 114°. Hieraus mit Anilin in sd. A.  $\omega$ -Anilino-2-chloracetaminoacetophenon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  (XI,  $R = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $R' = \text{H}$ ), aus A. gelbliche Krystalle, F. 136°. Liefert mit sd. wss.-alkohol. Lauge 3-Anilino-4-oxy-2-oxymethylchinolin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  (XII,  $R = \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $R' = \text{H}$ ), aus A. gelbe Nadeln, F. 272°; konnte nicht zu einem Epindolinderiv. cyclisiert werden. —  $\omega$ -(*N*-Benzylanilino)-2-benzoylaminoacetophenon,  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$  (XI,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), aus  $\omega$ -Brom-2-benzoylaminoacetophenon u. Benzylanilin in sd. A., aus A. gelbe Nadeln, F. 167—168°. Analog aus  $\omega$ -Brom-2-acetaminoacetophenon  $\omega$ -(*N*-Benzylanilino)-2-acetaminoacetophenon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (XI,  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), gelbe Nadeln, F. 169°. —  $\omega$ -(*N*-Benzylanilino)-2-chloracetaminoacetophenon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  (XI,  $R = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), grüngelbe Nadeln, F. 128°. —  $\omega$ -(*N*-Benzylanilino)-2-äthoxylaminoacetophenon,  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$  (IX,  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), F. 143°.  $\omega$ -(*M*ethylanilino)-2-acetaminoacetophenon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (XI,  $R = R' = \text{CH}_3$ ), unter Verwendung von Monomethylanilin, gelbe Krystalle, F. 135°. —  $\omega$ -(*M*ethylanilino)-2-äthoxylaminoacetophenon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  (IX,  $R' = \text{CH}_3$ ), gelbe Krystalle, F. 175—176°. Die Verb. XI ( $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  u.  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) liefern beim Cyclisierungsvers. in wss.-alkohol. Lauge  $\omega$ -(*N*-Benzylanilino)-2-aminoacetophenon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ , aus A. lange Nadeln, F. 128°. — Aus IX ( $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) in sd. wss.-alkohol. NaOH 3-(*N*-Benzylanilino)-4-oxychinolin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ON}_2$  (X,  $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), aus A. Nadeln, F. 128°, neben sehr wenig 3-(*N*-Benzylanilino)-4-oxychinolin-2-carbonsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus A. Krystalle, F. 220° Zers. — 3-(*N*-Methylanilino)-

4-*oxychinaldin*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> (XII, R = R' = CH<sub>3</sub>), aus XI (R = R' = CH<sub>3</sub>), aus A. Rosetten, F. 264—265°. — 3-(*N*-Methylanilino)-4-*oxychinolin*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> (X, R' = CH<sub>3</sub>), aus IX (R' = CH<sub>3</sub>), Krystalle aus A., F. 121—122°. (Helv. chim. Acta 31. 716—24. 30/4. 1948. Freiburg, Schweiz, Univ., Chem. Inst.) 179.3380

Charles R. Hauser und George A. Reynolds, *Reaktionen von β-Ketoestern mit aromatischen Aminen. Synthesen von 2- und 4-Oxychinolinderivaten*. Nach KNORR (1894 u. früher) u. anderen reagiert Acetessigester mit Anilin bei Raumtemp. unter Bldg. von β-Anilinocrotonsäureäthylester (I) oder dessen Anil, während bei 130—140° Acetoacetanilid (II) entsteht; diese liefern bei der Cyclisierung 2-Methyl-4-*oxychinolin* (III) bzw. 4-Methyl-2-*oxychinolin* (IV). Vff. fanden, daß die Crotonate-, wie auch die Anilidbldg. reversibel sind; ersteres geht beim Erhitzen mit 1 Äquivalent W. + einer Spur Säure auf 130—140° in letzteres über, während die umgekehrte Umwandlung durch Kochen des Anilids mit A. u. Drierit erfolgt. Im Gegensatz zum Acetessigester liefern Acetessigsäure-2-äthylbutyl- u. -n-amyloester auch bei 130—140° in der Hauptsache die Crotonate, die wie das Anilid durch Cyclisierung zu III bzw. IV identifiziert wurden. Die die Crotonat- u. Anilidbldg. beeinflussenden Faktoren werden erörtert. Durch Cyclisierung der aus β-Ketoestern u. aromat. Aminen nach verschied. Methoden erhaltenen Crotonate u. Anilide stellten Vff. 2- u. 4-Oxychinolinderiv. dar. Nach KNORR (1888) liefert das Anilid (wie das Crotonat) aus Anilin u. Benzoylessigester bei der Cyclisierung 2-Phenyl-4-*oxychinolin* (V), das Anilid wurde durch Erhitzen der Komponenten auf 150° u. folgende Behandlung mit verd. Säure zur Hydrolyse von neben dem Anilid entstandenem β-Phenylaminophenylacrylsäureäthylester dargestellt. Durch Erhitzen der Komponenten auf 150° erhielten Vff. nach Umkrystallisation im wesentlichen reines Anilid, das bei der Cyclisierung, wie zu erwarten, 4-Phenyl-2-*oxychinolin* (VI) ergab. V u. VI zeigen fast gleichen F., doch gibt das Gemisch F.-Depression; das aus VI mit POCl<sub>3</sub> erhaltene Chlorderiv. schm. 15° höher, als für das Chlorderiv. von V angegeben. 2-Phenyl-4-*oxy-3-methylchinolin* u. 2-*Oxy-4-phenyl-8-methylchinolin*, die aus o-Toluidin u. Benzoylessigester dargestellt wurden, differieren im F. um 30°. Die beschriebene Meth. zur Darst. von VI ist der früher (vgl. CAMPS [1899]) aus Acetyl-o-aminobenzophenon angegebenen, überlegen.

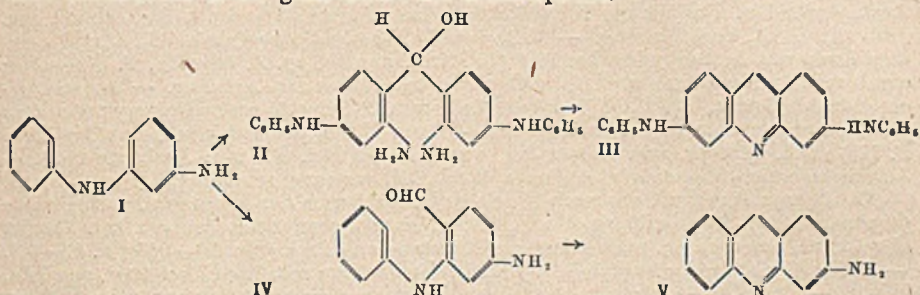


**Versuche:** Die Crotonate wurden aus je 1 Mol β-Ketoester u. aromat. Amin nach einer oder mehrerer der folgenden Methoden dargestellt. Meth. A: 4—5tägiges Stehenlassen allein bei 20—30° oder in Ggw. einer Spur HCl (oder Anilinhydrochlorid) im Vakuumexsiccator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1—3 Tage). Meth. B: Zugeben von 30—40 ml absol. A., 35 g Drierit u. 3—4 Tropfen Eisessig zu den Komponenten, 3—4std. Kochen am Rückfluß, Abfiltrieren des Drierits u. Entfernen des A. bei etwas über Raumtemperatur. Meth. C: 3—4std. Erhitzen in Ggw. von 10 g Drierit auf 95—100°. Meth. D (anwendbar für β-Ketoester höherer Alkohole): 3—4std. Erhitzen im offenen Erlenmeyer auf 130—140°. Zur Cyclisierung wurden die Crotonate so rasch wie möglich in sd. Dowtherm (250—260°) eingetragen (15—20 Min. Rückfluß, Rühren); beim Erkalten schied sich ein hellgelber Nd. aus, der wiederholt mit Cellosolve B gewaschen u. im Falle des III aus W., sonst aus verd. A. umkryst. wurde. Die Acetoacetanilide wurden aus je 1 Mol der Komponenten entweder nach Meth. D oder durch Kochen am Rückfluß (3—4 Min.; Meth. E) dargestellt; nach Umkryst. des beim Erkalten erhaltenen Nd. aus verd. Essigsäure, dann verd. A. wurde Acetoacetanilid, F. 82—83°, in 52%ig. Ausbeute u. Acetoaceto-o-toluidin, F. 107—108°, in 55%ig. Ausbeute erhalten. — Die Benzoylacetanilide wurden aus je 0,1 Mol Benzoylessigsäureäthylester u. aromat. Amin durch Erhitzen für 5 Stdn. auf 150° (Meth. F) oder am Rückfluß (15 Min.; Meth. G) dargestellt; nach Umkryst. wie für Acetoacetanilid beschrieben Benzoyl-

acetanilid, F. 107—108°, in 50%ig., Benzoylacetato-*o*-toluidid, F. 130—131°, in 65%ig. Ausbeute. Die Cyclisierung der Anilide erfolgte in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80—90° (vgl. LAUER u. KASLOW, Organic Syntheses, 24, [1944.] 68) oder durch Erhitzen auf dem Wasserbad (15 Minuten). Die 2-Oxychinolinderivv. wurden aus verd. A. umkristallisiert. Die Cyclisierung von II in Dowtherm bei 250—260° gelang nicht. — Folgende substituierte Chinoline (in Klammern die Meth. der Darst. der intermediären Crotonate u. Anilide) wurden dargestellt: 2-Methyl-4-oxychinolin, F. 229—230°, aus Acetessigester mit Anilin (A, B), Ausbeute 60 bzw. 70%, oder aus Anilin mit Acetessigsäure-namylester (D) bzw. Acetessigsäure-2-äthylbutylester (C, D), Ausbeute 30 bzw. 70%. — 2-Methyl-6-chlor-4-oxychinolin, F. 320—322°, aus *p*-Chloranilin mit Acetessigester (B) bzw. Acetessigsäure-2-äthylbutylester (C), Ausbeute 68—70%. — 2,8-Dimethyl-4-oxychinolin, aus *o*-Toluidin mit Acetessigsäure-2-äthylbutylester (C), F. 260—261°, Ausbeute 68%. — 2-Phenyl-4-oxychinolin, aus Benzoylessigester mit Anilin (A, 10 Tage), F. 253—254°, Ausbeute 50%; das in 55%ig. Ausbeute erhaltene Crotonat besaß F. 92 bis 93°. — 2-Phenyl-8-methyl-4-oxychinolin, aus Benzoylessigester mit *o*-Toluidin (A), F. 245—246°, Ausbeute 38%. — 4-Methyl-2-oxychinolin, aus Acetessigester mit Anilin (D, E), F. 222—223°, Ausbeute 50%. — 4,8-Dimethyl-2-oxychinolin, wie voriges mit *o*-Toluidin (D, E), F. 217—218°, Ausbeute 50%. — 4-Phenyl-2-oxychinolin, aus Benzoylessigester mit Anilin (F, G), F. 259—260°, Ausbeute 50%. — 8-Methyl-4-phenyl-2-oxychinolin, wie voriges mit *o*-Toluidin (F, G), F. 216—217°, Ausbeute 38%. —  $\beta$ -Anilincrotonsäureäthylester, aus 0,5 Mol Anilin, 0,5 Mol Acetessigester 100 ml absol. A., 135 g Drierit u. 1 ml Eisessig am Rückfluß (4 Stdn.), Kp.<sub>10</sub> 155°, Ausbeute 57%; Cyclisierung in 200 ml Dowtherm ergab III in 5%ig. Ausbeute. — 4-Phenyl-2-chlorchinolin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NCl, aus 4-Phenyl-2-oxychinolin mit POCl<sub>3</sub> bei 120° (2 Stdn.), aus absol. A. F. 87—88°. — Umwandlung von Crotonat in Anilid, 0,1 Mol  $\beta$ -Anilincrotonsäureäthylester wurde mit 2 g W. u. 5 Tropfen konz. HCl 3—4 Stdn. auf 130—140° erhitzt; das erhaltene rohe Anilid wurde zu IV cyclisiert, Ausbeute 35%. — Umwandlung von Anilid in Crotonat, 0,1 Mol Acetoacetanilid, 30 ml absol. A. u. 30 g Drierit 4 Stdn. am Rückfluß gekocht, Drierit abfiltriert, Lösungsm. abdest. u. Rückstand fraktioniert. Erhaltener  $\beta$ -Anilincrotonsäureäthylester (Kp.<sub>8</sub> 139—143°, Ausbeute 50%) in Dowtherm zu III cyclisiert; Ausbeute (aus dem Anilid) 39%. (J. Amer. chem. Soc. 70, 2402—04. Juli 1948. Durham, N. C., Duke Univ.) 152.3387

Adrien Albert, Acridinsynthesen und -reaktionen. IV. Mitt. Eine neue Synthese von Aminoacridinen aus Ameisensäure und Diarylaminen. (III. vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 244.) Wie früher (l. c.) gezeigt wurde, liefern Derivv. des *m*-Phenylendiamins mit Ameisensäure u. HCl die entsprechenden Derivv. des 2,8-Diaminoacridins; so entstand z. B. aus N,N-Dimethyl-*m*-phenylendiamin 2,8-Bisdimethylaminoacridin u. aus N-Phenyl-*m*-phenylendiamin (3-Aminodiphenylamin, I) 2,8-Bisphenylaminoacridin (III) in 40%ig. Ausbeute neben 2-Aminoacridin (V). Es wurde nun gefunden, daß bei Verringerung des Verhältnisses an Mineralsäure progressiv weniger III u. mehr V gebildet wird u. daß maximal 60% V bei Anwendung von 0,75 Mol HCl auf 1 Mol Amin entstehen; unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute an III nur 10%, u. bei Anwendung von noch weniger HCl werden beide Rkk. (I → V u. I → II → III) progressiv zurückgedrückt, so daß schließlich bei völliger Abwesenheit von HCl — auch bei 5-fachem Überschuß an Ameisensäure — nur noch Spuren der Acridine entstehen. Es ist damit eine präparative Meth. zur Darst. von V u. seinen Derivv. gegeben, u. der Mechanismus der Rk., die eine formale Ähnlichkeit zur BERTHSEN-Synth. von Acridinen aus Diphenylaminen mit organ. Säuren u. ZnCl<sub>2</sub> hat, wird diskutiert. Als wahrscheinlichstes Zwischenprod. wird die Bldg. von 3-Aminodiphenylamin-6-aldehyd (IV) angenommen; Verss., letzteren über 3-Nitrodiphenylamin-6-carboxyhydrazid u. sein *p*-Toluolsulfonylderiv. oder 3-Aminodiphenylamin-6-carboxyhydrazid darzustellen, führten nur zu Harzen. Eine Schätzung der Leichtigkeit des Ringschlusses von IV ergab die Unters. von Diphenylamin-2-aldehyd, der aus Diphenylamin-2-carbonsäureäthylester über Diphenylamin-2-carbonsäurehydrazid u. dessen *p*-Toluolsulfonylderiv. dargestellt wurde. Unter den bei der Umwandlung von I in V angewandten Bedingungen wird der obige Aldehyd fast quantitativ in Acridin übergeführt, u. wenn die Cyclisierung von IV mit gleicher Leichtigkeit erfolgt, ist es verständlich, daß dieses nicht als Zwischenprod. isolierbar ist. Der Ringschluß von 2-Nitrodiphenylamin-2'-aldehyd wurde gleichfalls untersucht. Während die Synth. von V u. Derivv. am besten nach I → V zu bewerkstelligen ist, werden symm. substituierte Acridine am besten nach I → III dargestellt, z. B. wird 2,8-Diaminoacridin am besten aus *m*-Phenylendiamin u. nicht aus 3,3'-Diaminodiphenylamin gewonnen. Außer bereits genannten Verb. wurden nach der neuen Rk. synthetisiert 2-Dimethylaminoacridin, 2,7-Diaminoacridin, 7-Amino-2-dimethylaminoacridin, 8-Amino-1,2-benzacridin u. 8-Amino-3,4-benzacridin. Die Rk.

gelang nicht, wenn eine starke elektronenabweisende Gruppe in der 3-Stellung fehlte (z. B. Diphenylamin, 4-Amino- u. 3-Nitrodiphenylamin); 3,2'-Diaminodiphenylamin lieferte nur ein Benzimidazol. Bei der Rk. I → V entstand 4-Aminoacridin nicht als Nebenprod., u. 3-Amino-6-methyldiphenylamin lieferte nicht 4-Amino-1-methylacridin, das zum Vgl. auf anderem Wege dargestellt wurde. Daher wurden die erhaltenen Verbb. als Derivv. des 2- (u. nicht 4-) Aminoacridins formuliert, wofür auch ihre relativ hohe Basenstärke u. die gelbe Farbe der Ionen spricht.



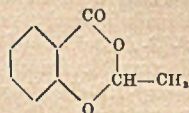
Versuche: Acridinderivate. 2-Aminoacridin (V), aus 0,02 Mol 3-Aminodiphenylamin, 15 g Glycerin, 0,02 Mol Ameisensäure u. 0,015 Mol HCl durch Erhitzen auf 155° im Laufe einer halben Stde., dann je 1/2std. Erhitzen auf 155°, dann 175°; nach dem Erkalten wurde konz. HCl u. W. zugegeben, zum Sieden erhitzt, Na-Acetat zugesetzt u. die weniger bas. Nebenprodd. (einschließlich III) abfiltriert. Aus dem sd. Filtrat durch Fällen mit NaOH V, das über das Hydrochlorid gereinigt wurde, aus A. F. 216°, Ausbeute 60%. Wurde zum Vgl. durch Red. von 2-Nitroacridin dargestellt. Bei Durchführung der Kondensation ohne HCl entstand 3-Formamidodiphenylamin, F. 125°, in 75%ig. Ausbeute; bei Ersatz des 3-Aminodiphenylamins durch 3-Acetamidodiphenylamin entstand nicht 2-Acetaminoacridin, sondern V in 32%ig. Ausbeute. — 2-Oxyacridin, aus 3-Oxydiphenylamin wie oben (Fällen mit NH<sub>3</sub>, Reinigung über das Hydrochlorid), orange Krystalle aus A., F. 285°. — 2-Dimethylaminoacridin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus 3-Dimethylaminodiphenylamin wie vorvoriges, orange Krystalle aus A., dann Bzl.-Pae., F. 183°; das Sulfat ist scharlachrot, das Hydrochlorid wird durch HCl nicht ausgefärbt. — 2,8-Diaminoacridin, aus 3,3'-Diaminodiphenylamin wie das Isomere; die Schmelze wurde mit überschüssiger NaOH gekocht, die Base abfiltriert, mit n Essigsäure extrahiert, das Diamin gefällt u. aus A. umkryst., gelbe Krystalle, F. 276°, Ausbeute 55%. Bei Ersatz von Diaminodiphenylamin durch 3,3'-Diamino-N-formyldiphenylamin sank die Ausbeute auf 30%. — 2,7-Diaminoacridin, aus 0,02 Mol 3,4'-Diaminodiphenylamin wie für 3-Aminodiphenylamin beschrieben mit 0,026 Mol HCl, Isolierung über das saure Sulfat, aus dem die Base mit n NaOH erhalten wurde, aus Pyridintrihydrat, F. ca. 365°, korr., Ausbeute 60%. Monohydrochlorid; saures Sulfat. — 7-Amino-2-dimethylaminoacridin, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, aus 4-Amino-3-dimethylaminodiphenylamin analog vorigem (Isolierung über das Hydrochlorid), orange Nadeln aus Pyridintrihydrat u. 25%ig. A., F. 249°, korr.; die orange Lsg. in A. zeigt grüne Fluorescenz (intensiv gelb bei UV-Licht). Das Monohydrochlorid gibt intensiv bläulich-rote Legg. mit oranger Fluorescenz, das Dihydrochlorid orange Lsg. mit gelber Fluorescenz. — 4-Amino-1-methylacridin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, durch Oxydation von 4-Amino-1-methylacridan (CLEMO, PERKIN u. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1924. 1774) in sd. 50%ig. alkohol. NaOH mit Luft, aus verd. A. oder Bzl. scharlachrote solvatisierte Nadeln, die sich bei 120° in ein scharlachrotes Pulver verwandeln, F. 128—129°; die orange Lsg. in A. zeigt orange Fluorescenz. Acetal u. Monohydrochlorid sind violett, das Dihydrochlorid gelb. Die gelbe Diazoniumslg. kuppelt mit β-Naphthol (scharlach). — 8-Amino-1,2-benzacridin, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus α-Naphthyl-m-phenylendiaminhydrochlorid, Ameisensäure u. Glycerin wie oben, dunkelgelbe Krystalle aus Toluol, F. 200°; die alkohol. Lsg. zeigt grüne Fluorescenz, Ausbeute 40%. Die orange Lsg. des roten Hydrochlorids in W. zeigt bei Verdünnung grüne Fluorescenz, gibt bei Diazotierung keine Farbänderung, kuppelt jedoch mit β-Naphthol (tiefrot). Vers. zur Synth. von 8-Amino-1,2-benzacridin aus α-Naphthol mit 2,4-Dinitrobenzylchlorid (+ SnCl<sub>2</sub>), wie von BAEZNER u. GUEORGUEFF (Ber. dtsh. chem. Ges. 37, [1906.] 3082) für das β-Isomere beschrieben, gaben nur eine Ausbeute von 1%. — 8-Amino-3,4-benzacridin, aus β-Naphthyl-m-phenylendiamin, aus verd. A. u. Toluol F. 264—265°, Ausbeute 45%. Nach BAEZNER u. GUEORGUEFF (l. c.) Ausbeute 10%. Acetylderiv., F. 209°. — Ringschluß von Diphenylamin-2-aldehyd durch Erhitzen mit Glycerin u. HCl auf 155° bzw. 130° (5 Min.

bzw. 30 Min.), mit Eisessig-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100° (5 Min.) oder mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100° (1/2 Stde.) lieferte *Acridin*, F. 110°, in Ausbeuten bis zu 98%. — Ringschluß von 2-Nitrodiphenylamin-2'-aldehyd unter gleichen Bedingungen ergab *1-Nitroacridin*, F. 165°; Ausbeute bis zu 98%. — *Diphenylamin* *derivate*. 3-*Aminodiphenylamin*, durch Red. von 3-Nitrodiphenylamin in A. in Ggw. von RANEY-Ni, Kp.<sub>2</sub> 190°, F. 75°; Ausbeute 90%. Lieferte mit Ameisensäure bei 97° (1 Stde.) 3-*Formamidodiphenylamin*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus A. F. 135—136°. — 3-*Acetamidodiphenylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorigem Amin mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 20° (12 Stdn.), aus A. F. 131°; die kalte alkohol. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> Grünfärbung. — 3-*Acetido-N-acetyldiphenylamin*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Amin mit Acetanhydrid bei 100° (15 Min.), aus 10%ig. A. oder W. F. 149—150°; ergab mit Ameisensäure u. HCl in Glycerin bei 175° keine Acridine. — 3-*Amino-N-acetyldiphenylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, durch Red. von 3-Nitro-N-acetyldiphenylamin (aus 3-Nitrodiphenylamin mit Acetanhydrid + etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückfluß, aus Methanol F. 71°) in A. in Ggw. von RANEY-Ni, aus A. oder Bzl. F. 124°; Ausbeute 95%. — 3-*Dimethylamino-N-acetyldiphenylamin*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorigem mit CH<sub>3</sub>J in Methanol (+ CaCO<sub>3</sub>) am Rückfluß, das nach Filtrieren u. Entfernen des Lösungsm. verbleibende Öl wurde mit p-Toluolsulfonylchlorid, Ae. u. NaOH geschüttelt u. die alkal. Schicht abgetrennt, aus dem Ae. nach Einengen Krystalle aus Pae. (Kp. 60—90°), F. 97—98°. — 3-*Dimethylaminodiphenylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem mit 7nHCl bei 100°, aus Pae. (Kp. 60—90°) F. 65—66°; gibt mit einem Gemisch gleicher Teile von 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das eine Spur FeSO<sub>4</sub> enthält, Rosafärbung, die sich nach Purpur vertieft. — 3-*Oxydiphenylamin*, aus 3-Amino-N-formyldiphenylamin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit wss. NaNO<sub>2</sub> u. Harnstoff (auf dem Wasserbad), F. 81°. — 3,4'-*Diaminodiphenylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, p-Chlornitrobenzol wurde mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10% Oleum) bei 120° (10 Stdn.) sulfoniert, erhaltenes 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäuremonohydrat (F. 165°; Ausbeute 87%) nach ULLMANN u. DAHMEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 3746) in 4-Nitro-3'-aminodiphenylamin übergeführt u. dieses in A. bei 70° in Ggw. von RANEY-Ni mit H<sub>2</sub> red., Kp.<sub>2,5</sub> 251°, F. 97°. — 4-*Amino-3'-dimethylaminodiphenylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>, m-Aminodimethylanilin mit 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäuremonohydrat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. W. kurz gekocht, dann unter Zusatz von CaCO<sub>3</sub> 18 Stdn. am Rückfluß erhitzt u. erhaltenes 4-Nitro-3'-dimethylaminodiphenylamin-2-sulfonsäurehemihydrat (C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S·1/2H<sub>2</sub>O, gelbbraune Krystalle, F. ca. 240° Zers.) durch Erwärmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. Wasserbad u. Behandeln mit heißem wss. NH<sub>3</sub> in 4-Nitro-3'-dimethylaminodiphenylamin (C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, dunkelbraune Platten aus A., F. 139°) übergeführt, das in Ggw. von RANEY-Ni in A. red. wurde, Kp.<sub>5</sub> 251°; absorbiert O<sub>2</sub> in der Kälte unter Braunfärbung. — *Diphenylamin-2-carbonsäurehydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus Diphenylamin-2-carbonsäureäthylester mit Hydrazinhydrat am Rückfluß (10 Stdn.), aus A. F. 121°. — *Diphenylamin-2-carbonsäure-β-p-toluolsulfonyl-hydrazid*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus vorigem mit p-Toluolsulfonylchlorid unterhalb 60°, aus A., F. 186—187°. — *Diphenylamin-2-aldehyd*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON, aus vorigem in Äthylenglykol mit frisch dehydratisiertem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 160° nach MCFADYEN u. STEVENS (J. chem. Soc. [London] 1936. 584), gelbe Krystalle aus Methanol, F. 72,5°; Ausbeute 80%. Die rein gelbe Lsg. in kaltem Eisessig färbt sich durch Spuren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot; die Rotfärbung verschwindet in dem Maße, wie Acridin-Ringschluß erfolgt, u. in 90 Min. bei Raumtemp. ist die Lsg. wieder gelb. — 3-*Nitrodiphenylamin-6-carbonsäurehydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus 3-Nitrodiphenylamin-6-carbonsäuremethylester mit Hydrazinhydrat bei 130° (6 Stdn.), rote Krystalle aus A., F. 162 bis 163°; Ausbeute 40%. Aus den Mutterlaugen der Nitroverb. 5-*Aminodiphenylamin-2-carbonsäurehydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. F. 189°, entstanden durch Red. der Nitroverb. durch das Hydrazin. — 5-*Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure-β-p-toluolsulfonyl-hydrazid*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, aus voriger Nitroverb. in Pyridin wie oben, aus A. F. ca. 247° Zers. — 5-*Nitrodiphenylamin-2-carbonsäureanilid*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, bei Einw. von SOCl<sub>2</sub>, dann Anilin auf die freie Säure (bei vergeblichen Verss. zur Synth. von 3-Aminodiphenylamin-6-aldehyd), orange Krystalle aus A. oder Bzl., F. 153—154°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1225—30. Aug. Sydney, Univ.) 152.3424

David T. Mowry, William H. Yanko und Eugene L. Ringwald, 2-*Methyl-4-keto-1,3-benzdioxane* aus *Salicylsäuren* und *Vinylacetat*. Salicylsäure u. Vinylacetat in Ggw. von Quecksilber(II)-acetat geben nicht, wie vermutet wurde, *Salicylsäurevinylester* (I), sondern durch Ringschluß 2-*Methyl-4-keto-1,3-benzdioxan* (II). II wird durch Natronlauge in Acetaldehyd u. Salicylsäure gespalten, wodurch der 6gliedrige Ring bewiesen ist. Wird Na-Salicylat in Methyläthylketon mit α-Chloräthylacetat in Ggw. von KJ gekocht, so entsteht α-Acetoxyäthylsalicylat, das durch Ringschluß unter Austritt von Essigsäure in II übergeht. In gleicher Weise entsteht aus Chlormethylacetat u. Na-Salicylat durch Ringschluß 4-Keto-1,3-benzdioxan. Die Rk. mit Vinylacetat wurde auf eine Reihe kernsubstituierter Salicylsäuren ausgedehnt, wie 5-Nitro-, 5-Chlor-



5-Brom-, 3-Methyl-, 3-Methoxy-, 3-Methyl-5-chlorsalicylsäure u. 2-Oxy-3-naphthoesäure. Für die Kondensation u. den Ringschluß ist ein 100%ig. Überschuß an Vinylacetat notwendig, da die freiwerdende Essigsäure durch das überschüssige Vinylacetat unter Bldg. von Athylidendiacetat abfangen wird. Salicylamid u. Vinylacetat bilden 2-Methyl-4-keto-1.3-benzoxazin, Thiosalicylsäure in guter Ausbeute 2-Methyl-4-keto-1.3-benzthioxan. Anthranilsäure u. Vinylacetat reagieren nicht miteinander, aber Benzaldehyd reagiert glatt mit N-Methylanthranilsäure, im Gegensatz zu andern Aldehyden, in sd. Bzl. in Ggw. einer Spur HCl unter Bldg. von 1-Methyl-2-phenyl-4-keto-3.1-benzoxazin. Auch aliphat.  $\alpha$ -Oxysäuren reagieren mit Vinylacetat; es bildet sich 2-Methyl-4-keto-5-phenyl-1.3-dioxolan aus Mandelsäure u. Vinylacetat, analog

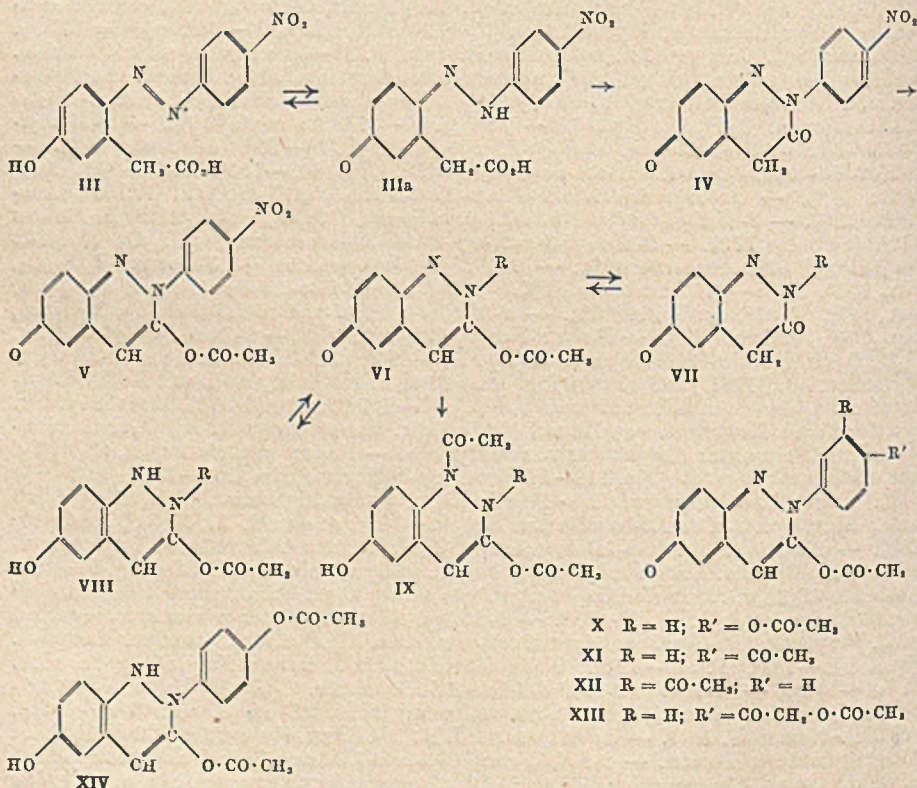


der Bldg. von 2-Methyl-4-keto-1.3-dioxolan aus Glykolsäure u. Acetylen. — Statt Vinylacetat bildet Isopropenylacetat in geringer Ausbeute 2.2-Dimethyl-4-keto-1.3-benzdioxan. 2-Trichlormethyl-4-keto-1.3-benzdioxan konnte in minimaler Ausbeute aus Salicylsäure, Chloral u. Thionylchlorid erhalten werden. — 2-Methyl-5-chlorsalicylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, durch Chlorieren von o-Kresotinsäure in Eisessig, aus verd. A. F. 225°, Ausbeute 78%. — In ähnlicher Weise wurden dargestellt: 5-Chlorsalicylsäure, F. 171°, Ausbeute 75%. — 5-Bromsalicylsäure, F. 166°, Ausbeute 50%. — 3-Methoxysalicylsäure, durch Alkalischmelze von o-Vanillin, F. 147°. — 2-Methyl-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> (II), aus (1 Mol) Salicylsäure in sd. Vinylacetat, Mercuriacetat, einer kleinen Menge Schwefelsäure u. Hydrochinon über 30 Stdn., Kp.<sub>1</sub> 97—98°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5380, Ausbeute 53%. Aus verd. A. monokline Prismen, F. 32—33°; Hydrolyse mit alkohol. Kallilauge ergibt Acetaldehyd (nachgewiesen durch Geruch u. blaue Farbkr. mit Piperidin u. Nitroprussidnatrium) u. Salicylsäure. In gleicher Weise: 2.8-Dimethyl-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>25</sub> 164—166°, F. 86—87°, Ausbeute 25%. — 2-Methyl-6-chlor-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 160°, F. 95—96°, Ausbeute 45%. — 2-Methyl-6-brom-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br, Kp.<sub>1</sub> 148—150°, F. 84—85°, Ausbeute 14%. — 2.8-Dimethyl-6-chlor-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 130°, Ausbeute 15%. — 2-Methyl-6-nitro-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 182°, F. 111 bis 112°, Ausbeute 17%. — 2-Methyl-8-methoxy-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>2</sub> 152 bis 154°, F. 81°, Ausbeute 49%. — 2-Methyl-4-keto-naphtho[b]-1.3-dioxan, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 185°, F. 91—92°, Ausbeute 41%. — 2-Methyl-4-keto-1.3-benzthioxan, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>5</sub> 147°, F. 57°, Ausbeute 69%. — 2-Methyl-4-keto-5-phenyl-1.3-dioxolan, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>21</sub> 154°, Ausbeute 77%. — II aus  $\alpha$ -Acetoxyäthylsalicylat. —  $\alpha$ -Acetoxyäthylsalicylat, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (III), aus  $\alpha$ -Chloräthylacetat (Kp. 112—116°, nach Ulich u. Adams, J. Amer. chem. Soc. 43. [1921.] 660 mit 65%ig. Ausbeute) u. Na-Salicylat in sd. Methyläthylketon u. Zugabe einer kleinen Menge KJ, Kp.<sub>1</sub> 106—107°, Ausbeute 33%, Eisenchloridrk. positiv; durch Erwärmen von III auf 80° in Ggw. von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt Ringschluß zu II ein unter Abspaltung von Essigsäure. — Acetoxymethylsalicylat, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus Chlormethylacetat (Kp. 112—114°) u. Na-Salicylat, Kp.<sub>1</sub> 106—107°, Ausbeute 64%. Durch Erwärmen auf 115—120° in Ggw. von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ringschluß unter Bldg. von 4-Keto-1.3-benzdioxan, Kp.<sub>1</sub> 99—103°, aus verd. A., F. 53°, Ausbeute 28%. — 2.2-Dimethyl-4-keto-1.3-benzdioxan, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus Salicylsäure, Isopropenylacetat (aus Keton u. Aceton bei 50° über 8 Stdn. in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp. 96—97°, Ausbeute 46%) u. Mercuriacetat in Ggw. von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie bei II, Kp.<sub>4</sub> 110 bis 120°, aus verd. A., F. 58—59°. — 2-Methyl-4-keto-1.3-benzoxazin aus Salicylamid in sd. Vinylacetat in Ggw. von Mercuriacetat u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über 2 Stunden. Rohprod. Kp.<sub>15</sub> 140—143°, F. 114—115°. Nach Verreiben mit kalter Natronlauge aus A. F. 145—146°. — 1-Methyl-2-phenyl-4-keto-3.1-benzoxazin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus N-Methylanthranilsäure u. Benzaldehyd in Ggw. von wenig konz. HCl in sd. Bzl. über 5 Stdn., aus Bzl.-Hexan F. 105°. — In heißem verd. A. tritt Hydrolyse unter Rückbldg. der Ausgangsmaterialien ein. — 2-Trichlormethyl-4-keto-1.3-benzdioxan, aus Salicylsäure u. Chloral in sd. Thionylchlorid über 12 Stdn. unter Abspaltung von SO<sub>2</sub> u. HCl, aus verd. A. F. 124°, Ausbeute 20%. Ohne Thionylchlorid entsteht nur eine Spur des Benzdioxanderivats. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2358—61. Okt. 1947. Dayton, O.)

282.3460

Edmund C. Kornfeld, Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten. Heterocyclische Sterinanaloga. Bei der Einw. von Acetanhydrid in Ggw. von wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die durch Kuppeln von 3-Oxyphenylessigsäure (I) mit 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (II) dargestellte 4-Nitrobenzol-<1-azo-6>-3-oxyphenylessigsäure (III) entsteht eine gelbe kristalline Verb., die auf Grund ihrer Eig. u. Rkk. als 2-[4-Nitrophenyl]-3-acetoxy-6-oro-2.6-dihydrocinnolin (V) anzusprechen ist. Es wird angenommen, daß die Azoverb. III sich zunächst in ihre tautomere Form IIIa umlagert, die dann H<sub>2</sub>O abspaltet unter

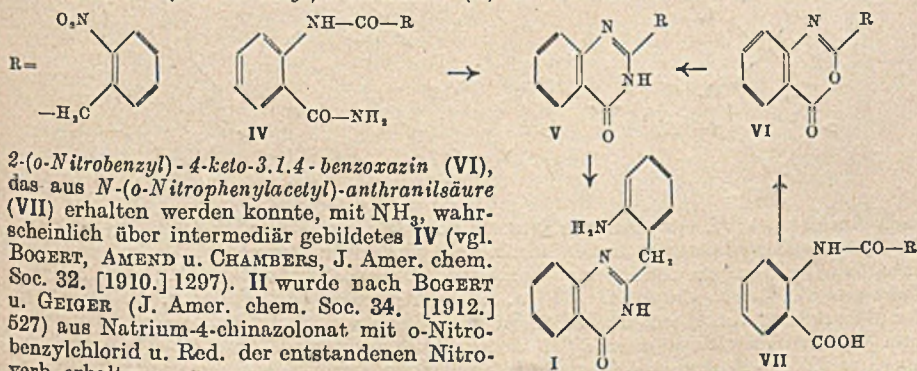
Bldg. von 2-[4-Nitrophenyl]-3.6-dioxo-2.3.4.6-tetrahydrocinnolin (IV) u. bei der Acetylierung ihrer Enolform in V übergeht. Obige Rk. ist allg. anwendbar. Die durch Kuppeln von I mit diazotierten Aromat. Aminen gewonnenen Azoverbb. lassen sich leicht zu Cinnolinderiv. ähnlich V cyclisieren. Der oben beschriebene, mutmaßliche Reaktionsverlauf wird durch nachst. beschriebene Umsetzungen der Cinnolinderiv. bestätigt: Durch Hydrolyse der Monoacetylverb. VI (R = 3-Acetylphenyl) mit konz. HCl entsteht 2-[3-Acetylphenyl]-3.6-dioxo-2.3.4.6-tetrahydrocinnolin (VII), u. daraus bei der Reacetylierung VI. Durch Red. von VI mit Zn-Eisessig erhält man 2-[3-Acetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxy-1.2-dihydrocinnolin (VIII), das sich durch Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> in VI zurückverwandeln läßt. Red. von VI (R = β-Naphthyl) in Ggw. von Acetanhydrid führt zu einer Verb., der wahrscheinlich die Konst. eines 1-Acetyl-2-β-naphthyl-3-acetoxy-6-oxy-1.2-dihydrocinnolins (IX) zukommt. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser 2-Phenylcinnoline zu dem bas. Ringsyst. steroider Hormone regte die Darst. einiger neuer heterocycl. Sterinanaloga an. Das erhaltene 2-[4-Acetoxyphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin (X) ähnelt den Testosteronestern; 2-[4-Acetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin (XI) u. die isomere Verb. XII sind Progesteron vergleichbar, während 2-[4-Acetoxyacetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin (XIII) in Beziehung zu Desorycorticosteronacetat steht. Das aus X durch partielle Red. erhaltliche 2-[4-Acetoxyphenyl]-3-acetoxy-6-oxy-1.2-dihydrocinnolin (XIV) kann dann als ein Analogon der östrogenen Hormone angesehen werden.



Versuche: 3-Oxyphenylelessigsäure (I), aus 3-Methoxyphenylacetylthiomorpholid (SCHWENK u. BLOCH, C. 1945. I. 20) beim Kochen mit konz. HCl + Eisessig u. nachfolgendem Kochen der erhaltenen 3-Methoxyphenylelessigsäure mit HJ (D. 1,7), Krystalle aus Essigester + PAe., F. 133—134°. Kuppelt mit diazotierten aromat. Aminen in bekannter Weise: 2-Benzolazo-5-oxyphenylelessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. — 2-[4-Brombenzolazo]-5-oxyphenylelessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br, aus wss. Aceton. — 2-[4-Nitrobenzolazo]-5-oxyphenylelessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. Alkohol. — 2-[4-Carboxybenzolazo]-5-oxyphenylelessigsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus wss. Aceton. — Die anderen benutzten Azoverbb. wurden nicht isoliert. Der Ringschluß zum Cinnolinderiv. wurde durch Kochen mit Acetanhydrid in Ggw. von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt. Folgende Verb.

wurden dargestellt: 2-Phenyl-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus Dioxan + Ae., F. 216—218°. Maxima der UV-Absorption in A. bei 235, 330 u. 413 mμ. — 2-[4-Bromphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, Krystalle aus Dioxan, F. 226—228°. Maxima der UV-Absorption in A. bei 235, 338 u. 415 mμ. — 2-[4-Nitrophenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (V), Krystalle aus Dioxan + Ae., F. 239—241°. Maxima der UV-Absorption in A. bei 239, 311 u. 415 mμ. — 2-[4-Carboxyphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus Essigsäure, F. oberhalb 290°. — 2-[4-Acetaminophenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 260—265° Zers. — 2-[3-Pyridyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus Pyridin + A., F. 213—215°. — 2-[2-Naphthyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus verd. Dioxan, F. 188—189°. — 2-[4-Acetoxyphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (X), Krystalle aus Essigsäure, F. 220—223° Zers. — 2-[4-Acetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (XI), Krystalle aus Essigsäure, F. 220—222°. — 2-[3-Acetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (XII), Krystalle aus Essigsäure, F. 237—239° Zers. — 2-[4-Acetoxyacetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (XIII), Krystalle aus Essigsäure, F. 237—238° Zers. — 2-[3-Acetylphenyl]-3.6-dioxo-2.3.4.6-tetrahydrocinnolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>3</sub>), aus VI (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>3</sub>) beim Kochen mit konz. HCl, aus Pyridin + Ae., F. 290—300° Zers. Liefert mit Acetanhydrid bei Ggw. von wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> VI zurück. — 2-[β-Naphthyl]-3-acetoxy-6-oxo-1.2-dihydrocinnolin, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (VIII, R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), aus VI (R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) bei der Red. mit Zn in sd. Essigsäure, Plättchen aus verd. Methanol, F. 131—133°. — 2-[3-Acetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-1.2-dihydrocinnolin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (VIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>3</sub>), analog vorst. Verb., F. 164 bis 166°. Liefert bei der Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> in Essigsäure + HCl 2-[3-Acetylphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-2.6-dihydrocinnolin, gelb, F. 236—238° Zers. — 2-[4-Acetoxyphenyl]-3-acetoxy-6-oxo-1.2-dihydrocinnolin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (XIV), F. 164—165°. — 1-Acetyl-2-β-naphthyl-3-acetoxy-6-oxo-1.2-dihydrocinnolin, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (IX, R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), aus VI (R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) bei der Red. mit Zn in sd. Essigsäure + Acetanhydrid, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 141—143°. — Die Verbb. X, XIV u. XII zeigten bei der pharmakol. Prüfung Östrogenaktivität bei 1800, 500 u. 100 γ; X u. XII besitzen keine Testosteron- oder Progesteronaktivität, XIII ist inaktiv gegen adrenalektomierte Ratten. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1373—76. April 1948. Indianapolis, Ind.) 117.3492

A. Tomisek und Bert E. Christensen, *Chinazoline*. V. Mitt. Die Synthese von 2-(und 3-)-o-Aminobenzyl-4-chinazolonen. Im Verlauf der Unters. über die saure Hydrolyse von 3-(4'-Chinazolyl)-4-chinazolonen wurde die Synth. von 2- u. 3-o-Aminobenzylchinazolonen (I u. II) für notwendig erachtet. Nachdem festgestellt werden konnte, daß der N-(o-Nitrophenylacetyl)-anthranilsäuremethylester (III) mit NH<sub>3</sub> nicht zum Ring geschlossen werden konnte (vgl. z. B. THIEME, J. prakt. Chem. [2] 43. [1891.] 473), gelang der Ringschluß von N-(o-Nitrophenylacetyl)-anthranilsäureamid (IV), das durch Kondensation von Anthranilsäureamid mit o-Nitrophenylacetylchlorid (VIII) erhalten worden konnte, zum 2-(o-Nitrobenzyl)-4-chinazolonen (V) mit NaOH. V entstand ebenfalls aus

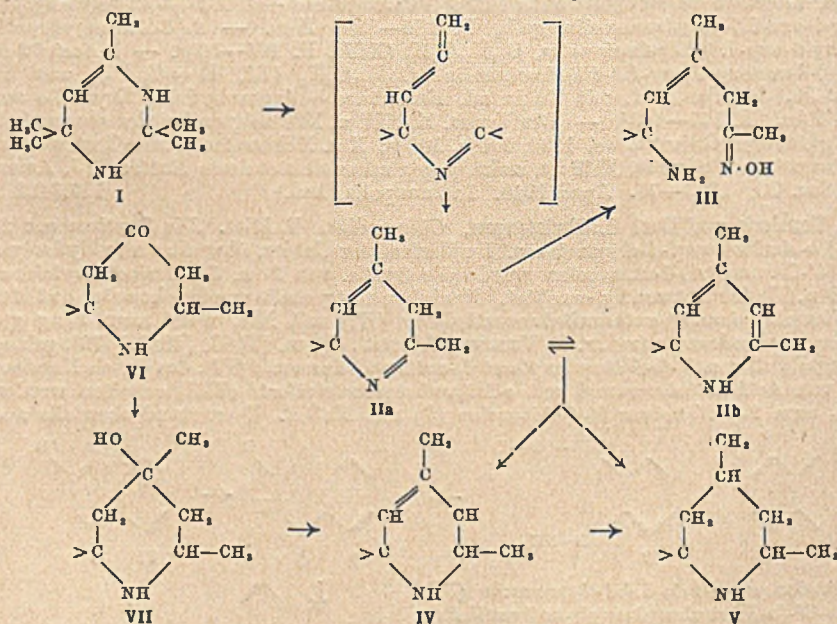


2-(o-Nitrobenzyl)-4-keto-3.1.4-benzoxazin (VI), das aus N-(o-Nitrophenylacetyl)-anthranilsäure (VII) erhalten werden konnte, mit NH<sub>3</sub>, wahrscheinlich über intermediär gebildetes IV (vgl. BOGERT, AMEND u. CHAMBERS, J. Amer. chem. Soc. 32. [1910.] 1297). II wurde nach BOGERT u. GEIGER (J. Amer. chem. Soc. 34. [1912.] 527) aus Natrium-4-chinazolonat mit o-Nitrobenzylchlorid u. Red. der entstandenen Nitroverb. erhalten.

Versuche: III, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus VIII u. Anthranilsäuremethylester in Bzl., aus A. oder Aceton Krystalle, F. 131—133°, Ausbeute 69%. — o-Nitrophenylacetamid, aus III im Rohr mit alkoh. NH<sub>3</sub> bei 180° (8 Stdn.). — 2-Methyl-4-chinazolonen, aus III durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Umsetzung dieser Reaktionsmischung mit 16%ig. NH<sub>3</sub> + etwas 10%ig. KOH auf dem Wasserbad. — IV, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus VIII u. Anthranil-

säureamid in Dioxan, Krystalle aus Pyridin + Bzl. u. wss. Pyridin, F. 172—173°, Ausbeute 73%. Hieraus in wss. Pyridin mit 10%ig. NaOH bei Zimmertemp. ein Nd., aus dem mit Eisessig 88% V, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Eisessig u. wss. Pyridin Krystalle, F. 254,5° Zers., isoliert werden können. — VII, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus VIII u. Anthranilsäure in Dioxan, Krystalle aus Eisessig u. wss. Dioxan, F. 224—225° unter geringer Gasentw., Ausbeute 83%. Hieraus in sd. Eisessig VI, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. Pyridin u. Pyridin + A. Platten, F. 165—166°. — V, durch Sättigen von VI in Pyridin mit NH<sub>3</sub> u. Versetzen nach 6 Stdn. mit 10%ig. NaOH, Ausbeute 72%. — I, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus V durch Red. mit FeSO<sub>4</sub> in verd. NaOH bei 80°, aus Dioxan u. wss. Dioxan als voluminöses Pulver, das unter Zers., beginnend bei 250°, schm., Ausbeute 80%. — 2-(o-Acetaminobenzyl)-4-chinazolon, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus wss. Pyridin u. verd. Essigsäure Nadeln, F. 258°. — 3-(o-Nitrobenzyl)-4-chinazolon, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus 4-Oxychinazolon u. o-Nitrobenzylchlorid in sd. wss. alkohol. KOH; nach dem Abdampfen des A. u. Kochen mit verd. HCl u. Bzl. Krystalle aus Pyridin u. Essigsäure, F. 169—170°. Hieraus durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> in Eisessig u. Sättigen mit HCl ein Reaktionsprod., aus dem mit Pyridin 64% 3-(o-Aminobenzyl)-4-chinazolon, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, extrahiert werden konnten; aus A., wss. Dioxan u. Pyridin Platten, F. 178°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1701—02. Mai 1948. Corvallis, Oregon State Coll., Chem. Dep.) 179.3508

E. Matter, Über ein neues Reaktionsprodukt aus Aceton und Ammoniak (Acetonin). II. Mitt. (I. vgl. C. 1948. I. 1396.) Das aus Aceton u. NH<sub>3</sub> erhaltliche Acetonin (I) (vgl. I. Mitt., l. c., u. BRADBURY, HANCOX u. HATT, C. 1948. II. 201) liefert bei der therm. Zers. (110—120°) in Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Silicagel unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> neben höher kondensierten Prodd. ein Amin, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N, für das die Konst. eines 1,2- bzw. 2,5-Dihydro-2,2,4,6-tetramethylpyridins (IIb bzw. IIa) abgeleitet werden kann. II dürfte



nach Ansicht des Vf. mit dem von HEINTZ (Liebigs Ann. Chem. 174. [1874.] 166) beschriebenen Dehydrotriäcetonamin ident. sein. Die Einw. von NH<sub>2</sub>OH auf II führt unter Ringspaltung zu dem Aminoketoxim III, u. die Red. mit Na in A. liefert 2,2,4,6-Tetramethyl- $\Delta^3$ -tetrahydropyridin (IV) u. 2,2,4,6-Tetramethylpiperidin (V), das auch bei der Behandlung von II mit überschüssiger Ameisensäure bei 120° entsteht. IV konnte zum Vgl. aus Vinyläcetonamin (VI) durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>MgJ bei tiefer Temp. über das 2,2,4,6-Tetramethyl-4-oxypiperidin (VII) bei der Wasserabspaltung mit 50%ig. Schwefelsäure hergestellt werden; es liefert bei der Red. mit Na in A. gleichfalls V.

Versuche: I-Dihydrochlorid, aus I in Ae. mit wasserfreier HCl, sintert bei 95°, ohne zu schm., verliert beim Aufbewahren über Natronkalk laufend HCl. 10 g liefern beim Erhitzen auf 95—100° im verschlossenen Kolben eine halbste braune M., aus der 2,35 g NH<sub>4</sub>Cl u. ein in W. u. A. lösl. Amin als Öl, das an der Luft verharzt, isoliert werden konnten. — 154 g I werden mit 15 g Silicagel 2 Stdn. rückfließend auf 120

bis 130° erhitzt, es entwickelt sich NH<sub>3</sub>, der Rückstand liefert bei der Fraktionierung 5 Fraktionen: Kp.<sub>12</sub> 40—60° (45 g), Kp.<sub>12</sub> 60—100° (15 g), Kp.<sub>12</sub> 110—130° (32 g), Kp.<sub>12</sub> 130—160° (27 g) u. 34 g Rückstand. Bei der Dest. von 700 g I mit 10% Silicagel im Vakuum, beginnend bei 110—112° u. 100 mm u. endigend bei 150° u. 12 mm, entsteht ein Destillat, das in Pae. gelöst, durch Waschen mit W. von I befreit, bei der Fraktionierung 155 g III, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N, vom Kp.<sub>12</sub> 49—52° u. 2 weitere Fraktionen vom Kp.<sub>12</sub> 52 bis 110° (25 g) u. Kp.<sub>12</sub> 110—130° (120 g) liefert; der Vorlauf enthält *Mesityloxyd*. — II-*Hexachloroplatinat*, C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Pt, aus W. orangefarbene Kristalle, F. 177—180° Zers. — Aus 100 g II in sd. A. mit 150 g Na 92 g eines *Amins* C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N, Kp.<sub>740</sub> 152—153°; hieraus 70% eines in Aceton lösl. *Chlorhydrats* vom F. 195—197° u. 30% eines in Aceton unlösl. *Chlorhydrats*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl, aus A. F. 232—233°. Aus dem Chlorhydrat vom F. 232—233° mit NaOH IV, Kp.<sub>745</sub> 152—154°; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus verd. A. u. Bzl. F. 160—161°. — 2.2.6.6-*Tetramethylpiperidin*, nach FISCHER (Ber. dtsch. chem. Ges. 17. [1884.] 1793) aus Triacetonein, Kp. 147—148°, das Chlorhydrat sublimiert bei 280° ohne zu schm.; *Pikrat*, aus A. F. 178—179°. — VI, nach FISCHER (l. o.) u. HARRIES (Ber. dtsch. chem. Ges. 29. [1896.] 522) aus Diacetoneamin u. Acetaldehyd; aus 350 g oxalsaurem Diacetoneamin, durch Umkrystallisieren aus absol. A. vom Ammonoxalat weitgehend befreit, 125 g VI vom Kp.<sub>12</sub> 89—90° als viscosa Flüssigkeit. — Hieraus mit äther. CH<sub>3</sub>MgJ bei —20 bis —15° u. Zers. der zähen Reaktionsmasse mit Eis u. KOH VII, Kp.<sub>12</sub> 90—94°. — Durch Erwärmen von 25 g VII mit 150 cem 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 80° (10 Stdn.) neben 3 g Methanol 5,3 g IV, Kp. 153—155°; *Chlorhydrat*, aus A. F. 232—234°; das aus dem Chlorhydrat gewonnene IV liefert ein *Pikrat* vom F. 158—159° aus Bzl. — Das durch Red. von II erhaltene Chlorhydrat vom F. 195—197° liefert bei der Zers. mit KOH u. anschließender Wasserdampfdest. V; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus A. F. 182—183°; aus dem *Pikrat* durch Verseifen mit 50%ig. KOH reines V, Kp. 152—153°; *Chlorhydrat*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NCl, aus Aceton Nadeln, F. 205°. — IV-*Chlorhydrat*, aus VI gewonnen, wird mit KOH in das Amin übergeführt u. mit Na in A. red.; aus dem Reaktionsprod. V-*Chlorhydrat*, aus Aceton F. 205°. — 30 g II werden in halbverd. HCl bei 90° mit 130 g Zn-Staub red.; nach dem Neutralisieren u. Ausäthern 12 g IV, Kp. 152—153°, *Chlorhydrat*, F. 228°, u. eine Fraktion vom Kp.<sub>12</sub> 167—170° eines in W. unlösl. Öles. — Aus 30 g II u. 50 g 85%ig. Ameisensäure unter CO<sub>2</sub>-Entw. u. Selbsterwärmung 12 g V, Kp. 152 bis 155°, *Chlorhydrat*, aus Aceton Nadeln, F. 205°, neben einem höhersd. Produkt. — Aus 30 g II in 50%ig. Methanol u. 50 g 30%ig. NaOH mit 25 g NH<sub>2</sub>OH·HCl bei Zimmertemp. (48 Stdn.) *Oxim* III, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 120°; *Acetylverb.*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, in Ae. mit Essigsäureanhydrid, aus Essigester Nadeln, F. 124—125°. (Helv. chim. Acta 31. 612 bis 622. 15/3. 1948. Basel, Univ., Anst. für anorgan. Chem.) 179.3510

F. J. Wolf, R. H. Beutel und J. R. Stevens, *Substituierte Sulfachinoxaline*. II. Mitt. *Einige Derivate und Isomere des 2-Sulfanilamidochinoxalins*. (I. vgl. STEVENS, FEISTER u. WOLF, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1035.) Es wird die Darst. von Isomeren u. kernsubstituierten Derivv. des Sulfachinoxalins beschrieben. 6.7-*Dimethyl-2-amino-chinoxalin*, 6 (oder) 7-*Chlor-2-aminochinoxalin* u. ein Gemisch von 2- u. 3-*Amino-5.6-benzochinoxalin* wurden aus dem entsprechenden Alloxazin nach bekannten Methoden für die Spaltung von Alloxazinen (vgl. WEIJLARD, TISHLER u. ERIKSON, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 1957) u. substituierten Alloxazinen (vgl. SEELER, MUSHETT, GRAESSLE u. SILBER, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. [1944.] 357) dargestellt. Bei der Spaltung von 7 (oder 8)-Chloralloxazin wurde nur eines der beiden möglichen Isomeren erhalten, während die Spaltung von Benzalloxazin 2- u. 3-*Amino-5.6-benzochinoxalin* ergab. Da diese Meth. zur Darst. von 2-Amino-3-alkylchinoxalinen nicht anwendbar ist, wurde 2-*Amino-3-methylchinoxalin* aus 2-Oxy-3-methylchinoxalin durch Chlorierung u. Aminierung der erhaltenen Chlorverb. dargestellt. Verss., 2-Oxy-3-methylchinoxalin durch Modifizierung der BUCHERER-Rk. in das Amin überzuführen, gelangen nicht; unter energiereicheren Bedingungen lieferte jedoch 2-Oxychinoxalin 2-*Amino-5.6-benzochinoxalin* in geringer Ausbeute; auch das isomere 5- u. 6-*Amino-5.6-benzochinoxalin* wurden dargestellt. Aus den Aminen wurden die *Sulfonamide* in üblicher Weise gewonnen; weiterhin wurde 2-*Amino-5.6-benzochinoxalin-p-aminobenzoat* dargestellt.

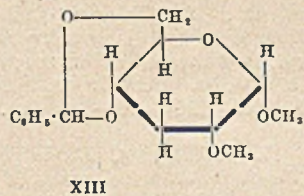
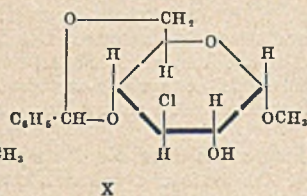
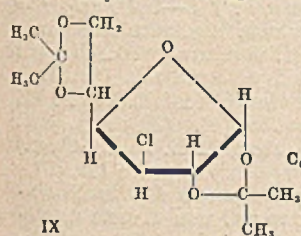
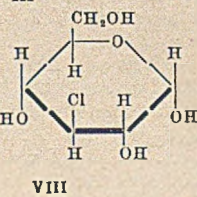
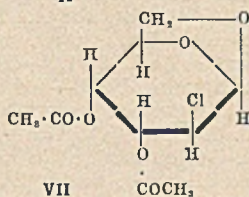
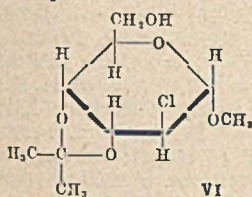
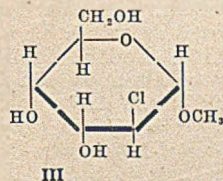
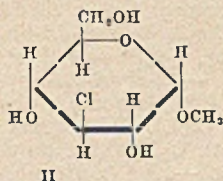
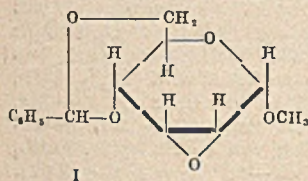
Versuche: 7 (oder 8)-Chloralloxazin, 4-Chlor-2-nitroanilin in A. mit Fe-Pulver unter Zutropfen von 6N HCl gekocht, nach 18 Stdn. im Vakuum eingengt, Rückstand in verd. HCl gelöst u. bei 85—90° mit Alloxanmonohydrat umgesetzt, F. oberhalb 360°. — 2-Amino-6.7-dimethylchinoxalin, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, durch Kochen von 2-Amino-3-carboxy-6.7-dimethylchinoxalin (F. 215—220° Zers.; aus 7.8-Dimethylalloxazin [Lumichrom] mit 28%ig. NH<sub>3</sub> im Einschlußrohr bei 170—175°) in Nitrobenzol, aus A. F. 275—278°. — 2 (u. 3)-*Amino-5.6-benzochinoxalin*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, „Benzalloxazin“ (vgl. KUHN u. COOK, C. 1937. I. 4791) durch 12 std. Erhitzen mit 28%ig. NH<sub>3</sub> auf 175° zur Aminosäure (F. 212 bis 215° unter Gasentw.) gespalten u. diese wie oben decarboxyliert, Trennung der

Isomeren (nur unter erheblichen Verlusten) durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl.; F. 215—217° bzw. 150—152°. — 2-Amino-6 (oder 7)-chlorchinoxalin, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus 7- (oder 8)-Chloralloxazin über die Aminosäure (F. unter Gasentw. 188—190°) wie voriges, oder einfacher aus dem Chloralloxazin mit 75%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 200°, nach Sublimation im Hochvakuum bei 150° F. 197—200°. — 2-Chlor-3-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus 2-Oxy-3-methylchinoxalin in Bzl. mit POCl<sub>3</sub> am Rückfluß, aus A. F. 84—86°. — 2-Amino-3-methylchinoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, aus vorigem mit NH<sub>3</sub> in absol. A., aus Bzl. F. 163 bis 165°. — 5-Acetylaminochinoxalin, 2,3-Dinitroacetanilid in Methanol in Ggw. von RANEY-Ni red., Reaktionsprod. zu einer wss. Lsg. von Na-Glyoxalbisulfit gegeben, Methanol entfernt u. 1 Stde. auf 100° erhitzt, F. 131°. — 5-Aminochinoxalin, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, durch Verseifung des vorigen mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelbe Krystalle, F. 92°. — 2-p-Aminobenzamidochinoxalin, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>, p-Nitrobenzoylchlorid mit 2-Aminochinoxalin in Pyridin auf dem Wasserbad erhitzt u. erhaltenes p-Nitrobenzoat (aus Essigester F. 211°) in Methanol in Ggw. von RANEY-Ni red., aus A.-Essigester F. 229—230°. — Zur Darst. der Sulfonamide wurden die Amine mit p-Acetylaminobenzolsulfonylchlorid in Pyridin umgesetzt, wobei die Acetylverb. in 70—95%ig. Ausbeute erhalten wurden; sie wurden in absol. A. mit konz. HCl (1½ Stdn. am Rückfluß) verseift. Dargestellt wurden: 2-[N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido]-6,7-dimethylchinoxalin, F. 239—240°; 2-[N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido]-6 (oder 7)-chlorchinoxalin, F. 266—268°; 2 (u. 3)-[N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido]-5,6-benzochinoxalin, F. 155—205°; 2-[N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido]-3-methylchinoxalin, F. 244 bis 245°; 5- bzw. 6-[N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido]-chinoxalin, F. 234° bzw. 279°; 2-Sulfanilamido-6,7-dimethylchinoxalin, F. 246—247°; 2-Sulfanilamido-6 (oder 7)-chlorchinoxalin, F. 241—242°; 2 (u. 3)-Sulfanilamido-5,6-benzochinoxalin, F. 205—208°; 2-Sulfanilamido-3-methylchinoxalin, F. 211—212°; 5- bzw. 6-Sulfanilamidochinoxalin, F. 169 bis 170° bzw. 230—231°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2572—74. Juli 1948. Rahway, N. J., Merck and Co., Inc., Res. Laborr.) 152.3572

William A. Bonner und Wayne L. Koehler, *Deacetylierung acetylierter Kohlenhydrate mit Kaliumalkoholaten*. In denjenigen Fällen, in denen die acetylfreie Muttersubstanz nicht kryst., empfehlen Vff. als Katalysator für die Umesterung Kaliumalkoholate, bes. das Methylat u. Äthylat, weil die Entfernung der K-Ionen aus der Reaktionsfl. durch potentiometr. Titration mit Perchlorsäure leicht quantitativ gelingt. Endpunkt in Methanol bei pH 8,15, in Äthanol bei pH 7,55. Auch in anderen prim. Carbinolen erfolgt die katalyt. Umesterung gleich gut, dagegen mit schlechter Ausbeute in sek. u. tert. Carbinolen. Die Verwendung von Bariumalkoholaten u. Entfernung der Ba-Ionen durch potentiometr. Titration mit alkohol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat sich weniger gut bewährt, da das koll. ausfallende BaSO<sub>4</sub> schwer restlos zu entfernen ist. β-D-Glucosylbenzol, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus dem Tetraacetylderiv. (vgl. HURD u. BONNER, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1972) mit K-Methylat, farbloses Harz mit 1 Mol CH<sub>3</sub>OH, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +18,25° (W.; c = 2,740). — Tetrapropionylderiv., C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>, aus Isopropanol feine Nadeln, F. 69,5°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -14,12° (Chlf.; c = 3,183). — Tetraenzoylderiv., C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>, nach Extraktion mit Isopropanol, F. 184,5—185,5°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -22,93° (Chlf.; c = 0,960). (J. Amer. chem. Soc. 70. 314—16. Jan. 1948. Stanford, Calif., Univ.) 167.910

F. H. Newth, W. G. Overend und L. F. Wiggins, *Die Einwirkung saurer Reagenzien auf Äthylenoxydanhydrosucker*. I. Mitt. *Die Einwirkung saurer Reagenzien auf 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro-α-methylallosid*. Über die Äthylenoxydringöffnung beim 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro-α-methylallosid (I) mit alkal. Reagenzien vgl. z. B. PEAT u. WIGGINS (C. 1939. I. 3379; J. chem. Soc. [London] 1944. 522) u. RICHTMYER u. HUDSON (C. 1942. II. 2028). — Die Behandlung von I mit HCl liefert die Isomeren 3-Chlor-α-methylglucosid (II) u. 2-Chlor-α-methylallosid (III), die schon von ROBERTSON u. DUNLOP (C. 1938. II. 322) vermutet worden sind, u. die entsprechende Behandlung von I mit HBr 3-Brom-α-methylglucosid (IV) neben wenig 2-Brom-α-methylallosid (V). Die Konst. der Halogenverb. konnte einwandfrei bewiesen werden (Einzelheiten vgl. im Versuchsbericht). So liefert z. B. III bei der Kondensation mit Aceton 2-Chlor-3,4-monoaceton-α-methylallosid (VI) u. die saure Hydrolyse 2-Chlor-3,4-diacetyl-1,6-anhydro-β-altrose (VII), während II bei der Hydrolyse in 3-Chloroglucose (VIII) übergeht u. bei der Kondensation mit Aceton offenbar 3-Chlor-1,2:5,6-diacetonglucofuranose (IX) liefert. II führt mit Benzaldehyd zum 3-Chlor-4,6-benzyliden-α-methylglucosid (X), das bei der Behandlung mit Na-Methylat wieder I liefert. Dagegen wird aus III mit Benzaldehyd ein Sirup erhalten, der neben einer Benzylidenverb. I enthält. X kann leicht in das 3-Chlor-4,6-benzyliden-2-methyl-α-methylglucosid (XI) verwandelt werden, aus dem das Halogen nicht abgespalten werden kann. Die Konstitutionsermittlung der Br-Verb. IV u. V erfolgte in gleicher Weise; das XI entsprechende 3-Brom-4,6-benzyliden-2-methyl-α-methylglucosid (XII) lieferte bei der katalyt. Hydrierung mit RANEY-Ni in Ggw. von

alkohol. KOH unter Abspaltung des Br-Atoms 2-Methyl-3-desoxy-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methylglucosid (XIII), das mit dem von PRINS (Helv. chim. Acta 29, [1946.] 1) erhaltenen Prod. ident. war. Nach den Versuchsergebnissen muß angenommen werden, daß der Verlauf der Spaltung des Äthlenoxydringes im I mit HCl u. HBr dem mit alkal. Reagenzien ähnlich verläuft; eine dritte dabei entstehende Verb. konnte nicht identifiziert werden. Die Anhydringspaltung mit Oxalsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zu weniger eindeutigen Ergebnissen, doch liefert die Verseifung von I mit diesen Säuren unter teilweiser Ringöffnung  $\alpha$ -Methylglucosid in 15%ig. Ausbeute (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ein Verh., das dem der Halogenwasserstoffsäuren entspricht.

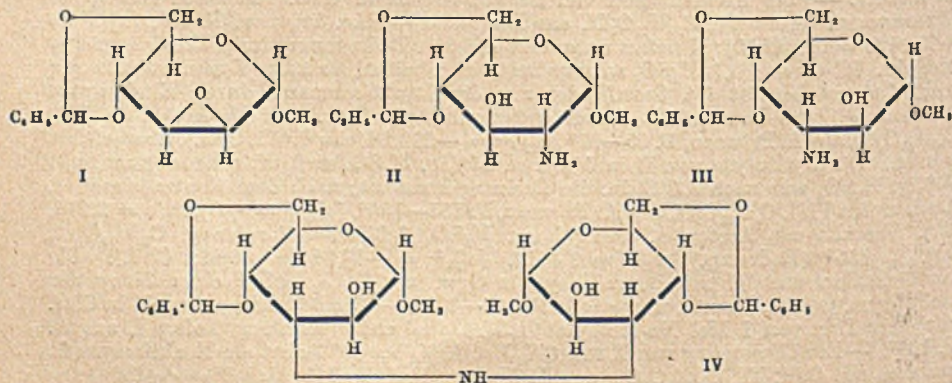


Versuche: 12,5 g I (vgl. RICHTMYER u. HUDSON, l. c.) werden in 1 Liter Aceton mit 36 cm 2nHCl 4 Stdn. rückfließend gekocht; nach dem Neutralisieren Abdampfen des Acetons u. Extrahieren der erhaltenen wss. Lsg. mit A., in dem Benzaldehyd u. eine nicht näher untersuchte Verb. aus Ac. + PAe., Prismen, F. 59°,  $[\alpha]_D^{18} = +66,2^\circ$  (c = 1,63, Chlf.) nachgewiesen wurde. Der Verdampfungsrückstand der wss. Lsg. lieferte durch Essigesterextraktion 1,6 g (12,3%) III, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Cl, F. 160,0—161°,  $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$  (c = 1,96, Methanol), 2 g (38,5%) II, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Cl, F. 136—138°,  $[\alpha]_D^{20} = +158,5^\circ$  (c = 0,98, Methanol) (vgl. ROBERTSON u. DUNLOP, l. c.) u. einen unlösl. Sirup, der mit Benzaldehyd u. ZnCl<sub>2</sub> in 2,5 g C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus A. Nadeln, F. 165°,  $[\alpha]_D^{20} = +50,9^\circ$  (c = 1,37, Chlf.), übergeht. Aus II mit Benzaldehyd u. ZnCl<sub>2</sub> X. Bei einem weiteren Vers. wurden aus dem Verdampfungsrückstand der wss. Lsg. 36% II u. 23,6% III isoliert. — Die Kondensation von III mit Aceton in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemp. liefert VI, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus Essigester + PAe. Prismen, F. 60°,  $[\alpha]_D^{20} = +75,9^\circ$  (c = 0,8, Chlf.); II liefert unter den gleichen Bedingungen kein Kondensationsprodukt. III wird in 0,1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solange bei 100° gehalten, bis keine Drehungsänderung mehr festzustellen ist (18 Stdn.); der aus der Reaktionsmasse durch Eindampfen gewonnene Sirup konnte mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat in VII, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus A. Prismen, F. 90—91°,  $[\alpha]_D^{17} = -212,2^\circ$  (c = 0,452, Chlf.), übergeführt werden. Die Hydrolyse von II in 5%ig. u. 15%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft sehr langsam, mit 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war nach 5,5 Stdn. die Drehung konstant; nach dem Neutralisieren u. Eindampfen VIII, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus A. Prismen, F. 155—156°,  $[\alpha]_D^{20} = +64,1^\circ$  (c = 2,215, W.). Hieraus mit Aceton u. wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3-Chloridiacetylglucose, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>Cl, Kp. 0,02 155° (Badtemp.),  $n_D^{22} = 1,4612$ ,  $[\alpha]_D^{21} = -18,2^\circ$  (c = 0,88, Chlf.). Die Kondensation von III mit Benzaldehyd in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> liefert einen Sirup, der nicht kryst. werden konnte, u. wenig I, F. 197—198°. — Die Behandlung von X in Chlf. mit einer Lsg. von 1 Mol Na-Methylat in Methanol unter Kühlung liefert I, aus A. F. 199°. — Die Umsetzung von X mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O bei 45° liefert ein Reaktionsprod., aus dem mit Chlf. XI, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus A. Nadeln, F. 145—146°,  $[\alpha]_D^{20} = +46,4^\circ$  (c =

0,926, Aceton), extrahiert werden kann. — XI bleibt in KOH-haltigem Methanol bei der katalyt. Red. in Ggw. von RANEY-Ni (180°/100 St, 6 Stdn.) unverändert; bei 220°/125 at H<sub>2</sub> tritt Zers. ein. — X wurde nach der Umsetzung mit NaJ in Aceton bei 100° im Rohr (48 Stdn.) unverändert wiedergewonnen. — Die Behandlung von XI in Aceton mit sd. verd. wss. KOH (9 Stdn.) liefert nur das Ausgangsmaterial zurück; auch alkohol. KOH zeigt bei 130° im Rohr (48 Stdn.) keine Reaktion. — 41% IV, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Br, aus Essigester Nadeln, F. 132—133°,  $[\alpha]_D^{15} = +109,8^{\circ}$  (c = 0,437, A.), u. 9,6% V, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Br, aus A. Prismen, F. 153—153,5°,  $[\alpha]_D^{17} = +86,2^{\circ}$  (c = 0,487, A.), konnten in der für die HCl-Behandlung beschriebenen Weise aus I mit HBr in Aceton erhalten werden. Der aus der Mutterlauge durch Eindampfen gewonnene Sirup ergab mit Benzaldehyd in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> 3-Brom-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methylglucosid, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Br (XIV), Nadeln, F. 174—175°,  $[\alpha]_D^{16} = +12,8^{\circ}$  (c = 2,336, Chlf.), das auch aus IV erhalten werden konnte. — 2-Brom-3,4-monoaceton- $\alpha$ -methylallosid, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Br, aus V mit Aceton, Kp.<sub>0,01</sub> 140° (Badtemp.), aus Ac. + PAe. Prismen, F. 64—66°,  $[\alpha]_D^{15} = +43,1^{\circ}$  (c = 1,068, Chlf.). IV reagiert nicht mit Aceton. — 2-Brom-3,4-diacetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -altrose (?), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Br, durch Verseifen von V mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° (4 Stdn.), Kp.<sub>0,01</sub> 160—190° (Badtemp.),  $[\alpha]_D^{20} = -68^{\circ}$  (c = 1,055, Chlf.). Analog aus IV 3-Bromglucose, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Br, aus A. Prismen, F. 151°,  $[\alpha]_D^{20} = +60,9^{\circ}$  (c = 2,530, W.). Aus V mit Benzaldehyd in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> I, F. 198—199°. I entsteht ebenfalls aus XIV mit Methylat in Chlf., F. 198—199°. XII, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>Br, aus XIV mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O bei 45°, aus A. Nadeln, F. 168—168,5°,  $[\alpha]_D^{18} = +7,8^{\circ}$  (c = 0,511, A.). Hieraus bei der katalyt. Red. in Ggw. von RANEY-Ni in KOH-haltigem Methanol XIII, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, aus A. Nadeln, F. 79—80°,  $[\alpha]_D^{20} = +81,6^{\circ}$  (c = 4,54, A.) (vgl. PRINS, l. c.). — 10 g I werden in sd. Aceton mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt (4 Stdn.); aus der von Säure u. Aceton befreiten Reaktionslsg. durch Extraktion mit Ae. Benzaldehyd u. eine nicht näher untersuchte Substanz, Nadeln aus A. vom F. 146—147°,  $[\alpha]_D^{16} = +11,6^{\circ}$  (c = 1,035, Chlf.). Der nach dem Abdampfen der wss. Lsg. erhaltene Sirup enthält  $\alpha$ -Methylglucosid (XV), F. 165°, u. ein nicht krystallisierbares Prod., das mit Benzaldehyd in I zurückverwandelt werden konnte. Die Hydrolyse mit Oxalsäure (vgl. ROBERTSON u. DUNLOP, l. c.) in sd. Aceton (24 Stdn.) liefert gleichfalls XV, F. 164 bis 165°, u. nicht krystallisierbares 2,3-Anhydro- $\alpha$ -methylallosid(?). (J. chem. Soc. [London] 1947. 10—18. Jan. Birmingham 15, Univ. Edgbaston, A. E. Hills Laborr.)

179.910

L. F. Wiggins, *Einige Beobachtungen über die Ringspaltung von 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro- $\alpha$ -methylmannosid mit Ammoniak*. Nach den Unters. von MYERS u. ROBERTSON (C. 1945. I. 539) soll die Spaltung des Äthylenoxydringes im 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro- $\alpha$ -methylmannosid (I) mit NH<sub>3</sub> zu einer Mischung von 2-Amino-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methylglucosid (II) u. 3-Amino-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methylallosid (III) als Hauptreaktionsprod. führen. Es wurde vom Vf. nun gefunden, daß dieser den allg. Beobachtungen nicht widersprechende Befund (vgl. auch HAWORTH, LAKE u. PEAT, C. 1939. I. 3727) dahingehend abzuändern ist, daß sich bei der Spaltung von I mit NH<sub>3</sub> wohl III bildet, aber das als Acetat isolierte Nebenprod. ein dem III entsprechendes sek. Amin der Konst. IV darstellt. Das auf einem unabhängigen Wege dargestellte Diacetat von II, 2-Acetyl-3-acetyl-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methylglucosid (V), zeigte andere Eigenschaften. Ferner wurde gefunden, daß die partielle Hydrolyse von III mit Oxalsäure 3-Amino- $\alpha$ -methylallosid (VI) liefert, dessen Chlorhydrat isoliert werden konnte. Bei dem von MYERS u. ROBERTSON (l. c.) isolierten Hydrolysenprod. handelt es sich um





*3-Amino-1.6-anhydroaltrosechlorhydrat* (VII), das mit dem von LEVENE u. MEYER (J. biol. Chemistry 55. [1927.] 221) beschriebenen Anhydroepiglycosamin ident. ist.

Versuche: 4 g I (vgl. ROBERTSON u. GRIFFITH, C. 1936. I. 771) werden in 200 ccm mit NH<sub>3</sub> gesätt. Methanol 48 Stdn. auf 130° erhitzt. Aus dem Vordampfungsrückstand 92,3% III, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, F. 190—191°, [α]<sub>D</sub> = +93,8° (c = 1,44, Chlf.), u. ein Sirup (0,22 g), [α]<sub>D</sub> = +90,6°, der beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Pyridin IV-Acetal, C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>O<sub>13</sub>N, aus A. Nadeln, F. 237—238°, [α]<sub>D</sub> = +45,3° (c = 1,305, Chlf.), liefert. — *3-Acetamino-2-acetyl-4.6-benzyliden-α-methylaltrosid*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N, aus III in Pyridin mit Essigsäureanhydrid, aus A. Prismen, F. 194—196°, [α]<sub>D</sub> = +20° (c = 1,6, Chlf.). — IV-Acetal, vom F. 237—238°, ebenfalls aus I u. III in Methanol bei 150° (im Rohr 12 Stdn.) u. Acetylieren des sirupösen Reaktionsprod. in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. — Die partielle Hydrolyse von III mit Oxalsäure in wss. Aceton liefert neben Benzaldehyd VI (?), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N, aus Dioxan F. 120°, [α]<sub>D</sub> = +109,9° (c = 2,985, W.); *Chlorhydrat*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NCl, aus wss. A. F. 208° Zers., [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +88,2° (c = 1,15, W.), u. einen Sirup, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +73° (c = 2,745, W.), der das gleiche Chlorhydrat liefert. — 1 g III werden in 100 ccm 1%ig. wss. HCl 28 Stdn. auf 100° gehalten; nach dem Einengen im Vakuum VII, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl, aus wss. A. + Aceton Prismen, F. 215 bis 216° Zers., werden bei 200° grau, [α]<sub>D</sub> = -171,9° (W.) (vgl. LEVENE u. MEYER, l. c.). — N-Carbobenzoxyglucosamin (vgl. CHARGRAFF u. BOVARNICK, C. 1938. I. 3907) wird nach NEUBERGER (C. 1939. I. 3378) in das entsprechende α-Methylglucosaminid verwandelt, anschließend in Ggw. von RANEY-Ni hydriert, der nach dem Abdampfen erhaltene Sirup mit Essigsäureanhydrid zum N-Acetyl-α-methylglucosaminid acetyliert u. dieses zum N-Acetyl-4.6-benzyliden-α-methylglucosaminid, F. 255—256°, [α]<sub>D</sub> = +40° (c = 1,5, Chlf.), benzoiliert (vgl. NEUBERGER, C. 1942. I. 747). Hieraus in Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. V, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N, aus Methanol F. 203—205°, [α]<sub>D</sub> = +33°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 18—21. Jan. Birmingham 15, Univ. Edgbaston, A. E. Hills Laborr.) 179.910

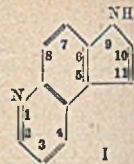
W. Z. Hassid, M. Doudoroff, A. L. Potter und H. A. Barker, *Die Struktur eines enzymatisch synthetisierten reduzierenden Disaccharids: D-Glucosido-L-arabinose*. (Vgl. C. 1947. 49. 596). Durch Einw. der Phosphorylase aus *Pseudomonas saccharophila* auf ein Gemisch von Glucose-1-phosphat u. L-Arabinose entsteht ein Disaccharid, das auf Grund der folgenden Umwandlungen als *3-α-D-Glucopyranosido-L-arabinose* (I) erkannt wurde. Es gibt bei der Hydrolyse je 1 Mol D-Glucose u. L-Arabinose. Es liefert ein Phenylsotriazol, dessen Hydrolyse zu D-Glucose u. L-Arabinosephenylsotriazol führt, u. dessen Oxydation mit NaJO<sub>4</sub> unter Verbrauch von 3 Mol Perjodat je 1 Mol HCOOH u. CH<sub>2</sub>O liefert. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat u. NaOH entsteht aus dem Disaccharid ein Hexamethylmethylglykosid, das bei saurer Hydrolyse in 2.3.4.6-Tetramethylglucose u. 2.4-Dimethyl-L-arabinose (II) zerfällt. II wurde zu 2.4-Dimethyl-L-arabonsäure (III) oxydiert, die sich gegen Perjodat als beständig erwies. Das Lacton von III geht in wss. Lsg. innerhalb von 24 Stdn. in das Gleichgewicht mit III über, das weitgehend zugunsten der freien Säure liegt.

Versuche: *3-α-D-Glucopyranosido-L-arabinose*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O (I), aus 30 g Glucose-1-phosphat u. 16 g L-Arabinose in 18 Stdn. bei pH 7,0 u. 35° 5,4 g I, aus absol. A. Krystalle, [α]<sub>D</sub> = +156° (W.; c = 2,0), schmeckt süß, red. FEHLINGSche Lsg. oder alkal., Ferricyanidlsg., gibt nach Hydrolyse positive BIALSche Rk. mit Orcin-HCl, während die für Ketosedisaccharide typ. Diazouracilrk. negativ ist. I wird von Hefeinvertase nicht angegriffen. Die Konstante der Hydrolysegeschwindigkeit in 6nHCl bei 50° (2%ig. Lsg.) betrug K = 4,37·10<sup>-3</sup>, während für Maltose unter den gleichen Bedingungen K = 1,28·10<sup>-2</sup> war. *Phenylsotriazol*, aus 50%ig. A. gelblich grüne Nadeln. *3-D-Glucosido-L-arabinosephenylsotriazol*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. mit CuSO<sub>4</sub> in sd. W. (1/2 Stde.); aus A. F. 126,5°, [α]<sub>D</sub> = +80° (W.; c = 2). — *Acetylderiv.* von I, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>17</sub>, [α]<sub>D</sub> = +111° (Chlf.; c = 2). — *Heptamethylderiv.* von I, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>, [α]<sub>D</sub> = +122° (W.; c = 2,34). — *2.4-Dimethyl-L-arabinose*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (II), Sirup, [α]<sub>D</sub> = +61° (A.; c = 1,56). — *2.4-Dimethyl-L-arabonsäurelacton*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus II mit BaJ<sub>2</sub> + J, [α]<sub>D</sub> = +60° → +17° (W.; c = 0,984, Gleichgewicht nach 24 Stdn.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 306—10. Jan. 1948. Berkeley, Calif., Univ.) 167.958

Rolf Huysgen, *Weitere Synthesen in der Reihe des 5.6(N)-Pyrrochinolins*. Über *Stychnosalkaloide*. XXXI. Mitt. (XXIX. vgl. C. 1944. I. 15; XXX. vgl. Liebig's Ann. Chem. 556. 157.) Auf Grund der spektralen Übereinstimmung des *Vomipyrins* (III) mit *5.6(N)-Pyrrochinolin* (I) werden *7.8-Dimethyl-11-äthyl-I* (II) u. *8.9-Dimethyl-11-äthyl-I* (IV) synthetisiert, erweisen sich aber als verschieden von III. Aus dem Vgl. der Indolrk. der HOPKINS-COLE-Rk. u. der UV-Absorptionsspektren von 30 synthet. Pyrrochinolinbasen ist zu schließen, daß Pyrrhol- u. Pyridinkern von III unsubstituiert

sind. Anscheinend liegt der spektralen Übereinstimmung von I u. III kein konstitutioneller Zusammenhang zugrunde.

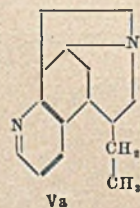
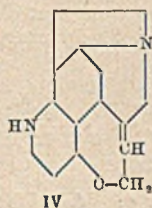
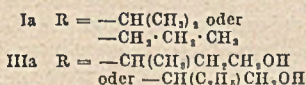
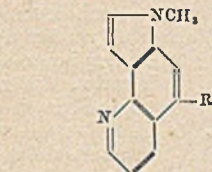
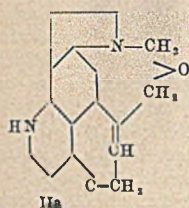
Versuche: *p*-Nitro-*vic*-*o*-*xylidin*, aus *vic*-*o*-Xylidin durch Acetylieren u. Nitrieren neben der *o*- u. *m*-Nitroverb., F. 116°. — *6*-Nitro-*7,8*-*dimethylchinolin* C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch SKRAUF-Synth., F. 137°. — *6*-Amino-*7,8*-*dimethylchinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Red. mit SnCl<sub>2</sub>, F. 163°. — *6*-Hydrazino-*7,8*-*dimethylchinolin*, aus vorst. Verb. durch Diazotieren u. Red. mit SnCl<sub>2</sub>, F. 149°; aus dem Chlorhydrat dieser Verb. u. Ketovaleriansäure das entsprechende  $\alpha$ -Ketovaleriansäurehydraton, F. 201° Zers. — II, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Cyclisierung mit ZnCl<sub>2</sub> bei 210°, F. 214°, bildet orangefarbenes Chlorhydrat. — *Tetrahydro-II-chlorhydrat*, aus II durch Red. mit Na + Amylalkohol u. Umsetzung mit alkohol. HCl, F. 315°. — *6*-Nitro-*8-methylchinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 3-Nitro-*6*-aminotoluol durch SKRAUF-Synth., F. 127—128°. — *6*-Amino-*8-methylchinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Red. mit SnCl<sub>2</sub>, F. 125°. — *6*-(*p*-Toluolsulfamino)-*8-methylchinolin*, aus vorst. Verb. u. *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin, F. 101°. — *6*-(*p*-Toluolsulfonyl-*N*-methylamino)-*8-methylchinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Chlorhydrat vorst. Verb. u. Dimethylsulfat in Alkali, F. 112°. — *6*-Methylamino-*8-methylchinolin*, aus vorst. Verb. u. 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 135°, Öl, das mit W. ein kryst. Hydrat bildet. — *6*-Nitrosomethylamino-*8-methylchinolin*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. in HCl u. NaNO<sub>2</sub>, F. 88°. — *6*-*N*-Methylhydrazino-*8-methylchinolin*, aus vorst. Verb. durch Red. mit Al-Amalgam in Ac. unter N<sub>2</sub>, isoliert nach Hochvakuumdest. als Chlorhydrat. Das entsprechende  $\alpha$ -Ketovaleriansäurehydraton, aus vorst. Verb. wie oben, gelb, F. 220°, bildet orangefarbenes Chlorhydrat. — IV, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Indolringschluß mit konz. HCl, F. 90°. — *6*-Nitro-*2-methylchinolin*, aus *p*-Nitranilin, Paraldehyd u. konz. HCl, F. 165°. — *6*-Amino-*2-methylchinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Red. mit SnCl<sub>2</sub>, F. 187°. — *6*-Hydrazino-*2-methylchinolin*, aus vorst. Verb. wie oben, F. 156°. — *6*-Nitro-*4-methylchinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus *p*-Nitranilin, absol. A., 1-Chlorbutanon-(3) u. SnCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, F. 130°. — *6*-Amino-*4-methylchinolin*, F. 171°. — *6*-Hydrazino-*4-methylchinolin*, F. 146°. — *6*-Nitro-*4-äthyl-8-methylchinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Nitrotoluidin, absol. A., SnCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O u. 1-Chlorpentaanon-(3) (aus Äthylen, Propionylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>), F. 129°. — *6*-Amino-*4-äthyl-8-methylchinolin*, F. 145°. — *6*-Hydrazino-*4-äthyl-8-methylchinolin*, kryst. als blaßorange-farbiges Chlorhydrat. — *6*-Nitro-*4-äthyl-7-methylchinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Nitro-5-aminotoluol, F. 117°. — *6*-Amino-*4-äthyl-7-methylchinolin*, F. 162°. — *6*-Hydrazino-*4-äthyl-7-methylchinolin*, F. 176°. — *6*-Hydrazino-*8-methylchinolin*, aus der 6-Aminoverb. (s. o.), F. 141°. — *7,8*-*Dimethyl-I*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Hydrazino-*7,8*-*dimethylchinolin*chlorhydrat durch Umsetzung mit Brenztraubensäure, Veresterung des Hydrazons (F. 200°) mit A. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Cyclisierung des Esterhydrazons (F. 104°) mit ZnCl<sub>2</sub>, F. 187°. Analog werden erhalten: *8-Methyl-I*, F. 185°; *2-Methyl-I*, F. 220°; *4-Methyl-I*, F. 228°; *4-Äthyl-7-methyl-I*, F. 217°; *4-Äthyl-8-methyl-I*, F. 166°. — *10-Methyl-I*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Hydrazinochinolin durch Umsetzung mit Aceton u. Erhitzen des Hydrazons (F. 161°) mit ZnCl<sub>2</sub> auf 270°, F. 198°. Analog werden erhalten: *2,10-Dimethyl-I*, F. 166°; *4,10-Dimethyl-I*, F. 207°; *7,8,10-Trimethyl-I*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 177—178°; *4-Äthyl-7,10-dimethyl-I*, F. 182°; *4-Äthyl-8,10-dimethyl-I*, F. 196°. — *11-Methyl-I*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus Chinolyl-6-hydrazin durch Umsetzung mit  $\alpha$ -Ketobuttersäure, Cyclisierung des Hydrazons (F. 190° Zers.) mit konz. HCl u. Decarboxylierung der Pyrrochinolincarbonsäure (F. 265°) bei 250°, F. 196°. — *8-Methyl-11-äthyl-I*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus dem 8-Methylchinolyl-6-hydrazon der  $\alpha$ -Ketovaleriansäure (F. 200° Zers.) durch Cyclisierung mit HCl zur *8-Methyl-11-äthyl-I-10-carbonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (F. 243°) u. Decarboxylierung bei 240°/12 mm, F. 175°. — *10,11-Tetramethylen-I*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Hydrazinochinolinchlorhydrat, Cyclohexanon u. Eisessig, F. 202°. — *10,11-Dimethyl-I*, aus Methyläthylketon analog dargestellt, F. 224°. — *7,8-Dimethyl-10,11-tetramethylen-I*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus Cyclohexanon-7,8-dimethylchinolyl-6-hydrazon (F. 135°) durch ZnCl<sub>2</sub>-Schmelze, F. 239°, liefert bei Dehydrierung mit Pd (250°) das *Dimethylpyridocarbazol*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 271°. Analog werden dargestellt: *7,8,10,11-Tetramethyl-I*, F. 201°. — *2-Methyl-10,11-tetramethylen-I*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 211°. — *2,10,11-Trimethyl-I*, F. 186°. — *4-Methyl-10,11-tetramethylen-I*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 220°. — *8,10,11-Trimethyl-I*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 188°. (Liebigs Ann. Chem. 559, 174—90. 1948. München, Chem. Labor. der Bayer. Akad. der Wiss.)



169.3700

Heinrich Wieland, Rolf Huisgen und Robert Bubenik, *Strychnin und Vomycin. Über Strychnosalkaloide*. XXXII. Mitt. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Die vergeblichen Bemühungen zur Synth. des Vomipyridins (I) u. die Feststellung, daß I eine N-CH<sub>3</sub>-Gruppe enthält, führen unter Berücksichtigung der Strychninformel von ROBINSON

(Experientia [Schweiz] 2. [1946.] 1) zur Aufstellung der neuen Formel Ia für I. Die Basen C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (II) u. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (III), aus denen I durch Pd-Dehydrierung entsteht (WIELAND u. HORNER, C. 1937. II. 2530; 1940. II. 3482), werden als IIa bzw. IIIa formuliert. Aponucidin (IV; LEUCHS u. SCHULTE-OVERBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 64. [1931.] 1007), das die II entsprechende Abbaustufe in der Strychnin-Brucin-Reihe darstellen sollte, liefert bei der Pd-Dehydrierung ein von I völlig verschiedenes, nicht-aromat. *Dehydroaponucidin* (V; wahrscheinlich Va), womit gezeigt wird, daß Strychnin u. Vincicin in dem nach dem oxydativen Abbau verbliebenen Mol.-Teil nicht die gleiche Struktur besitzen.



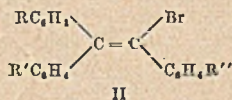
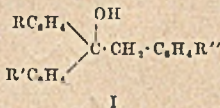
Versuche: V, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (oder C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>?), aus Carboxyaponucidin durch Erhitzen mit Pd-Schwarz auf 290°, zweckmäßig in Ggw. von Anthracen, Reinigung durch Hochvakuumdest. u. über das Chlorhydrat, F. 94°, gibt keine HOPKINS-COLE-Rk., löst sich farblos in Säuren; V-Chlorhydrat, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, Zers. ab 240°. — Base C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (vgl. Liebigs Ann. Chem. 556. [1944.] 162), α<sub>D</sub><sup>20</sup> = +24,8° (CH<sub>3</sub>OH) bzw. +27,2° (A.), liefert mit Acetanhydrid ein *Acetylderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 148°, löst sich in verd. HCl, gibt das HCl beim Eindampfen oder Trocknen wieder ab, enthält also kein bas., sondern neben dem Lactam-N ein Indol-N-Atom (HOPKINS-COLE-Rk.). — Bei der C-CH<sub>3</sub>-Best. gibt I 0,6, Tetrahydrodesoxyvomicin 0,5, Base C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus Desoxyvomicin 1,3, Base C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus Vomicin 0,65, Dimethylvomicin 0,25 Mol. Essigsäure. (Liebigs Ann. Chem. 559. 191—99. 1948. München, Chem. Labor. der Bayer. Akad. der Wiss.) 169.3700

W. Klyne und J. Y. F. Paterson, *Weitere Beobachtungen über die Steroide im Harn trächtiger Stuten*. Die von KLYNE u. MARRIAN (Biochemic J. 39. [1945.] Proc. XIV) aus dem Harn schwangerer Stuten als Sulfat isolierte Substanz Z wurde als Δ<sup>16</sup>-Allopregnenol-(3β)-on-(20) identifiziert. — Substanz Y, ein gesätt. Diol der Zus. C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, von KLYNE (Biochemic J. 40. [1946.] Proc. LV), als Sulfat isoliert u. wahrscheinlich mit dem *Urindiol* von MARKER, ROHRMANN u. WITTE (C. 1939. I. 963) ident., wurde mit CrO<sub>3</sub> in das „Y-Keton“, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (I), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —21 ± 1° (Chlf.) übergeführt. I wird von sd. alkohol. HCl nicht verändert u. liefert bei der CLEMMENSEN-Red. einen KW-stoff vom F. 122—124°. — Die konjugierten Steroide des Stutenharns, die nicht als solche isoliert werden konnten, wurden mit Säure hydrolysiert u. mit Alkali, GIRARDS Reagens u. Digonin fraktioniert. Aus den nichtphenol. u. Bzl.-unlös. Anteilen wurden nach Acetylierung u. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pregnantrioltriacetat, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub> (vgl. HASLEWOOD, MARRIAN u. SMITH, C. 1935. II. 68), Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 164—166°, kor., [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = —45 ± 1° (Chlf.), u. eine Substanz „T-Acetat“ (II), F. 135—136°, isoliert; aus II durch Verseifung Substanz T, F. 296—298°, daraus durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> „T-Keton“, F. 223—226°. II ist wahrscheinlich das *Urantrioltriacetat* von MARKER u. Mitarbeitern (C. 1939. I. 956). — Aus den nichtphenol., mit Digonin fällbaren Nichtketonen wurden nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 neue Verb. isoliert: Substanz W, ein gesätt. Diol, dessen Acetat den F. 175,5—178°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = —54 ± 1° (Chlf.) u. die wahrscheinliche Formel C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> besitzt, u. Substanz V, ein gesätt. Monooxysteroid vom F. 61—63°. (Biochemic J. 42. Proc. I—II. 1948. Edinburgh, Univ., Biochem. Dep.) 356.3950

J. Y. F. Paterson und W. Klyne, *Die Isolierung von Allopregnenol-(3β)-on-(20)-sulfat aus dem Harn trächtiger Stuten*. Der Harn wurde nach der Meth. von SCHACHTER u. MARRIAN (C. 1939. II. 2938) extrahiert. Aus den in W. unlös., in 98%ig. Aceton lös. Anteilen wurde mit Piperazindihydrochlorid ein kryst. Salz der Zus. (C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O·SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>), F. 240—241° Zers., erhalten; daraus durch Verseifung mit sd. verd. HCl, Fällung mit Digonin, Acetylierung u. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Allopregnenol-(3β)-on-(20)-acetat, C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (I), F. u. Misch-F. 140—141°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +72 ± 1° (in Unf.); gegen Tetranitromethan gesätt., ZIMMERMANN'S Ketosteroidrk. positiv. Verseifung von I liefert Allopregnenol-(3β)-on-(20), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, F. u. Misch-F. 190—191°,

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +90 ± 1° (in Chlf.). (Biochemic. J. 42. Proc. II. 1948. Edinburgh, Univ., Biochem. Dep.) 356.3950

P. R. Carter und D. H. Hey, *Synthetische Östrogene der Triphenyläthylene*. Durch verschied. Arbeiten, u. a. GREENE (Brit. med. J. 1946. I. 9), ist der große Einfl. von nichtaromat. gebundenem Brom u. von p-Alkoxygruppen auf die östrogene Wirksamkeit von Triphenyläthylenen bekannt. Zur weiteren Aufklärung des Substitutions-einfl. auf Stärke u. Dauer der Wrkg. wurden einige neue *Mono-, Di- und Tri-p-alkoxytriphenylbromäthylene* (II) durch Bromierung der entsprechenden Diphenylbenzylcarbinole (I) hergestellt. Diese wurden ihrerseits durch GRIGNARD-Rkk. erhalten a) aus einem Benzophenon u. einem Benzylmagnesiumhalogenid, b) aus Phenylmagnesiumhalogenid mit Phenylessigester bzw. c) aus Phenylmagnesiumhalogenid u. einem Desoxybenzoin. In einigen Fällen konnten die zu erwartenden cis- u. trans-Formen der Äthylene festgestellt werden. Über die gute Wirksamkeit vieler dieser Verb. wird an anderer Stelle berichtet werden.



Versuche: 4,4'-Diäthoxybenzophenon, aus 4,4'-Dioxybenzophenon mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa), F. 131°. — Phenyl-p-äthoxybenzylketon, aus p-Äthoxyphenylessigsäurechlorid (aus der Säure mit PCl<sub>3</sub>) mit Bzl. (+AlCl<sub>3</sub>), nach chromatograph. Reinigung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Bzl. Prismen aus Bzl.-A., F. 110°. p-Äthoxyphenylessigsäure (aus verd. A. F. 88°) wurde durch Äthylierung der aus p-Aminophenylessigsäure erhaltenen rohen p-Oxyphenylessigsäure (nach Verseifung des partiell veresterten Reaktionsprod. mit 2nNaOH) dargestellt. — p-Äthoxyphenylbenzylketon, aus Phenylessigsäure, PCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> u. Phenetol in CS<sub>2</sub> nach TIFFENEAU, ORÉKHOV u. ROGER (Bull. Soc. chim. 49. [1931.] 1765), oder besser mit SnCl<sub>4</sub> nach WILDS u. BIGGESTAFF (C. 1945. II. 660), F. 103°. — Phenyl-p-propoxybenzylketon, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus p-n-Propoxyphenylessigsäure mit PCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> u. Bzl. wie voriges, Platten, F. 92°. Die Säure, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, wurde durch Verseifung des Äthylesters (s. unten) mit 2nNaOH erhalten, Platten aus verd. A., F. 91°. — p-Äthoxyphenylessigsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Zugeben der Lsg. von diazotierter p-Aminophenylessigsäure in 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in kleinen Portionen zu sd. 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert p-Oxyphenylessigsäure (aus W. F. 148°), die mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (+NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ein Gemisch von p-Äthoxyphenylessigsäure u. etwas p-Äthoxyphenylessigsäureäthylester ergab. Das Gemisch wurde mit absol. A. (+konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) am Rückfluß gekocht. Hellgelbes Öl, Kp.<sub>3</sub> 130°, Kp.<sub>6</sub> 148°. — p-n-Propoxyphenylessigsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus p-Oxyphenylessigsäureäthylester (aus der rohen Säure mit A. +H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit n-Propylbromid (+NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), hellgelbes Öl, Kp.<sub>6</sub> 160°. — p-Anisylessigsäuremethylester, aus roher p-Oxyphenylessigsäure mit CH<sub>3</sub>J (+NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in A., hellgelbes Öl, Kp.<sub>16</sub> 141–142°; als Nebenprod. wurde die freie Säure isoliert, aus der mit A. (+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) der Äthylester dargestellt wurde, hellgelbes Öl, Kp.<sub>7</sub> 138–140°. — Darst. der p-Alkoxyphenylbromide: p-Bromphenetol u. p-Bromanisol wurden nach bekannten Verff. hergestellt. Phenyl-n-propyläther, aus Phenol mit C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br (+NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); liefert mit Br<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub> p-Bromphenyl-n-propyläther, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>OBr, hellgelbes Öl, Kp.<sub>23</sub> 128°. — Darst. der Carbinole (I). a) GRIGNARD-Verb. aus 0,5 Mol Benzylchlorid u. 0,5 Mol Mg in 400 ccm Ae. bei 0° mit 0,25 Mol eines Benzophenons behandelt, 2 Stdn. gekocht u. nach Stehen über Nacht aufgearbeitet. b) Zur GRIGNARD-Verb. aus 1 Mol Mg u. 1 Mol Bromverb. in 625 ccm Ae. bei 0° die Lsg. eines Phenylessigesters (0,33 Mol) in 275 ccm Ae. getropft, 2 Stdn. gekocht, nach Stehen über Nacht mit NH<sub>4</sub>Cl u. Eis zers. u. aufgearbeitet. c) GRIGNARD-Verb. aus 0,5 Mol Mg u. 0,5 Mol Bromverb. in 500 ccm Ae. mit 0,25 Mol des Desoxybenzoin in 500 ccm Ae. versetzt, 2 Stdn. gekocht, mit NH<sub>4</sub>Cl u. Eis zers. u. aufgearbeitet. Die I wurden aus PAc. (Kp. 60–80°) umkryst.; sie kristallisieren in Nadeln. Folgende I wurden dargestellt: R = R' = H, R'' = OCH<sub>3</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, nach a, F. 142°; R = R'' = H, R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus Desoxybenzoin nach c, F. 86–87°; R = R' = H, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, nach b, F. 97,5°; R = R' = R'' = OCH<sub>3</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, nach b, F. 129°; R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus Phenyl-p-äthoxybenzylketon nach c, F. 89°; R = R'' = H, R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus Desoxybenzoin nach c, F. 84°; R = R' = H, R'' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, nach b, F. 71°; R = R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, nach b, F. 116°; R = R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, nach a u. b, F. 124°; R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus Phenyl-p-n-propoxybenzylketon nach c, F. 107°; R = R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = OCH<sub>3</sub>, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, nach b, F. 107°; R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = H, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, aus p-Äthoxyphenylbenzylketon nach c, F. 105°; R = H, R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, aus Phenyl-p-äthoxybenzylketon nach c, F. 86°; R = R' = R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, nach b, F. 116°; R = R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>.

nach b, F. 85°. — Darst. der Bromäthylene (II), 0,01 Mol Br<sub>2</sub> in 16 cem Eisessig zu einer Lsg. oder Suspension von 0,01 Mol Carbinol in 30 cem Eisessig gegeben (Temp. >20°), nach 2 Stdn. die Essigsäure im Vakuum abdest. u. der Rückstand aus absol. A. oder PAe. (Kp. 80—100°) umkryst., oder das Reaktionsprod. mit W. als Öl gefällt u. über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit PAe. bzw. PAe.-Bzl. gereinigt. Folgende II, meist farblose Nadeln oder Prismen, wurden dargestellt: R = R' = H, R'' = OCH<sub>3</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>OBr, F. 130°; R = R' = H, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>OBr, F. 95°; R = R' = R'' = OCH<sub>3</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 120°; R = R' = H, R'' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>OBr, F. 118°; R = R' = H, R'' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>OBr, F. 92°; R = R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 76°; R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 85°; R = R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = OCH<sub>3</sub>, C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 81°; R = H, R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 71°; R = R' = R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 81—82°; R = R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 86°. — 2-Chlor-1.1-di-p-anisyl-2-p-äthoxyphenyläthylen, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus Di-p-methoxyphenyl-p-äthoxybenzylcarbinol in Eisessig mit Cl<sub>2</sub>, Prismen aus absol. A., F. 82°. — 2-p-Äthoxyphenyl-1.1-di-n-propoxyphenyläthylen, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, aus p-Äthoxyphenylessigsäureäthylester mit der GRIGNARD-Verb. aus p-Brom-n-propoxybenzol in Ae. (2 Stdn. am Rückfluß) nach b, Nadeln aus PAe. (Kp. 40—60°), F. 76°. Wurde die Umsetzung ohne Kochen durchgeführt, so entstand Di-[p-n-propoxyphenyl]-p-äthoxybenzylcarbinol (I, R = R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), F. 85°. In diesem Fall wurde das Bromäthylen durch Bromierung des Äthylens u. nicht des Carbinols in Eisessig dargestellt. — 2-Brom-1.2-diphenyl-1-p-äthoxyphenyläthylen (II, R = R' = H, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>OBr, aus dem Carbinol nach der allg. Meth. Platten, F. 91—92°, die nach Umkrystallisieren aus A. Prismen, F. 83—84°, gaben; nach Schmelzen u. langsamem Abkühlen war der F. wieder 91—92°. Beide Formen werden als polymorphe Modifikationen angesehen. Bei 3tägiger UV-Bestrahlung in A. nach Einengen Platten vom F. 111°. — 2-Brom-1-phenyl-1-p-anisyl-2-p-äthoxyphenyläthylen (II, R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Br, bei Darst. aus dem Carbinol u. unmittelbarem Fällen durch W. Nadeln aus absol. A., F. 106°; bei 12wöchigem Stehen des bromierten Carbinols in der Eisessigsig. schied sich das Bromäthylen in langen Nadeln aus, aus absol. A. F. 153°. — 2-Brom-2-phenyl-1.1-di-p-äthoxyphenyläthylen (II, R = R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H), C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Br, aus verd. Lsg. in PAe. (Kp. 80—100°) hellgelbe Prismen, F. 97°, bei schneller Krystallisation aus konz. Lsgg. Nadeln, F. 87°. — 2-Brom-2-phenyl-1-p-äthoxyphenyl-1-p-n-propoxyphenyläthylen (II, R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'' = H), C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Br, F. ca. 70°, stellt wahrscheinlich ein Gemisch der cis-trans-Isomeren dar. (J. chem. Soc. [London] 1948. 150—55. Febr. Alderley Edge, Cheshire, Brit. Schering Res. Inst.)

173.4000

B. R. Baker, Merle V. Querry und Arthur F. Kadish, *Biotin*. XI. Mitt. *Die Struktur der 2-Alkyldihydrothiophen-3.4-dicarbonensäuren*. (X. vgl. BROWN, SAFIR, BAKER, BERNSTEIN u. DORFMAN, C. 1947. 1763.) Bei der Einw. von HCN auf 3-Keto-4-carbomethoxythiophan in Ggw. von KOH entsteht ein Cyanhydrin, das beim Behandeln mit POCl<sub>3</sub> in Ggw. von Pyridin u. Bzl. unter Abspaltung von W. übergeht in 3-Cyan-4-carbomethoxy-2.5-dihydrothiophen, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 55—57°, Kp. 120—125°, Ausbeute 70%. Dieses liefert bei der Verseifung mit HCl 2.5-Dihydrothiophen-3.4-dicarbonensäure, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S (I), F. 183—184°, in 77%ig. Ausbeute, dagegen bei der Verseifung mit alkohol. NaOH die isomere 4.5-Dihydrothiophen-3.4-dicarbonensäure, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S (II), F. 180—181°, in 64%ig. Ausbeute; Misch-F. unter 150°. — Die Lage der Doppelbindung bei I u. II ergibt sich aus einem Vgl. ihrer Absorptionsspektren mit denen von Verbbl., die ähnlich gelagerte Doppelbindungen enthalten. Das Absorptionsspekt. von I gleicht dem von Maleinsäure, bei der sich die Doppelbindung zwischen den beiden Carboxylgruppen befindet. Im Gegensatz dazu gleicht das Absorptionsspekt. von II dem von 2-Propyl-4-n-butylthio-2.5-dihydrothiophen-3-carbonsäure, bei der die Doppelbindung zwischen der Carboxylgruppe u. dem S-Atom liegt. Die zuletztgenannte Verb., C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 137—137,5°, ist durch Erhitzen von 2-Propyl-3-carbomethoxy-4.4-dibutylthiothiophan, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Kp. 158—162°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5373, mit alkohol. KOH erhältlich. — Der Strukturbeweis für I kann auch auf folgende Weise geführt werden: Der durch Kondensation von β-Mercaptopropionsäuremethylester mit Maleinsäuredimethylester in Ggw. von Piperidin entstehende β-Carbomethoxy-β-β'-thiodipropionsäuredimethylester, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S, Kp. 155—165°, läßt sich durch Erhitzen mit Na-Methylat in Ggw. von Toluol u. Methanol cyclisieren zu 2-Carbomethoxymethyl-3-keto-4-carbomethoxythiophan, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S, F. 71—74°. Letzteres gibt beim Behandeln mit HCN u. Dehydratisieren des gebildeten Cyanhydrins mit POCl<sub>3</sub> 2-Carbomethoxymethyl-3-cyan-4-carbomethoxy-2.5-dihydrothiophen, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS, hellgelb, F. 88—89,5°, das mit HCl verseift wird zu 2-Carbomethyl-2.5-dihydrothiophen-3.4-dicarbonensäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S (III), F. 211—213° Zers. Wenn andererseits Glutaconsäuredimethylester mit Thioglykol-

säuremethylester in Ggw. von Piperidin kondensiert wird, so entsteht  $\beta$ -(*Carbomethoxymethylthio*)-glutarsäuredimethylester,  $C_{10}H_{16}O_6S$ , Kp., 155—163°, der sich mit Na-Methylat in Ggw. von Toluol u. Methanol cyclisieren läßt zu 2-*Carbomethoxymethyl-3-carbomethoxy-4-ketothiophan*,  $C_9H_{12}O_6S$ , Kp., 137—143° (*Semicarbazon*,  $C_{10}H_{15}O_6N_3S$ , F. 159—164°). Letzteres gibt beim Behandeln mit HCN u. Dehydratisieren des gebildeten Cyanhydrins mit  $POCl_3$  2-*Carbomethoxymethyl-3-carbomethoxy-4-cyan-2,5-dihydrothiophen*,  $C_{10}H_{11}O_4NS$ , gelbes Öl, Kp., 147°, das mit HCl ebenfalls zu III verseift wird. Die Doppelbindung muß daher zwischen  $C_3$  u.  $C_4$  liegen. Da das Absorptionsspektr. von III mit dem von I übereinstimmt, muß auch bei I die Lage der Doppelbindung die gleiche sein wie bei III, das sich ja von I nur durch die Anwesenheit einer Carboxymethylgruppe in 2-Stellung unterscheidet. — Durch Red. von III mit Na-Amalgam erhält man 2-*Carboxymethylthiophan-3,4-trans-dicarbonsäure*,  $C_8H_{10}O_6S$ , F. 191—191,5° (*Trimethylester*,  $C_{11}H_{18}O_6S$ , F. 47°), die nach CURTIUS über das 2-*Carboxyhydrazidomethylthiophan-3,4-trans-dicarbonsäurehydrazid*,  $C_8H_{16}O_3N_6S$ , F. 241° Zers., u. 2-*Carbäthoxyaminomethyl-3,4-trans-dicarbäthoxyaminothiophan*,  $C_{14}H_{25}O_6N_3S$ , F. 201—204°, umgewandelt wird in das 2-*Aminomethyl-3,4-trans-diaminothiophan*, F. 302° Zers.; *Trihydrobromiddihydrat*,  $C_8H_{13}N_3S \cdot 3HBr \cdot 2H_2O$ , F. 170° Zers.; *Tripikrat*,  $C_6H_{13}N_3S \cdot C_{18}H_9O_{21}N_9$ , orangegelb, F. 224° Zers.; *Tricarbamylderiv.*,  $C_8H_{16}O_3N_6S$ , F. 282° Zers. — Ein weiterer Strukturbeweis für I u. II besteht darin, daß I beim Erhitzen mit  $SOCl_2$  in Ggw. von Bzl. übergeht in 2,5-*Dihydrothiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid*,  $C_6H_4O_3S$  (IV), F. 164—166°. Unter denselben Arbeitsbedingungen aber liefert II ein Säurechlorid u. dieses mit Anilin 4,5-*Dihydrothiophen-3,4-dicarbonsäuredianilid*,  $C_{13}H_{16}O_3N_2S$ , F. 190—192°. — Zu erwähnen ist noch, daß die 3-Oxythiophan-3,4-dicarbonsäure (erhältlich aus dem entsprechenden Cyanhydrin) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Gemisch von IV u. 3-*Acetoxythiophan-3,4-dicarbonsäureanhydrid*,  $C_8H_8O_6S$ , F. 85—90°, ergibt. (J. org. Chemistry 13. 123—33. Jan. 1948. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co.)

132.4000

Huang-Minlon und Shao-Chi Cheng, *Studien in der Santoninreihe*. III. Mitt. Die Einführung von Stickstoff in das *Desmotroposantoninmolekül*. (II. vgl. C. 1945. II. 821.) Durch Nitrierung von *d*- $\beta$ -Desmotroposantonin in Eisessig wurde *d*-Nitro- $\beta$ -desmotroposantonin,  $C_{15}H_{17}O_5N$ , erhalten, gelbe Prismen aus A., F. 191—192°,  $[\alpha]_D^{24} = +119,5^{\circ}$  (c, 0,4% in A.), aus diesem durch Red. mit Zinkstaub u.  $NH_4Cl$  in verd. A. *d*-Amino- $\beta$ -desmotroposantonin,  $C_{15}H_{19}O_5N$ , unlösl. in W. u. Sodalg., Plättchen aus A., F. 197 bis 198°,  $[\alpha]_D^{25} = +113,8^{\circ}$  (c, 0,44% in A.), dessen *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{20}O_5NCl$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +66,4^{\circ}$  (c, 0,34% in A.) unter Zers. bei 265—267° schmolz. Die Konst. der Nitro- u. Aminoverb. wurde bewiesen durch Überführen der letzteren sowohl durch SANDMEYERSCHE Rk. in *d*-Brom- $\beta$ -desmotroposantonin, prismat. Nadeln aus A., F. 209—210°, als auch mittels Diazotierung u. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in  $\beta$ -Desmotroposantonin, Prismen aus A., F. 259—260°, das mit *l*- $\beta$ -Desmotroposantonin eine mit *d*,*l*- $\beta$ -Desmotroposantonin (vgl. HUANG-MINLON, LO u. CHU, C. 1945. I. 1141) ident. rac. Verb. gab. Die Bromverb. gab entsprechend ein mit *d*,*l*-Brom- $\beta$ -desmotroposantonin (vgl. II. Mitt., I. o.) ident. Racemat. Die freie *d*-Aminoverb. wurde im Gegensatz zu WEDEKIND u. SCHMIDT (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 1386) auch aus Benzolazodesmotroposantonin durch Red. mit  $SnCl_2$  u. HCl erhalten neben einer Aminosäure, prismat. Nadeln aus A., F. 205—206°, die weder mit *l*-amino- $\beta$ -desmotroposantoniger Säure noch mit der *d*-Amino- $\alpha$ -säure ident. war; ihr *Hydrochlorid*, Plättchen aus verd. HCl. Aus *l*- $\alpha$ -Desmotroposantonin wurde durch Nitrierung *l*-Nitro- $\alpha$ -desmotroposantonin,  $C_{15}H_{17}O_5N$ , erhalten, gelbe Prismen aus A., F. 216—217°,  $[\alpha]_D^{25} = -105^{\circ}$  (c, 0,4% in A.). Dies wurde auch dargestellt über das aus dem bei 140—142° schm. Additionsprod. aus Santonin u.  $HNO_3$  durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltene *Acetat*, Kristalle aus einem Gemisch Chlf.-A., F. 230—231°. Letzteres war ident. mit dem Acetylierungsprod. des *l*-Nitro- $\alpha$ -desmotroposantonins. *l*-Amino- $\alpha$ -desmotroposantonin,  $C_{15}H_{19}O_5N$ , aus der *l*-Nitroverb. entsprechend der Darst. der *d*-Aminoverb., unlösl. in W. u. Sodalg., Prismen aus A., F. 170°,  $[\alpha]_D^{25} = -157,5^{\circ}$  (c, 0,4% in A.), dessen *Hydrochlorid*, Plättchen aus 5%ig. HCl, F. 273—274°,  $[\alpha]_D^{25} = -125^{\circ}$  (c, 0,4% in A.). Behandlung der Nitroverb. mit Zinkstaub u. 70%ig. Essigsäure ergab, daß sich Aminosäuren bildeten mit dem der Ausgangssubstanz entgegengesetzten opt. Drehungssinn. *l*-Amino- $\beta$ -desmotroposantonige Säure,  $C_{15}H_{21}O_5N$ , aus der *d*-Nitro- $\beta$ -verb., Plättchen aus A., F. 190°,  $[\alpha]_D^{25} = -56,3^{\circ}$  (c, 0,8% in A.), deren *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{22}O_5NCl$ , aus A. F. 245—246°,  $[\alpha]_D^{24} = -59,2^{\circ}$  (c, 0,6% in A.). *d*-Amino- $\alpha$ -desmotroposantonige Säure,  $C_{15}H_{21}O_5N$ , aus der *l*-Nitro- $\alpha$ -verb., Prismen aus A., F. 197°,  $[\alpha]_D^{25} = +76,2^{\circ}$  (c, 0,4% in A.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 449—52. Febr. 1948. Cambridge, Mass., Academia Sinica.)

341.4050

Otto Th. Schmidt und Georg Hüll, *Über die Vorkommen von Catechin in den Fruchtschalen der Edelkastanie*. I. Mitt. *über natürliche Gerbstoffe*; zugleich I. Mitt. *über die Gerbstoffe der Edelkastanie*. Aus der Bräunung der weißen Fruchtschalen unreif gemerteter Früchte von *Castanea vesca* an der Luft wird auf Catechin oder ähnliche in gerbstoffrote übergehende Stoffe geschlossen. Vff. isolierten *d-Catechin* durch Extraktion der noch weißen Schalen mit heißem A., Auslaugen des Eindampfrückstandes mit W. u. Ausziehen der wss. Lsg. mit Bzl. u. Ae., aus Aceton-Bzl. u. W., Ausbeute 0,6%. *Tetrahydrat*, F. 93—95°, nach Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Gewichtsverlust 19,93%), F. 174,5 bis 175°,  $[\alpha]_D^{20} = +14,4 \pm 1^\circ$  (wasserfreie Substanz, Aceton + W. 1:1). — *Pentaacetyl-d-catechin*, F. 131—132°,  $[\alpha]_D^{20} = +38,5^\circ$  (Tetrachloräthan). (Chem. Ber. 80. 509—10. Dez. 1947. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) 115.4050

Otto Th. Schmidt, Manfred Heintzeler und Walter Mayer, *Chebulsinsäure*. I. Mitt.; zugleich II. Mitt. *über natürliche Gerbstoffe*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Chebulsinsäure* (*Eutanin*), C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>O<sub>27</sub> (FREUDENBERG u. FRANK, Liebigs Ann. Chem. 452. [1927.] 303), enthält an 1 Mol. Glucose gebunden 2 Moll. Gallussäure u. 1 Mol. „Spaltsäure“, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>11</sub>, die ihrerseits mit einem 3. Mol. Gallussäure verknüpft ist. Vff. versuchen, die Konst. der „Spaltsäure“ aufzuklären, da in ihr ein bei natürlichen Gerbstoffen noch nicht beobachtetes Bauprinzip vorliegt, u. konnten ein *Hexamethyl-* u. ein *Trimethylderiv.* darstellen. Von ihren O-Atomen sind 6 in drei Carboxylgruppen (deren eine ster. behindert ist), 3 als vicinale arom. Oxygruppen u. 1 als tert. Oxygruppe vorhanden. Für das II. O-Atom nehmen Vff. eine ätherartige, vielleicht cycl., Anordnung an. Eine Diphenylmethananordnung konnte ausgeschlossen werden.

Versuche: *Tl-Salz der Spaltsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>11</sub>Tl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O;  $[\alpha]_D^{20} = +35,5 \pm 1^\circ$  (wasserfreies Salz in W.). — *Freie Spaltsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>11</sub>, aus der wss. Tl-Salz-Lsg. mit HCl (dabei durch Acetonzusatz die TlCl-Fällung vervollständigt). Eindampfrückstand mehrfach in W. aufgenommen u. im Vakuum eingedampft, spröder, sehr hygroskop. Lack,  $[\alpha]_D^{20} = +25,6 \pm 1,5^\circ$  (in W.). Mit alkohol. FeCl<sub>3</sub> rein blaue Färbung. — *Hexamethylspaltsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub> (I), aus Spaltsäure mit Diazomethan, glasige, spröde, hygroskop. M.,  $[\alpha]_D^{20} = 45,2—49,2^\circ$  (3 verschied. Präpp., in absol. CH<sub>3</sub>OH); im Hochvakuum destillierbar, nahm mit H<sub>2</sub> + PtO<sub>2</sub> in Eisessig oder Methanol keinen bzw. wenig H<sub>2</sub> auf. *Diamid*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Sättigen der absol. alkohol. Lsg. mit NH<sub>3</sub> bei 0° u. vorsichtiges Eintrocknen nach 24 Stdn. zerreibbare M., umgefällt aus A. mit PAc., lösl. in A., schwer lösl. in W., Ae., Aceton, Essigester u. PAc. — *Trimethylspaltsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub> (II), aus I durch vorsichtige partielle Verseifung mit n/1 methanol. NaOH, blasse, fast farblose, sehr hygroskop. M.,  $[\alpha]_D^{20} = +38,1 \pm 1,7^\circ$  (in W.). Mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung; FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. *Ca-* u. *Ba-Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>11</sub>Ca<sub>3</sub> bzw. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>11</sub>Ba<sub>3</sub>, durch Kochen der wss. Säurelsg. mit den betreffenden Carbonaten, Fällung mit Athylalkohol. Salze weiß, amorph, stark hygroskop., leicht lösl. in W., unlösl. in Methanol, A. u. Aceton. — *Methylchebulsinsäure*, C<sub>24</sub>H<sub>60</sub>O<sub>27</sub>, durch CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Behandlung von Chebulsinsäure (FISCHER u. BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 51. [1918.] 314), enthält 13 Methoxygruppen u. 3 akt. H-Atome;  $[\alpha]_D = +57,3^\circ$ ; nach 90 Stdn.  $[\alpha]_D = +34,3^\circ$  (Aceton). Mit methanol. NH<sub>3</sub> bildeten sich *Trimethyläthergallussäuremethylster* (III) u. *Trimethyläthergallussäureamid*. Mit ca. 0,5nBa-Methylat in CHCl<sub>3</sub> konnte nach 24std. Hydrolyse bei 0° III in theoret. Ausbeute isoliert werden, u. nach weiterer 8std. Nachhydrolyse mit nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° Glucose (100%) und sowie II (87% der Theorie) mit  $[\alpha]_D^{20} = +28,7—33^\circ$  (2 verschied. Präpp., in W.). Die gleichen Hydrolyseprodd. wurden isoliert nach 6std. Hydrolyse mit 1,5nKOCH<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub> (Kältemischung), wobei die saure Nachhydrolyse sich erübrigte. — *Permethylchebulsinsäure*, C<sub>26</sub>H<sub>64</sub>O<sub>27</sub>, aus Methylchebulsinsäure durch 2maliges Behandeln mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O, enthält 15 Methoxygruppen u. 1 akt. H-Atom. (Chem. Ber. 80. 510—17. Dez. 1947. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) 115.4050

Gerhard Kühnhand, *Über die Umsetzung von Acrylsäurederivaten mit Nitrylchlorid*. (42 gez. Bl. m. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. vom 9/7.1947.

Anna Elisabeth Martini, *Methyllierungen von Nucleosiden*. (42 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. vom 25/11.1945.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Ja. Je. Ellenhorn und K. A. Petrowa, *Über die verschiedene Anfärbung der Elternchromosomen bei Hybriden*. Ergänzt, sonst inhaltlich ident. mit der C. 1947. 1859 referierten Arbeit. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 33. 40—44. Jan./Febr. 1948. Labor. für Hybridisation der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.4101

Rolf Danneel und Lieselotte Kahlo, *Untersuchungen über die dominant erbliche Haarlosigkeit bei der Hausmaus. Der Verlauf des kontinuierlichen Haarwechsels bei HH<sup>+</sup>-Bastarden und seine Beeinflussung durch Progesteron.* Bei Mäusen gibt es eine erbliche, im Kreuzungsvers. sich unvollständig dominant erweisende Haarlosigkeit. Die reinerbig haarlosen Tiere (HH) kommen nackt zur Welt. Dabei werden durch den Erbfaktor H auch andere Merkmale beeinflusst, er ist also polyphän. Die mischerbigen Bastarde HH<sup>+</sup> entwickeln nach der Geburt ein vollständiges Haarkleid, werfen es nach 14 Tagen wieder ab u. unterliegen einem period. Haarwechsel, der die verschied. Körperregionen in bestimmter Reihenfolge erfaßt u. alle 3 Wochen am Kopf neu beginnt. Dieser Cyclus wird bei Weibchen im letzten Stadium der Schwangerschaft u. während der ersten Stillzeit unterbrochen. Die Genkombination HH u. HH<sup>+</sup> unterscheidet sich hinsichtlich der Auswirkung nur quantitativ. Der Cyclus beruht auf einer Wrkg. des *Gelbkörperhormons* u. läßt sich bei Männchen durch Prolutoninjektionen imitieren. Follikelhormon zu 10 M. E. subcutan war ohne Einfluß. Mit diesem Test können noch 0,1 mg Corpus luteum-Hormon einwandfrei nachgewiesen werden. Männchen, die einmalig 0,1 mg Proluton erhalten hatten, wurden nach 10—12 Tagen fast kahl. (Z. Naturforsch. 2b. 215—22. Mai/Juni 1947. Göttingen, KWI für Biologie.) 130.4101

Kurt Sommermeyer, *Über den wirksamen Querschnitt von Protonen und  $\alpha$ -Strahlen gegenüber dem strahlenempfindlichen Volumen bei strahlenbiologischen Elementarreaktionen.* Vf. behandelt eingehend den Abfall der Mutationsrate bei Anwendung rascher Neutronen u. diskutiert krit. die von LEA (Actions of Radiations in Living Cells, Cambridge 1946) vertretene Auffassung, daß der biolog. wirksame Querschnitt der (Rückstoß-)Protonenbahn wesentlich kleiner (Radius etwa kleiner als  $2 \cdot 10^{-7}$  cm) anzunehmen ist als nach WILSON-Kammeraufnahmen bzw. der JAFFEESchen Theorie (etwa  $10^{-6}$  cm). Vf. stellt eine eigene Theorie auf, nach der die Anlagerung eines Elektrons (Bldg. eines negativen Ions) zwar biolog. wirksam sein kann, wobei jedoch die Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Anlagerung größer sein müßte als in Gasen. (Z. Naturforsch. 3b. 57—59. Jan./Febr. 1948. Freiburg/Br., Univ., Radiolog. Inst.) 251.4101

Mortimer A. Rothenberg und Emily A. Feld, *Ausmaß der Penetration von Elektrolyten in Nervenfasern.* Verss. an Riesennervenfasern des Tintenfisches (vgl. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 133. [1946.] 140). In einem synthet. Seewasser, das als Medium benutzt wurde, wurden einzelne Ionen durch radioakt. Isotope ersetzt. <sup>42</sup>K erschien entgegen dem Konzentrationsgradienten sehr rasch innerhalb der Faser. Verdoppelung der Außenkonz. an <sup>42</sup>K verdoppelte annähernd die Penetrationsgeschwindigkeit. Die Penetrationsgeschwindigkeit war zu Beginn am größten u. nahm im Verlauf des Vers. (bis zu 100 Min.) ab. <sup>24</sup>Na wurde während der ersten 15—20 Min. rasch aufgenommen. Es wurde bei später abnehmender Penetrationsgeschwindigkeit am Ende eine Innenkonz. von 25—30% der Außenkonz. erreicht. <sup>45</sup>Ca wurde bis zu einer Innenkonz. von 60—80% der Außenkonz. aufgenommen. Die Ergebnisse werden als Beweis dafür aufgefaßt, daß der Diffusionsvorgang allein nicht die Permeabilitätsverhältnisse erklären kann, sondern daß noch akt. Vorgänge an den Membranen zur Erklärung herangezogen werden müssen. (J. biol. Chemistry 172. 345—46. Jan. 1948. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Neurol. and Biochem.) 120.4102

C. Stapp, *Der bakterielle Pflanzenkrebs und seine Bedeutung im Lichte allgemeiner Krebsforschung.* Der Erreger des Pflanzenkrebses ist ein typ. Wundparasit, das Stäbchenbacterium *Pseudomonas tumefaciens*. Nach experimentellen Unterss. genügen Verletzung u. gleichzeitige Infizierung einer Wirtszelle zur Auslösung eines Tumors. Bei Tomaten u. Tabak kann man mit einer gewissen Regelmäßigkeit typ. Tumoren erhalten. Durch Störung in Wasserhaushalt u. Salzzufuhr oder auch in Zufuhr des Aufbaumaterials kommt es zum Absterben der Zelle. Das Temperaturoptimum des Erregers liegt bei 28—30°, so daß er nicht als Tumorerreger bei Warmblütern in Frage kommt. Biochem. erinnern der erhöhte K- u. der erniedrigte Mg-Geh. des Tumorgewebes an menschliche Tumoren. Auch bei pflanzlichen Tumoren kann es zu Sekundärtumoren kommen, die durch Tumorstränge mit dem prim. in Verb. bleiben. Es werden die Auffassungen über die Tumorstränge besprochen. In bestimmter Entfernung lassen sich aus Sekundärtumoren Erreger nicht mehr herauszüchten. Trotzdem besitzen sie die Fähigkeit zu autonomer Weiterentwicklung. Die Tumorzelle vermag unkontrollierbares Wachstum auszulösen, läßt sich auf Wirt derselben Species transplantieren u. ist auch in vitro zu autonomem Wachstum fähig. Bakterien spielen bei pflanzlichen Zellen dieselbe Rolle wie cancerogene Stoffe bei tierischen. *Pseudomonas tumefaciens* benötigt nur etwa 4 Tage, um die Normalzelle in eine typ. Krebszelle zu verwandeln, die sich dann völlig autonom vermehren kann. Es wird darauf verwiesen, daß die STARRSche



Definition des Krebses aus dem Jahre 1927 auch heute noch berechtigt ist. (Naturwiss. 34. 81—87. 1947 [ausg. Jan. 1948]. Braunschweig-Gliesmarode.) 130.4160

J. B. S. Haldane, What is life? New York: Boni and Gaer. 1947. (X+241 S.) \$3,—.

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

E. Reid, R. H. Smith und F. G. Young, *Die die Hexokinase hemmende Wirkung von diabetogenen Hypophysenextrakten*. Nach Verss. der Vff. besteht kein Zusammenhang zwischen der Hemmung der Hexokinase durch Hypophysenextrakte, welche durch Insulin rückgängig gemacht werden kann, u. der diabetogenen Wrktg. dieser Extrakte. (Biochemie J. 42. Proc. XIX—XX. 1948. London, Univ. Coll.) 256.4210

Marjorie G. Macfarlane, *Die Biochemie der Bakterientoxine*. II. Mitt. *Die Enzymspezifität der Lecithinase von Clostridium welchii*. (I. vgl. C. 1942. I. 2412.) Ein rohes Sphingomyelinpräp., das lecithinfrei u. ätherunlöslich war u. 25% Cerebroside enthielt, ergab bei der Einw. von *Cl. welchii*-Toxin eine Umwandlung von ungefähr 90% des Lipoid-P in eine wasserlöslich. Form. Die Hydrolyse verläuft langsamer als beim Lecithin, wird aber ebenfalls durch Ca-Tonen aktiviert u. durch NaF gehemmt. Als Hydrolyseprod. wurden quantitativ Phosphorylcholin u. außerdem ein in der Zus. annähernd dem Lignocerylspingosin entsprechendes P-freies Prod. erhalten. — Das Maximum der Hydrolyse des Lipoid-P in Lecithin-Cephalin-Gemischen entsprach dem Geh. an Nicht-amino-(lecithin)-N. Die Lecithinase von *Cl. welchii* spaltet Sphingomyelin ebenso wie Lecithin unter Bldg. von Phosphorylcholin hydrolyt., greift aber Athylamin- u. Serinphosphatide (Cephaline) nicht an. (Biochemie J. 42. 587—90. 1948. London, Lister Inst. of Preventive Med.) 362.4210

Marjorie G. Macfarlane, *Die Biochemie der Bakterientoxine*. III. Mitt. *Die Identifizierung und die immunologischen Eigenschaften der in den Toxinen von Clostridium oedematiens und Clostridium sordellii vorkommenden Lecithinase*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Kulturfiltrate von *Cl. oedematiens* (I) enthalten eine Lecithinase (II), die ähnliche biochem. Eigg. besitzt wie die II der Filtrate von *Cl. welchii* (III). Die II (Typ A u. B) der Filtrate von I unterscheiden sich immunolog. voneinander u. von der II von *Cl. welchii* dadurch, daß die Wirksamkeit durch ein homologes, aber nicht durch ein heterologes antitox. Serum gehemmt wird. Typ A u. Typ B von II sind wahrscheinlich ident. mit dem  $\gamma$ - bzw.  $\beta$ -Toxin der Filtrate von I. Die A-Toxine von I enthalten außerdem eine Lipase, die wahrscheinlich mit dem  $\epsilon$ -Toxin ident. ist, das den *Perlschichteffekt* in den Kolonien dieser Organismen hervorruft. Kulturfiltrate einiger Stämme von *Cl. sordellii* enthalten ebenfalls eine II, die noch nicht näher gek. ist. Die Zusammenhänge zwischen der stereochem. Struktur u. der immunolog. Spezifität dieser „tox.“ Enzyme werden erörtert. (Biochemie J. 42. 590—95. 1948.) 362.4210

Jane F. Mackworth und E. C. Webb, *Die Hemmung von Cholinesterase des Serums durch Alkylfluorophosphonate*. Nach McCOMBIE u. SAUNDERS (Nature [London] 157. [1946.] 286) sind die von ihnen während des Krieges hergestellten Alkylfluorophosphonate ungeheuer toxisch. Sie bewirken beim Menschen in Mengen, die noch keine Sinneswahrnehmung hervorrufen, eine mehrere Tage anhaltende Kontraktion der Pupille sowie Akkomodationskrampf. Es wird angenommen, daß diese parasymphaticomimet. Wrktg. ebenso wie die von Eserin auf Hemmung der Cholinesterase beruht. Dies wird in der vorliegenden Arbeit bestätigt u. gezeigt, daß die Wrktg. in vitro als Test für die pharmakol. Wrktg. der Ester verwendet werden kann. Der wirksamste Ester, das

Diisopropylfluorophosphonat  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CHO} \right)_2 \text{PO} \cdot \text{F}$ , ist 30mal wirksamer als Eserin.

Die Wrktg. nimmt mit der Zeit zu. Sie ist unabhängig von der Konz. der Substrate u. kann durch verlängerte Dialyse nicht umgekehrt werden. Am wirkungsvollsten sind die Ester mit kurzketzig-verzweigter Alkylgruppe. Untersucht wurden: Di-*sek.*-butylfluorophosphonat, Diisooamylfluorophosphonat, Di-*n*-propylfluorophosphonat, Diäthylfluorophosphonat, Diphenylfluorophosphonat, Dimethylfluorophosphonat, Diäthylfluorophosphonat, Dimethylaminophosphorylfluorid, Diäthylmethylaminophosphonat, Trimethylphosphat, Ammoniumfluorophosphonat, Natriumfluorid. (Biochemie J. 42. 91—95. 1948.) 256.4210

E. C. Webb, *Die Wirkung von Alkylfluorophosphonaten auf Esterasen und andere Enzyme*. Im Anschluß an MACKWORTH u. WEBB (vorst. Ref.) wird gezeigt, daß die Wrktg. der Alkylfluorophosphonate nicht spezif. auf Cholinesterase des Serums beschränkt ist, sondern daß auch andere Esterasen gehemmt werden, nämlich: Cholinesterase des Gehirns, Leberesterase, Lipase der Frauenmilch, Nierenphosphatase. — Gegen andere geprüfte Enzyme — außer vielleicht gegen Pyrophosphatase der Hefe —

sind die Alkylfluorphosphonate ohne Wirkung. (Biochemic. J. 42. 96—98. 1948. Cambridge, Univ.) 256.4210

E. C. Webb, *Die Reaktion von Fluorphosphonaten mit Esterasen.* (Vgl. vorst. Ref.) (Biochemic. J. 42. Proc. XXVII. 1948. Cambridge, Univ.) 256.4210

H. Blaschko und G. H. Sloane Stanley, *Die Decarboxylierung von  $\beta$ -(2,5-Dioxyphenyl)-alanin.* Lsgg. von *Dopadecarboxylase* (Rattenleber; Meerschweincheniere) decarboxylieren auch *d,l*-2,5-Dioxyphenylalanin. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Entstehung von *Homogentisinsäure* nach dem Schema von NEUBAUER (Handbuch der n. u. patholog. Physiologie, Berlin [1928], 860): Tyrosin  $\rightarrow$  2,5-Dioxyphenylalanin  $\rightarrow$  2,5-Dioxyäthylphenyläthylamin  $\rightarrow$  Homogentisinsäure. (Biochemic. J. 42. Proc. III. 1948. Oxford, Univ.) 256.4210

H. Blaschko und G. H. Sloane Stanley, *Decarboxylierung von Tyrosin und dessen Derivaten durch Säugetier- und Bakterienenzyme.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach EPPS (Biochemic. J. 38. [1944.] 242) wird Tyrosin nicht von der Dopacarboxylase der Säugetiere decarboxyliert, aber die Tyrosindecarboxylase aus *Streptococcus faecalis* wirkt auf 3,4-Dioxyphenylalanin. Es ergab sich, daß das tier. Enzym zu seiner Wrkg. der Phenolgruppe in m-Stellung bedarf, wogegen das Bakterienenzym die Phenolgruppe in p-Stellung haben muß. — m-Tyrosin ist ein Substrat der Ophiooxydase des *Cobragiftes* u. der d-Aminosäureoxydase der Schweineiere. (Biochemic. J. 42. Proc. III—IV. 1948. Oxford, Univ.) 256.4210

A. M. Buswell und F. W. Sollo jr., *Der Mechanismus der Methangärung.* Frühere Autoren (BARKER, RUBEN u. KAMEN, Proc. nat. Acad. Sci., India 26. [1940.] 426) vermuteten, daß die Methanbildung bei der Essigsäuregärung in einer Red. von CO<sub>2</sub> besteht. Vff. stellten nun <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> her u. fügten ihren Gärverss. bekannte Mengen Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub> zu. Das bei der Gärung freiwerdende CO<sub>2</sub> wurde in BaCO<sub>3</sub> übergeführt; Messung der Radioaktivität zeigte, daß nur ein sehr geringer Teil des CH<sub>4</sub> aus dem <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> stammte. Bei längerer Gärungsdauer nahm diese Menge etwas zu, so daß es sich dabei um eine langsame, von der Gärung unabhängige Red. von CO<sub>2</sub> handeln dürfte. Vff. schließen, daß die Essigsäure ganz oder fast ganz abgebaut wird, ohne daß eine Red. der Carboxylgruppe auftritt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1778—80. Mai 1948. Noyes Chemical Labor. u. Univ. of Illinois.) 273.4270

A. T. Johns, *Die Bildung von Propionsäure durch Decarboxylierung von Bernsteinsäure in einer bakteriellen Gärung.* Aus dem Pansen des Schafes isolierte Vf. einen neuen propionsäurebildenden *Micrococcus* in Reinkultur. Es ist ein strenger Anaerobier, der zum Unterschied von Propionsäurebakterien keinen Zucker vergärt, sondern aus *Milchsäure* (I) *Propionsäure* (II) neben *Essigsäure* (III), CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> bildet. Als Substrate können auch *Brenztraubensäure* (IV), *Oxallessigsäure* (V), *l-Äpfelsäure* u. *Fumarsäure* dienen, die zu II, III u. a. Carbonsäuren vergoren werden. *Bernsteinsäure* (VI) ergibt nur II u. CO<sub>2</sub>. Eine gewaschene Zellsuspension liefert Ausbeuten von 97% CO<sub>2</sub> u. 100,1% II (Best. chromatograph. nach ELSDEN, Biochemic. J. 40. [1946.] 252). Die Rk. kann bei optimalem pH (7,4) manometr. verfolgt werden. — Da nach BARKER u. LIPMANN (Arch. Biochemistry 4. [1944.] 361) I kein Zwischenprod. bei der Red. von IV zu II ist u. bei Bebrütung von Propionsäurebakterien in Ggw. von <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in der Carboxylgruppe der II <sup>13</sup>C erscheint, haben WOOD u. WERKMANN (C. 1942. I. 1009) angenommen, daß IV zunächst zu V carboxyliert u. später eine Dicarbonsäure, möglicherweise VI, decarboxyliert wird. Während die Rk. II  $\rightarrow$  VI bei Propionsäurebakterien nicht aufgefunden wurde, bestätigt das Verh. des neuen *Micrococcus* die Hypothese von WOOD u. WERKMANN. (Biochemic. J. 42. Proc. II—III. 1948. Cambridge, Univ., Dep. of Biochem. and A. R. C. Unit of Animal Physiol.) 356.4270

Fritz Boesch, Die Bedeutung der alkalischen Serumphosphatase für die Klinik. Zürich: Leemann. 1947. (56 S.) 3°. Med. F., Diss.

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

Ss. W. Gorjunowa, *Die Ausscheidung von pflanzlichen Säuren durch die blaugrüne Alge Oscillatoria in das sie umgebende Wasser.* Wie Vf. nachweist, sondert *Oscillatoria* im Verlaufe der Lebensprozesse einige organ. Säuren in das umgebende wss. Medium ab. Die Best. der nicht flüchtigen, der sogenannten pflanzlichen Säuren im wss. Medium wurde, wie folgt, durchgeführt: Das bei neutraler Rk. im Vakuum auf das 10fache eingeeugte Filtrat der *Oscillatoria*kultur wurde mit KOH genau neutralisiert (Phenolphthalein) u. anschließend ein Überschuß einer 20%ig. Lsg. von Pb-Acetat hinzugefügt. Nach Zugabe eines gleichen Vol. von 90%ig. A. wird der Nd. der Pb-Salze abfiltriert,

mit 45%ig. A. gewaschen, mit dem Filter in den Kolben zurückgegeben u. mit 5%ig. NH<sub>4</sub>OH behandelt. Hierbei lösen sich die Pb-Salze aller Säuren mit Ausnahme der Oxalsäure, die im Nd. zusammen mit den Salzen anorgan. Säuren u. a. Verbb. verbleibt. Dieser Nd. wird mit Essigsäure versetzt u. durch H<sub>2</sub>S zerlegt. Nach Abtrennung des PbS folgt Fällung der Oxalsäure als Ca-Salz, Lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Titrieren mit Permanganat. Die übrigen organ. Säuren werden wie üblich bestimmt. In 10 Liter Filtrat einer 4 Monate alten Kultur wurden nachgewiesen: 0,1888 (g) Oxalsäure (I), 0,0287 Weinsäure (II), 0,3746 Bernsteinsäure (III) u. 0,8025 Citronensäure (IV); in 2 Liter einer 2 Monate alten bakteriolog. reinen Kultur entsprechend 0,192 I, Spuren II, 0,0223 III u. 0,0398 IV. Äpfelsäure wurde nicht gefunden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1409—11. 11/6. 1948. Mikrobiolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.4330

Joseph S. Fruton, Sofia Simmonds und Virginia A. Smith, *Die Einwirkung von Escherichia coli auf Acetyldehydroaminosäuren*. Um weitere Aufschlüsse über die mögliche Mitwirkg. acylierter Dehydroaminosäuren im Stoffwechsel zu erhalten, untersuchten Vff. die Wrkg. von *Escherichia coli*-Kulturen auf Acetyldehydrotyrosin (I), -phenylalanin (II), -leucin (III), -alanin (IV) u. a. Die biochem. Verwandlung wurde mit Hilfe der charakterist. selektiven Absorption im UV-Teil des Spektr. spektrophotometr. verfolgt, da bei  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Acylderiv., speziell aromat. Aminosäuren, das Absorptionsspekt. merklich verschieden von dem des Deriv. der Grundsubstanz ist. — Nach 48 Stdn. bei 25° war z. B. die charakterist. Bande von I fast vollständig verschwunden, während auf II nur geringe, auf III anscheinend keine u. auf IV schnelle Einw. stattfand. — Auf Grund spektrophotometr. Überlegungen wurde auf weiteren Abbau des Reaktionsprod. von I geschlossen. Die Isolierung des Endprod. ergab stäbchenförmige Krystalle aus W., F. 132—134°, der empir. Formel C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N; freie Aminogruppen u. Tyrosin (nach Hydrolyse) waren nicht nachzuweisen. Rkk. u. Überlegungen deuten auf ein stickstoffhaltiges Phenol. (J. biol. Chemistry 169. 267—76. Juli 1947. New Haven, Yale Univ., Dep. Phys. Chem., Bot. and Microbiol.) 392.4330

T. E. Banks, J. C. Bourns, Hilary M. Dewey, G. E. Francis, R. Tupper und A. Wormal, *Die Anwendung radioaktiver Isotope für immunologische Forschungen*. II. Mitt. *Das Schicksal von <sup>32</sup>P enthaltenden injizierten Proteinen*. Kaninchen injizierte phosphorylierte menschliche Serumproteine verschwanden schnell aus dem Blutkreislauf (75% in 3 Stdn., 90% in 24 Stdn.). Injiziertes Lipovitellin (in 5%ig. NaCl-Lsg. gelöst) konnte nach 5—15 Min. nur noch zu 20% u. nach 4—5 Stdn. nur noch zu 5% im Blut nachgewiesen werden. Die Injektion von Vitellinsuspensionen führte innerhalb 1 Min. zum Tode des Kaninchens. Die <sup>32</sup>P-haltigen Proteine fanden sich hauptsächlich in den Lungen u. der Leber der Kaninchen, u. höchstens in Spuren in Herz u. Milz. Sämtliche Präpp. wurden intravenös injiziert. (Biochemic. J. 42. Proc. XLII—XLIII. 1948. London, Med. Coll. of St. Bartholomew Hosp.) 362.4370

Hyacinthe Vincent, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Giftes der Typhusbacillen auf die Nervenzentren*. Die von BERNARD festgestellte selektive Affinität des von Typhusbacillen ausgeschiedenen Neurotoxins (I) für Gehirnzellen konnte auch durch verschiedenartige Injektionen bei Tieren nachgewiesen werden, die gegen den Bacillus selbst widerstandsfähig sind (Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen). I ist ultralabil: bereits 30 Min. nach seiner Isolierung hat seine Toxizität schon merkbar abgenommen, nach 2std. Aufbewahrung an der Luft oder im Vakuum ist sie nur noch sehr schwach. Die Verss. des Vf. mit einem geeigneten Antitoxin (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. [1943.] 273) sind noch im Gange. Aus den Verss. wird geschlossen, daß die Wrkg. des Typhusbacillus nur auf seine spezif. Toxine zurückzuführen ist u. Typhus zur selben Krankheitsgruppe wie Tetanus u. Diphtherie gehört. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1745—47. 23/6. 1947.) 121.4371

Henry J. Buehler, E. J. Schantz und Carl Lamanna, *Die elementare und Aminosäurezusammensetzung des kristallinen Clostridium botulinum-Typ A-Toxins*. Für das aus *Clostridium botulinum* isolierte kryst. Toxin (vgl. LAMANNA, McELVOY u. EKUND, Science [New York] 103. [1946.] 613; J. Bacteriol. 48. [1946.] 1; u. ABRAMS, KEGLES u. HOTTLE, J. biol. Chemistry 164. [1946.] 63), ein Protein mit den Eigg. eines Globulins, wird eine vollständige Analyse gegeben. — Nach Hydrolyse mit 10% HCl, 5nNaOH, NaOH + SnCl<sub>2</sub>, HCl + Harnstoff oder mit HJ, je nach der angewandten mikrobiolog. Bestimmungsmeth., wurden 5 verschied. Mengen, jeweils die 5fache Konz. der betreffenden Aminosäure enthaltend, je zweimal untersucht; insgesamt 10 Bestimmungen pro Aminosäure u. Mikroorganismus. Für 19 Aminosäuren wurde der prozentuale Geh. festgestellt (u. a. Asparagin 17,34, Glutaminsäure 13,67, Tyrosin 12,18, Isoleucin 10,33, Leucin 8,91, Threonin 7,19, Lysin 6,78); die elementare Zus. wird mit

53,73%) C, 7,02 H, 22,46 O, 16,29 N, 0,437 S u. 0,052—0,059 P gefunden u. die Verteilung von N u. S auf einzelne funktionelle Gruppen angegeben. — Auf Grund des Cystein- u. Cystingeh. errechnet sich als kleinstes Mol.-Gew. etwa 45 000 =  $\frac{1}{20}$  des durch Diffusion u. Ultrazentrifuge bestimmten. Für dieses Mol.-Gew. von 900 000 werden die Molzahlen der Aminosäurereste pro Mol Toxin u. empir. Formeln der elementaren u. Aminosäurezus. errechnet. — Eine Erklärung der extremen Toxizität des Proteins konnte aus den erhaltenen Daten nicht gegeben werden. Außer bei *Trypophan* u. *Asparaginsäure* könnten auf Grund der angewandten mikrobiolog. Verff. keine d-Formen vorliegen. Auffällig ist der hohe Geh. an Asparaginsäure, Tyrosin u. Threonin. (J. biol. Chemistry 169. 295—302. Juli 1947. Frederick, Md., Camp Dietrick.) 392.4371

Je. Ss. Leikina, *In-vitro-Untersuchungen über Antikörper gegen Ascaris lumbricoides bei weißen Mäusen*. Das Serum weißer Mäuse, die durch vorherige Infektion mit Ascariden immunisiert waren, erzeugte bei Beschicken des Serums in vitro mit Ascariden um die Ascariden herum Präcipitate. Diese Rk. tritt im Serum erst auf, wenn die Infektion 15 Tage zurückliegt. Das Maximum dieser Erscheinung besteht am 21. Tage nach der Infektion. Die Stärke des Präcipitates ist abhängig von der Intensität der Infektion. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 25—34. Juli/Aug. 1947. Inst. für Malaria, med. Parasitol. u. Helminthol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)

396.4371

### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie u. -physiologie.

Ss. M. Prokoschew und O. N. Ssaweljew, *Die Citronensäure der Kartoffel*. Bei zu Ende der Vegetationsperiode geernteten Kartoffelpflanzen vorschied. Sorten finden Vff. an *Citronensäure* (I) in den Knollen 0,81—0,97%, in den Blättern 0,88—1,28% u. in den Stengeln 0,15—0,16%, berechnet auf Trockensubstanz. Innerhalb der Kartoffelknollen ist in den oberen Teilen mehr I vorhanden als unten, z. B. 1,06% gegenüber 0,85%. Hieraus schließen Vff. im Hinblick auf einen höheren Geh. an Stärke u. Zucker am Grunde der Knolle, daß der Geh. einer Pflanze an I unabhängig von der Kohlenhydratansammlung ist. Auch ein Vgl. von 7 verschied. Sorten, die Gehh. an I von 0,23—0,30% (berechnet auf Frischgewicht) zeigten, ergab keinen Zusammenhang zwischen I u. dem Stärkegeh. der einzelnen Sorten. In angeschnittenen Kartoffelknollen, wie auch in zerschnittenen Stengeln, verringert sich der I-Geh. im Verlaufe von 2—3 Tagen um über 12%, woraus zu schließen ist, daß I innerhalb von Atmungsprozessen der pflanzlichen Gewebe ausgenutzt wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 62. 117—20. 1/9. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

146.4420

Erwin Bünning und Liselotte Haag-Pfaffenhöfer, *Die vermittelnde Rolle von Erregungsvorgängen bei der formativen Wirkung des Lichtes auf Pflanzen*. Die formative Wrkg. des Lichtes ist an die Auslösung von Erregungsvorgängen gebunden, die durch Strahlungsabsorption in Carotinoiden vermittelt wird. Wenn die Annahme richtig ist, daß eine genaue Übereinstimmung zwischen der formativen Lichtwrkg. u. den Folgen mechan. Erregung besteht, müßte bei gleicher Intensität u. Bestrahlungsdauer intermittierendes Licht stärker wirken als kontinuierliches, u. zwar um so stärker, je größer der Abstand der Einzelreize ist; denn jeder Einzelreiz muß ein Refraktärstadium bedingen, in dem die Erregbarkeit herabgesetzt ist. In Vers. an 4 Tage alten Keimlingen von *Sinapis alba* mit Einzelreizen von 2 Min. Dauer (etwa 650 Lux) ergaben für die Beeinflussung der Hypokotylänge, daß die Verhinderung des Etiolement um so stärker war, je größer der Abstand zwischen den Einzelreizen. Die Dauer des Refraktärstadiums entspricht dem nach mechan. Reizung. Auch auf die Keimblätter wirkt intermittierendes Licht stärker etiolementverhindernd als kontinuierliches, jedoch wird das Maximum rascher erreicht. Für die Etiolementverhinderung der Blätter spielt nicht die durch Strahlungsabsorption in Carotinoiden bedingte Auslösung von Erregungsvorgängen, sondern die durch Strahlungsabsorption in Chlorophyll u. Carotin sensibilisierte Inaktivierung von Auxin eine entscheidende Rolle. (Naturwiss. 34. 58. 1947 [ausg. Dez.] Tübingen, Univ., Botan. Inst.)

130.4450

Z. Kulescha und G. Camus, *Beziehung zwischen der Wachstumshemmung der Knospen und dem Wuchsstoffgehalt von Wurzeleiten der Endivie*. Vff. untersuchten den Wuchsstoffgeh. u. -transport von Endivien während der ersten 14 Tage mit der Hafermeth. von WENT. Sie kamen zu dem Resultat, daß das Auxin nichts mit der Knospenhemmung zu tun habe. Dafür ist ein spezieller Hemmstoff verantwortlich, der unzerstört blieb, während das Auxin allmählich in den Geweben verschwand. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 320—22. März 1948.)

273.4480

R. Ch. Turetzkaja, *Der Einfluß verschiedener Wuchsstoffe auf die Bewurzelung grüner Stecklinge des Warzenspindelbaumes (Evonymus verrucosa Scop.)* Wie Vf. zeigt, kann das Bewurzelungsvermögen von grünen Stecklingen des *Guttapercha* führenden Warzenspindelbaumes durch Wuchsstoffe bedeutend beschleunigt werden. Am wirksamsten erwiesen sich  $\beta$ -Indolylbuttersäure (50 u. 25 mg/l), 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (5 u. 3 mg/l) u.  $\alpha$ -[2,4-Dichlorphenoxy]-buttersäure (5 u. 3 mg/l), worin die Stecklinge 17 Stdn. zu belassen sind. Als weniger akt. erwiesen sich Heteroauxin,  $\beta$ -Naphthyllessigsäure,  $\alpha$ -Naphthoxyessigsäure,  $\alpha$ -Phenoxy-n-buttersäure u.  $\gamma$ -(2,4-Dichlorphenoxy)-n-buttersäure. Beste Zeit des Steckens des von den oberen Teilen von 6—8jährigen Sträuchern zu nehmenden Materiales ist Ende Juni-Anfang Juli. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 33. 92—98. Jan./Febr. 1948. Moskau, Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.4485

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

A. W. Palladin, *Zur Frage der Eiweißkörper der grauen und der weißen Hirnsubstanz.* Hirngewebe wird nacheinander bei  $-9$  bis  $-5^{\circ}$  mit W., mit 4,5%ig. KCl-Lsg. (in Bicarbonatpuffer von pH 9,1) u. mit 0,1nNaOH extrahiert. Sowohl aus grauer wie aus weißer Hirnsubstanz werden so 3 Eiweißfraktionen mit bemerkenswert konstanten Eigg. erhalten. Das gleiche gilt für die Verwendung von Acetonpräpp. aus Hirngewebe an Stelle des frischen Gewebematerials. — Die Proteine der 3 Fraktionen unterscheiden sich durch ihren isoelekt. Punkt, der nephelometr. durch das Fällungsmaximum bestimmt wurde. Er lag für den W.-Extrakt bei pH 4,6, für den KCl-Extrakt bei pH 5,6 u. für den NaOH-Extrakt bei pH 5,2; graue u. weiße Substanz verhielten sich gleich. — Die Proteine der einzelnen Fraktionen sind in grauer u. weißer Hirnsubstanz nicht in gleicher Menge enthalten. Für die Eiweißghh. der Extrakte aus grauer u. aus weißer Substanz ergaben sich folgende Werte (in % des Gesamtproteingeh.): W.-Extrakt 31,0 bzw. 19,6; 4,5%ig. KCl-Extrakt: 28,3 bzw. 23,6; 0,1nNaOH-Extrakt: 36,3 bzw. 34,7; unlösl. Rückstand: 5,0 bzw. 22,0. Für Extrakte aus Acetonhirn sind die entsprechenden Zahlen: W.-Extrakt: 23,1 bzw. 9,1; KCl-Extrakt: 16,0 bzw. 22,3; NaOH-Extrakt: 49,0 bzw. 44,0, unlösl. Rückstand: 12,7 bzw. 25,7. Die Hauptunterschiede liegen also bei den Grenzfraktionen: in der grauen Substanz sind wesentlich mehr wasserlösl. Proteine enthalten als in der weißen, während für die wasserunlösl. Proteine das umgekehrte Verhältnis besteht. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 33. 727—36. Nov./Dez. 1947. Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der Ukrain. SSR.) 183.4520

H. F. Deutsch, *Eine Untersuchung von Molkenproteinen der Milch verschiedener Tiere.* Die Milchproteine verschied. Säugetiere wurden untersucht. Sie zeigten Unterschiede in der elektrophoret. Zus. u. waren charakterist. für die einzelnen Arten. Elektrophoret. Verss. u. solche mit der Ultrazentrifuge an Milchserumproteinen zu verschied. Zeiten post partum zeigten charakterist. Abweichungen in Zus. u. Gehalt. Jedoch konnte nur geringe Verwandtschaft zu den homologen Plasmaproteinen festgestellt werden, außer bei Milchproben unmittelbar post partum. (J. biol. Chemistry 169. 437—48. Juli 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Depp. of Physiol. Chem. and Phys. Chem.) 392.4520

K. S. Kairini und W. H. Linnell, *Propylbenzolderivate als synthetische Sexualhormone.* Vf. beschreiben die Synth. von *p*-Propyl- $\omega$ -oxyacetophenon (I) u. 3-(*p*-Oxyphenyl)- $\Delta^2$ -amylen (II). Sie weisen auf die Wichtigkeit der OH-Gruppe in *p*-Stellung für die physiol. Wirksamkeit hin. I wurde aus Propylbenzol durch Umsetzung mit  $AlCl_3 + Cl-CH_2-COCl$  zum *p*-Propyl- $\omega$ -chloracetophenon u. Hydrolyse dargestellt. II wurde aus *p*-Oxybenzoesäureester u. Äthylmagnesiumjodid in einer Ausbeute von 60% erhalten, Kp.<sub>4</sub> 89°. Der Test zeigt, daß I schwach akt. mit ähnlicher Wrkg. wie Desoxycorticosteron ist. II besitzt eine stärkere östrogene Wrkg. als das einfache *p*-Oxypropylbenzol. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 113—18. April/Juni 1947. London, Univ., Coll. of the Pharmac. Soc., Dep. Chem. Res. Laborr.) 425.4559

Hellmuth Winkler, *Eine neue kombinierte Hormonbehandlung der sekundären Amenorrhoe.* Unter Berücksichtigung der physiol. Hormonproduktion des Ovars, das während Proliferations- u. Sekretionsphase Follikelhermion (I) bildet, wird eine kombinierte Therapie mit I u. Corpus luteum-Hormon beschrieben, die die I-Dosis zur Erzielung einer Blutung bei sek. Amenorrhoe zu senken ermöglicht, wobei die Hypophysenvorderlappen(II)-funktion geschont wird. Bei juveniler Amenorrhoe gab es günstige Dauererfolge, bei Frauen reiferen Alters bes. nach operativen Eingriffen an Ovar oder Adnexen weniger günstige (20 Fälle). Die Behandlung erfolgte über 4 Cyclen, anfänglich intramuskulär, später per os. Durch gleichzeitige Gaben von Vitamin E

über dieselbe Zeit wurde eine Stimulierung des II u. eine erhöhte Ansprechbarkeit der Uterusschleimhaut angestrebt. (Zbl. Gynäkol. 69. 1057—66. 1947.) 130.4559

Norbert Aresin, *Die therapeutische und diagnostische Verwendung des Prostigmins bei sekundärer Amenorrhoe.* (Vgl. vorst. Ref.) Anwendung von Prostigmin (I) (1 mg intramuskulär 1—3 mal in Abständen von 24 Stdn.). 20 Fälle von sek. Amenorrhoe. Blutungseintritt entweder in 2—8 Stdn. oder erst nach 1—3 Tagen. Für die sofortige Rk. wird angenommen, daß die durch I zustande kommende maximale Gefäßweiterung infolge Freimachung des *Acetylcholins* (II) zu einer reakt. Gefäßkontraktion führt, die die Blutung auslöst. Für die Spätwrkg. wird angenommen, daß das durch I verstärkte freierwerdende II eine cyclusverkürzende Wrkg. über das Ovar im Sinne einer Follikelreifungsbeschleunigung hat. (Zbl. Gynäkol. 69. 1067—72. 1947. Leipzig, Univ., Frauenklinik.) 130.4559

Alfred Koteč, *Über den Wert der Hypophysenbestrahlung bei klimakterischen Ausfallerscheinungen.* Nach Erfahrungen mit 200 Hypophysenbestrahlungen als Therapie gegen klimakter. Beschwerden mit 75 Versagern wird eine Fortsetzung dieser Behandlungsmeth. abgelehnt. (Zbl. Gynäkol. 69. 1073—77. 1947. Wien, Univ., Frauenklinik.) 130.4559

G. W. Theobald, A. Graham, J. Campbell, P. D. Gange und W. J. Driscoll, *Die Verwendung von Hypophysenhinterlappenextrakt in physiologischen Mengen in der Geburtshilfe.* Eine Verdünnung des *Oxytocin*prinzips des Hypophysenhinterlappens im Blutplasma von der Größenordnung 1: 375 · 10<sup>6</sup> setzt beim Menschen die Wehentätigkeit in Gang u. verstärkt eine bereits bestehende. Diese Verdünnung ist etwa vergleichbar der des antidiuret. Prinzips, das zur Hemmung der Wasserdiurese ausreicht. Die Anwendung erfolgt in Form einer Tropfinfusion von *Pituitrin*verdünnungen 1: 5 000 bis 1: 10 000 (ein standardisierter Hypophysenhinterlappenextrakt). Davon wurden bis zu dreimal 500 ccm intravenös infundiert mit einem Anfangsrhythmus von 40 Tropfen je Min., der entsprechend der Wehenstärke variiert wurde. Wenn nach eingetretenem Blasenprung die Geburt weder spontan noch nach chirurg. Maßnahmen in Gang kommt, wird die Kombination mit Chinin empfohlen. (Brit. med. J. 1948. II. 123—27. 17/7. Bradford, St. Luke's Maternity Hosp.) 130.4560

E. B. Verney, *Faktoren, welche die Funktionen der Pars nervosa der Hypophyse bestimmen und beeinflussen.* Der Beweis für eine hypophysäre Genese der Wasserdiurese (I) steht noch aus, bzw. war die auslösende Ursache für die Ausschüttung von antidiuret. Substanz (II) aus dem Hypophysenhinterlappen zu ermitteln. Als solche wurde der osmot. Druck des arteriellen Blutes erkannt. Meth.: an Hunden Vorlagerung einer Carotisschlinge u. Vgl. der Wrkg. von intraarterieller bzw. intravenöser Injektion von iso- u. hypertonisch. NaCl-NaSO<sub>4</sub>-Traubenzucker- u. Harnstofflsgg. auf I. Isoton. Lsgg. in die Carotis u. hyperton. intravenös injiziert sind ohne Einfl. auf I, hyperton. Lsgg. in die Carotis bewirken (abhängig von der osmot. Konz.) I-Hemmung, die nach Hypophysenentfernung ausbleibt. Infusionen mit hyperton. NaCl-Lsgg. in die Carotis lassen im Vgl. mit der Wrkg. von intravenösen Infusionen von II eine Auswertung der beim nicht gewässerten Hund sezernierten II zu, das ist 1 μ E/sec (0,5 · 10<sup>-9</sup> g/sec Hypophysenhinterlappenstandard). Der Anstieg in den Blutchloriden, auf den die „Osmoreceptoren“ reagieren u. 1 μ E/sec sezernieren, beträgt 8 mg % bzw. beträgt der Anstieg des osmot. Drucks nur 1,8 %. Die „Membran“ dieser Osmoreceptoren zeigt eine spezif. Permeabilität (Unterschiede zwischen Harnstoff, Traubenzucker, NaCl u. NaSO<sub>4</sub>). Das histolog. Substrat der osmot. Regulation liegt vermutlich im Versorgungsgebiet der Carotis interna. Der Wiedereintritt der I nach Beendigung der Infusion in die Carotis zeigt, daß die Bldg. von II durch einen Abfall der Blutchloride u. die anschließende Dämpfung der Aktivität der Osmoreceptoren gehemmt wird, wobei der in der Niere u. eventuell im Blut sich vollziehende Abbau von II eine Rolle spielt. I ist demnach eine Art physiol. Diabetes insipidus. II ist ein Hormon im physiol. Sinn, indem seine Freisetzung dauernd durch die eben vorhandene Konz. des NaCl u. vielleicht auch anderer osmot. akt. Stoffe im arteriellen Blutplasma gesteuert wird. (Brit. med. J. 1948. II. 119—23. 17/7. Cambridge, Univ.) 130.4560

Ss. W. Anitschkow und A. A. Belouss, *Mechanismus der antidiuretischen Wirkung von Gangliengiften.* Untersucht wird der Einfl. von Gangliengiften (I) auf die Diurese einerseits n., andererseits ganz oder teilweise hypophysektomierter junger Hunde. Hierzu werden den Tieren nach Wasserbelastung (5% des Körpergewichts) auf dem Höhepunkt der Diurese (nach 30—60 Min.) *Acetylcholin* (0,1—0,3 mg/kg Körpergewicht), *Carbocholin* (0,043—0,11 mg/kg), *Nicotin* (0,67—0,17 mg/kg) oder *Anabasin* (0,14 bis 0,28 mg/kg) intravenös injiziert. Bei n. Tieren erfolgt auf I-Injektion unmittelbarer starker Abfall der Diurese bis zu fast völliger Hemmung, dem sich im Verlauf von 20

bis 30 Min. ein Wiederansteigen bis zur Norm anschließt. Bei einem vollständig hypophysektomierten Tier war I-Injektion ohne wesentlichen Einfl. auf die Diurese. Ein Tier, bei dem nur ein kleiner Teil der Hypophyse entfernt, jedoch deren Verb. mit den Thalamuszentren unterbrochen worden war, verhielt sich bei I-Injektionen nicht wesentlich anders als ein n. Tier. Tiere, bei denen ein großer Teil der Hypophyse entfernt worden war, reagierten auf I-Injektion mit einer Diuresehemmung, die erheblich kleiner war als die n. Tiere. — Die Verss. sprechen gegen einen zentralen Mechanismus der I-Wrkg. u. für eine direkte Einw. der I auf den Hypophysenhinterlappen mit dem Erfolg einer vermehrten Ausschüttung von antidiuret. Hormon. Auf die weitere Eig. der I, die Adrenalinsekretion durch unmittelbare Beeinflussung des Nebennierenmarks anzuregen, wird hingewiesen. Es besteht demnach nicht nur eine embryolog., sondern auch eine pharmakol. Verwandtschaft zwischen Nebennierenmark u. Hypophysenhinterlappen im Sinne der Auffassung FULTONS (Physiology of the nervous system, London 1943), wonach die beiden endokrinen Drüsen, zum Unterschied von allen anderen Organen, mit präganglionären vegetativen Fasern versehen sind u. daher Synapsen haben, ähnlich den ganglionären Synapsen. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 33, 787—90. Nov./Dez. 1947. Leningrad, II. Med. Inst., Lehrstuhl für Pharmakol.) 183.4560

A. A. Woitkewitsch, *Art- und Altersunterschiede bei der Reaktion der endokrinen Hauptorgane auf Thiouracil*. Bei 6 Tierarten (weiße Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Tauben, Hühner, Schildkröten) wurden systemat. untersucht: die Gewichtsverhältnisse von Hypophyse (I) u. Schilddrüse (II), die spezif. Hormonaktivität dieser Drüsen (ausgetestet an Kaulquappen nach Implantation von 0,5—1 mg schweren Drüsenstückchen) u. die Unterschiede im Verh. der Drüsen bei Verabfolgung von Thiouracil (III). — Die spezif. biolog. Aktivität der I (bezogen auf Gewichtseinheit) ist bei erwachsenen männlichen Tieren der verschied. Arten nicht gleich, sie nimmt ab mit abnehmendem relativen Drüsengewicht (bezogen auf 100 g Körpergewicht). Die relativen Drüsengewichte (mg/100 g) fallen in der oben angegebenen Reihenfolge der Tierarten von 3,68 auf 0,47, die spezif. Hormonaktivitäten von 59,9 auf 1,5. Dagegen variieren die relativen II-Gewichte ohne erkennliche Gesetzmäßigkeit nur zwischen 6,65 (Huhn) u. 13,85 (Schildkröte), die entsprechenden spezif. Hormonaktivitäten nur zwischen 54,9 (Meerschweinchen) u. 74,8 (Huhn). Bei n. Ratten nimmt das relative I-Gewicht stark (um ca. 57%), das relative II-Gewicht schwach (um ca. 26%) bei einem Übergang von der Gewichts- (bzw. Alters-)Klasse 20—50 g zur Klasse 260—320 g ab. Hypertrophie u. Hyperplasie von II bei III-Gaben traten am stärksten bei Ratten u. abnehmend bei Kaninchen u. Tauben auf, bei den übrigen Tieren fehlten sie. Bei Ratten u. Tauben tritt der Sekretionsapp. von I u. II in einer relativ späten Phase der Ontogenese in Funktion. Bei diesen Arten behält das II-Gewebe auch der erwachsenen Tiere die Fähigkeit zu Hyperplasie bei III-Gaben bei. Dagegen tritt bei Meerschweinchen u. Hühnern die Differenzierung des II-App. früh ein, u. das Organ beginnt seine Funktion schon in den späten Stadien der Embryogenese. In der langen Periode des postembryonalen Lebens sind die Schwankungen in der II-Funktion unbedeutend. Bei erwachsenen Tieren dieser Arten bewirkt III keine Hyperplasie der II. Die Verabfolgung von III erlaubt nicht nur das Studium seiner biolog. Wrkg., sondern auch die Aufklärung der Natur der dynam. Verknüpfung zwischen den Drüsen mit innerer Sekretion. Die artmäßigen Unterschiede im Ansprechen von Organismen auf III können nur unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Ontogenese der verglichenen Tierarten gedeutet werden. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 33, 791—803. Nov./Dez. 1947. Alma-ata, Kasach. Med. Molotow-Inst.) 183.4560

B. Minz und C. Plotka, *Die Mitwirkung des Adrenalins bei der Bildung des Acetylcholins in vivo. Untersuchungen am isolierten Kaninchendarm*. (Vgl. C. 1949. I. 77.) Die Tatsache, daß die Wrkg. des Cholins (I) auf den isolierten Kaninchendarm durch Zusatz von Adrenalin (II) verstärkt wird, führt zu der Vermutung, daß II oder sein Oxydationsprod. Adrenochrom (III) in die Bldg. des Mittlers der I-Wrkg. eingreift. Um zu prüfen, ob die den Kaninchendarm enthaltende Lsg. im Augenblick der Wrkg. der beiden Substanzen einen Körper enthält, der durch Sensibilisierung durch Eserin eine Kontraktion am Blutegelmuskel hervorruft, wurde die Lsg. auf ein Blutegelpräp. umgefüllt. Kontraktion trat ein. Da weder II noch I eine solche Sensibilisierung hervorrufen können, wurde auf Anwesenheit von Acetylcholin geschlossen. Es wird angenommen, daß II auf die Synth. von Acetylcholin einwirkt, indem seine Oxydform III zusammen mit der Carboxylase die Blg. von Essigsäure aus Hexosemonophosphat oder Adenosintriphosphat fördert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141, 108—110. Febr. 1947. Labor. de physiol. de la Sorbonne.) 276.4561

**William F. Bale**, *Untersuchungen über Bluteiweiß mit markierten Elementen*. Durch Unterss. konnte festgestellt werden, daß injiziertes Plasmaeiweiß bei Hunden ohne Umwandlung in Aminosäuren für spezielle Zwecke der Ernährung verwandt wird. SCHÖNHEIMER u. Mitarbeiter halten 2 Wochen für die mittlere Halbwertzeit der Plasmaeiweißmoleküle. Verabreicht man Hunden mit exstirpierter Leber *Methionin* mit markiertem S, so findet man, daß die gebildete Plasmaglobulinmenge unter  $\frac{1}{7}$  des n. Wertes liegt, Albumin dagegen um  $\frac{1}{20}$  seines n. Wertes vermehrt wird. Die Wichtigkeit der Leber als Bildungsstätte der Plasmaeiweißkörper wird dadurch erkannt. Mittels der Einführung markierter Elemente läßt sich die Tätigkeit der Leber im gesunden u. kranken Zustand gut erkennen. (Science [New York] 105. 632—33. 20/6. 1947. Rochester, N. Y., Univ.) 160.4572

**R. Abderhalden**, *Über einen körpereigenen Leukocytose bewirkenden Faktor*. Mit Hilfe von Adsorptions- u. Fällungsverf. wurden aus menschlichem u. tier. Harn Präpp. gewonnen, die beim Kaninchen in Mengen von 2—4 mg, beim Menschen in Mengen von 10  $\gamma$ /kg nach einer kurzen anfänglichen Leukopenie eine Leukocytose bis zu 30 000 bis 40 000 Leukocyten hervorriefen. Es kommt zu einer Linksverschiebung, es werden vereinzelt Myelocyten beobachtet. Das Knochenmark zeigt das Bild einer starken Anregung der Leukopoese. Die *Leukerethin* benannte Fraktion ist gegenüber Trypsin stabil, ebenso gegen Erwärmen. Daneben kommen im Harn Stoffe vor, die die Körpertemp. beeinflussen, u. ein dritter, der Leukopenie hervorruft. (Experientia [Schweiz] 4. 114—15. 15/3. 1948. Basel.) 130.4573

**Ö. P. Moltchanowa**, *Die Rolle des Eiweißes in der Ernährung*. Es wird gezeigt, daß Eiweißstoffe der pflanzlichen Nahrung (Gemüse) den höchsten Verwertungsgrad beim Aufbau des Organismus besitzen. Die Eiweißbilanz wird beeinflusst durch die Ggw. von Alkaliementen u. den Vitamingeh. der Nahrung. Hinweis auf die Wechselwrgk. zwischen Eiweiß u. Cu-Salzen. Es besteht eine bestimmte Beziehung zwischen dem Eiweißbedarf des Organismus u. vorliegenden Vitaminen, z. B. dem Vitamin-B-Komplex. Der Verwertungsgrad des Eiweißes beträgt 71—76%. (Пириева и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 11. 32—35. Nov. 1947.) 199.4586

**R. J. Westfall, O. Miller und I. S. Westfall**, *Eine Methode zur Trocknung von Eiweißhydrolysaten und anderem hygroskopischen Material bei Untersuchungen über Ernährung*. Durch Einengen der Hydrolysate u. Behandeln im Vakuum unter Zusatz von wenig Dextrin zur konz. Lsg. (unter Zusatz eines schaumverbindernden Mittels) erhält man sehr gute, leicht pulverisierbare Präpp., die sich für Ernährungsverss. eignen. Ebenso kann auch hygroskop. Organextrakt (z. B. Leberextrakt) getrocknet werden. (Science [New York] 105. 530. 16/5. 1947. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.) 160.4586

**M. William-Henri Schopfer**, *Der Kreislauf der Vitamine in der Natur*. Zusammenfassender Vortrag über Vork., chem. Zus., Wirkungsweise, sowie Bestimmungsmethoden der einzelnen Vitamine. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Alimentat. ration. 35. 167—78. 1947. Bern, Univ.) 160.4587

**A. Giroud und J. Boisselot**, *Embryonale Mißbildungen durch Vitamin B<sub>2</sub>-Mangel*. Vff. beschreiben die durch Vitamin B<sub>2</sub>-Mangel auftretenden Erscheinungen u. halten eine Dosis von 120  $\gamma$  pro Tag für ausreichend, aufkommenden Schäden erfolgreich zu begegnen. Eine Erblichkeit ist nicht beobachtet worden. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111.) 613—15. Nov. 1947.) 160.4587

**H. M. Bruce, S. K. Kon, W. A. Broom und G. L. M. Harmer**, *Die Beziehungen zwischen dem Standard-Vitamin D<sub>3</sub>-Gehalt der British Standards Institution und dem anderer Quellen mit spezieller Berücksichtigung des Standard-Vitamin D<sub>3</sub>-Gehalts des U. S. P. Reference Cod Liver Oil No. 2*. Vff. vergleichen verschied. Vitamine D<sub>3</sub>-Präpp. u. zeigen, daß sie zwar bei Ratten die gleiche Aktivität haben, daß die Wirksamkeit aber unterschiedlich ist, wenn verschied. kristalline D<sub>3</sub> an Ratten u. Küken getestet werden. Vff. bestimmen die quantitativen Verhältnisse zwischen dem Standard der B. S. I. u. dem U. S. P. Reference Cod Liver Oil No. 2. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 123—29. April/Juni 1947. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying, Agric. Res. Council u. Nottingham, Boots Pure Drug Co., Ltd.) 425.4587

**M. G. Lesbouyries**, *Avitaminose E bei Haussäugetieren*. Besprechung der auftretenden Mangelerscheinungen u. Hinweis auf deren Abhilfe durch Erhöhung der Grünfuttermengen. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111.) 623—26. Nov. 1947.) 160.4587

**Raoul Lecoq**, *Zusammenhang zwischen perniziöser Anämie und Folsäuremangel*. Zur Testung antianäm. Therapeutica erzeugt man eine künstliche Anämie beim Tier, vorzugsweise die ADDISON-BIERMERSche Krankheit. Vff. erzeugte durch Zusatz von



*Histidin* u. *Sulfaquanidin* zur Diät (gereinigtes pulverisiertes Muskelfleisch, Saccharose, Olivenöl, Dorschlebertran, Salzgemisch nach OSBORNE-MENDEL) u. tägliche Gaben von je 20  $\gamma$  *Aneurin* u. *Riboflavin*, je 100  $\gamma$  *Nicotinamid* u. *Pantothensäure* + 150  $\gamma$  *Adenin* einen Folsäuremangel, in dessen Gefolge der perniciosen Anämie sehr ähnliches hämatolog. Syndrom auftrat, das an Sprue erinnerte. — ADDISON-BIERMER konnte auf diesem Wege nicht erzeugt werden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 1640—42. 19/5. 1948.) 401.4587

Janine Bourgeat und Alexandre Aschenasy, *Vergleichende Wirkung des Caseins und seiner wesentlichen Aminosäuren auf den physiologischen Stoffwechsel der weißen Ratte unter Eiweißmangel: Hämatopoese*. Die Wrkgg. von Casein, das reich an *Streptogenin* (Wachstumsfaktor) ist, u. einem Aminosäuregemisch, angewandt als Hydrolysat, werden durch Blutunterss. (Best. von Hämoglobin u. Hämatin, Globulinwert u. Anzahl der Reticulocyten) verglichen. Die Beobachtungen lassen erkennen, daß *Streptogenin* im Casein bei der Erythropoese eine wichtige Rolle spielt. Endgültige Schlüsse können erst nach Isolierung des Proteins nach der Blutregeneration gezogen werden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 962—64. 15/3. 1948.) 160.4596

John M. Buchanan, Warwick Sakami, Samuel Gurin und D. Wright Wilson, *Zwischenstufen der biologischen Oxydation isotopischen Acetoacetats*. Als Beitrag zu dem Problem, ob *Essigsäure* (I) eine Zwischenstufe der biolog. Oxydation von *Acetessigsäure* (II) ist, wurden Verss. zum Vgl. der Oxydation von I u. II in zellfreien Extrakten aus Kanincheniere angestellt. — Der Extrakt verbrauchte Na-Citrat ziemlich schnell. Ebenso wurde II oxydiert, dessen verbrauchte Menge durch zugefügtes  $\alpha$ -Ketoglutarat nahezu verdoppelt wurde, obwohl ein katalyt. Vorgang nicht vorliegt, was durch Zugeben kleiner Beträge festzustellen war. Dabei werden etwa 18% in  $\beta$ -Oxybuttersäure u. 9% in I verwandelt. Es werden also  $\frac{3}{4}$  nicht durch einfache Red. oder hydrolyt. Spaltung über den Tricarbonsäurecyclus abgebaut. Der Verbrauch von I selbst erwies sich als viel geringer, was beides gegen die Annahme von I als Zwischenstufe spricht. — Weiterhin wurde II, die in Carboxyl- u. Carbonylstellung mit  $^{13}\text{C}$  angereichert war, zusammen mit nichtisotop. I u.  $\alpha$ -Ketoglutarat der Einw. des Extraktes unterworfen. Die anschließend isolierte I enthielt einen Überschuß von 0,11 Atom-%  $^{13}\text{C}$ , die durch Oxydation des 2,4-Dinitrophenylhydrazons der  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure erhaltene Bernsteinsäure jedoch 0,27 Atom-%, also das  $2\frac{1}{2}$ -fache. — Aus beiden Versuchsreihen folgt, daß I nicht als direktes Zwischenprod. bei der biolog. Ausnutzung von II über den Tricarbonsäurecyclus auftritt. (J. biol. Chemistry 169. 403—10. Juli 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania. School of Med.) 392.4596

Henry Borsook und Jacob W. Dubnoff, *Methioninbildung durch Transmethylierung in vitro*. Um weiteren Einblick in die Frage der Transmethylierung zu erhalten, wird die Bldg. von *Methionin* (I) in Schnitten aus Rattenleber untersucht. Frühere Arbeiten der Vff. ergaben eine Methylierung von *Guanidinoessigsäure* (II) zu *Kreatin* in Ggw. von *Cholin* u. *Homocystein* (III) oder *Homocystin* (IV), die nicht eine einfache Methylübertragung sein kann, da sie mit der Respiration aufhört (J. biol. Chemistry 160. [1945.] 635). — 0,4 mm starke Schnitte aus der Leber weißer Ratten wurden nach Vorbehandlung mit RINGER-Lsg. entweder so verwendet, homogenisiert oder nach Trocknen im Hochvakuum mit Hilfe fester  $\text{CO}_2$  gepulvert. Die Verss. wurden bei 38° unter Schütteln u. schwachem Gasstrom (95%  $\text{O}_2$  + 5%  $\text{CO}_2$ ; 91%  $\text{N}_2$  + 4%  $\text{O}_2$  + 5%  $\text{CO}_2$  u. 95%  $\text{N}_2$  + 5%  $\text{CO}_2$ ) durchgeführt. Die Best. von I nach MC CARTHY u. SULLIVAN (C. 1943. I. 1804) wurde geringfügig abgeändert, um sie auf Kosten nicht benötigter Spezifität empfindlicher zu gestalten. — I bildete sich aus den Acceptoren III, IV u. *Homocysteinthiolacton*, dabei wirkt III am schnellsten, IV am langsamsten, als Donator *Betain* schneller als *Cholin*. — Die Transmethylierung ist nicht vom Sauerstoff abhängig, jedoch ergaben sich höhere Beträge an I bei niedrigerem  $\text{O}_2$ -Geh. u. unter anaeroben Bedingungen; der Einfl. höherer  $\text{O}_2$ -Tension war geringer bei *Cholin* als bei *Betain* als Donator. Dieses u. die größere Wirksamkeit von III u. des *Betains* werden erklärt mit der größeren Stabilität von III unter  $\text{N}_2$  als unter  $\text{O}_2$  u. der größeren Methylaktivität, die bei der Oxydation von *Cholin* zu *Betain* auftritt, woraus sich teilweise entgegengerichtete Effekte ergeben. — In Übereinstimmung mit der Unabhängigkeit vom  $\text{O}_2$  wird die Transmethylierung von Oxydationsinhibitoren (*Cyanid*, *Azid*, *Arsenit* u. *Arsenat*) nicht beeinflusst. — Als mögliche Donatoren wurden außerdem *Monomethyl-* u. *Dimethyläthanolamin*, *Diäthylmethyl-* u. *Monoäthyl-dimethylorxyäthylammoniumchlorid*, *Arsenocholin* u. *Cholinphosphorsäure* untersucht, sie ergaben *in vitro* keinen zusätzlichen Effekt zur Eigenwrkg. restlicher Donatoren des Gewebes. — Die Vermutung, daß *Betain* der direkte Donator sein könnte u. abgegebene Methylgruppen vom *Cholin* ersetzt erhält, fand sich nicht bestätigt. — Homogenisierte oder lyophilisierte Präpp.

behielten ihre Wirksamkeit, letztere unter Verringerung, die sich nach Dialyse noch verstärkte. — Zwei getrennte Mechanismen scheinen Betain u. Cholin zu verwerthen, u. das letztere Prinzip scheint durch Dialyse größere Verluste zu erleiden. — Im Hinblick auf die früheren Unterss. scheint es mindestens zwei Arten von Transmethylierung zu geben. Eine vom O<sub>2</sub> abhängige, durch Oxydationsinhibitoren u. Homogenisierung aufhebbare, in der Methionin als Donator wirken kann, aber nicht Cholin u. Betain, außer wenn III oder IV zugegen sind (Methylierung von II durch I zu *Kreatin* u. von *Nicotinamid* zu *N<sup>1</sup>-Methylnicotinamid*); u. eine zweite, wie sie durch vorliegende Unters. charakterisiert wird. (J. biol. Chemistry 169. 247—58. Juli 1947. Pasadena, California Inst. of Technol., Kerckhoff Laborr. of the Biolog. Sci.)

392.4597

Emanuel Goldberger, Unipolar lead electrocardiography. Philadelphia: Lea & Febiger. 1947. (182 S. m. Abb.) § 4.—

Arthur Jones, Therapie mit Sexualhormonen. Hamburg: Nölke. 1948. (43 S. m. Abb.) 8°. = Schriften für ärztliche Fortbildung. 6. DM 3,60.

Hermann Paal, Nebenniere, B-Vitaminskomplex und Zuckerstoffwechsel. Freiburg i. Br.: Alber. 1948. (78 S.) 8°. DM 6,20.

### E<sub>9</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

H. Cullumbine und F. F. McDonald, *Die pharmakologischen Eigenschaften von jodiertem und bromiertem Cholin*. Vff. beschreiben die pharmakol. Eigg. von jodiertem Cholin (I) u. bromiertem Cholin (II) u. prüfen deren Toxizität an Ratte u. Maus. I u. II wurden oral, subcutan, intramuskulär u. intraperitoneal angewendet. Am Frosch zeigt 0,1 mg II den gleichen Effekt wie 0,19 mg I, 2,5 mg Cholinchlorid oder 2 γ Acetylcholin. Alle lösen Kontraktionen am Muskel aus, wobei II allg. 3—5mal so akt. ist wie I. Sie zeigen ähnliche Eigg. wie andere Choleridrivv., jedoch ist bei der Wrkg. auf den Blutdruck die Dosierungsspanne zwischen der Erzeugung eines muscarinähnlichen bzw. nicotinähnlichen Effektes eng. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 81—83. April/Juni 1947. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacol.) 425.4608

L. A. Elson, A. Spinks und Mary M. Tottley, *Einige pharmakologische Eigenschaften des p-Chloranilins*. Die akute orale tödliche Dosis bei der Maus beträgt ungefähr 10 mg/20 g. Darreichung von 2mal täglich 2 mg über 5 Tage per os wirkt bei 50% der Tiere tödlich. Ataxie u. Cyanosis sind die wichtigsten tox. Symptome. Gaben von 4 mg täglich während 6 Monaten verursachten bei der Ratte bei einer Beobachtungsdauer von 28 Monaten bis zum Tode des letzten Versuchstieres keine typ. patholog. Veränderungen. Im Blut werden Konz. von 10 mg/100 ccm erreicht. Die Verteilung in den Organen ist ziemlich gleichmäßig. Im Fettgewebe wurde eine gewisse Speicherung beobachtet. Die Neigung zur Methämoglobinämie fällt von der Ratte — Maus — zum Kaninchen (Ratte 80%ig. Umwandlung von Hb zu Methb.). Die Methämoglobinämie ist die deutlichste pharmakodynam. Wrkg. des p-Chloranilins (I). Da nach Darreichung von *Paludrin*, dem Antimalariamittel, aus dem I durch Säurehydrolyse entsteht, weder beim Menschen noch beim Tier Cyanosis beobachtet wurde, kann hierbei freies I nicht in tox. Mengen gebildet werden. Aus Kaninchenharn konnten nach oralen Gaben von I nur Spuren davon isoliert werden. Nach Säurehydrolyse wurde aus dem Kaninchenharn der Versuchstiere 5-Chlor-2-aminophenol in geringer Menge erhalten. (Biochem. J. 42. Proc. XLIII. 1948.) 362.4608

Breavoine, *Therapeutische Anwendung der Äthylmercurithiosalicylsäure*. Bei Einw. von Äthylmercurichlorid auf Thiosalicylsäure erhält man eine nicht hygroskop. feinkristalline Verb., die Äthylmercurithiosalicylsäure, die nur bei starkem Sonnenlicht unbeständig ist. In Lsg. von 1:1000 wirkt die Verb. stark baktericid u. kommt in isoton. Lsg. zur Anwendung. Es treten keine Störungen, sowie keine Gewöhnung auf. Bes. geeignet ist die *Monoäthanolamin*verb. in Lsg. oder als Salbe, erstere in einer Konz. von 1:1000 bis 1:10 000 u. letztere in einer Konz. von 1:2000. Die Beobachtungen sollen klin. ausgewertet werden. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 716—18. 22/3. 1948.) 160.4608

Louis Lapicque, *Curare in der Medizin*. Im Vordergrund des von BERNARD (1859) in die Medizin eingeführten *Curare* steht die lähmende Wrkg. auf die willkürliche Muskulatur. Während die Lungenatmung zum Stillstand kommt, schlägt das Herz n. weiter. Der Kreislauf ist nicht geschädigt, die Nieren sind intakt u. sorgen für Ausscheidung des Giftes. Es genügen Gaben von 0,01—0,005 mg, um die Lähmungswrkg. zu erzeugen. Höhere Dosen sind tödlich. Vf. hält eine Standardisierung für notwendig. Es werden die bisherige Entw. u. Anwendung in Frankreich, bes. während des Krieges, beschrieben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 856—59. 15/3. 1948.) 160.4610

F. M. Berger, *Der Einfluß von analeptischen und anderen Substanzen auf die lähmende Wirkung von Myanesin*. Vf. berichtet über den Einfl. von Adrenalin, Pikrotoxin, Atropin, Ephedrin, Leptazol, Prostigmin, Strychnin u. a. auf die Dauer der Myanesinlähmung u. kommt zu dem Schluß, daß keine der untersuchten Substanzen die Länge der Lähmung beeinflußt. *Myanesin* (I) ist das  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -(2-methylphenoxy)-propan. Die tödliche Dosis von Strychnin u. Leptazol soll durch I beeinflußt werden. Ferner wurde beobachtet, daß die Lähmungsdauer bei Kaninchen dann kürzer wird, wenn Strychnin unmittelbar nach I intravenös gegeben wird. Vf. zeigt experimentell, daß der Mechanismus der I-Lähmung anders ist als bei Narkotica, Anästhetica oder curareähnlichen Stoffen. I wurde in 2%ig. wss. Lsg. bei Mäusen intraperitoneal in Dosen von 350 mg/kg gegeben, bei Kaninchen intravenös mit 200 mg/kg. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 94—99. April/Juni. 1947. British Drug Houses, Res. Dep.) 425.4615

Peter Weger, *Über rein dargestellte hochwirksame Fieberstoffe*. Es wurden aus verschied. gramnegativen Bakterien außerordentlich akt. Fieberstoffe isoliert. Es sind hochmol. Stoffe, die sehr gut wasserlös., mit Trichloressigsäure nicht fällbar sind u. in 1%ig. Lsg. kaum eine Ninhydrin-Rk. geben. Durch Erhitzen auf 60—70° sowie durch Stehen in 0,5%ig. Phenol erfolgt Inaktivierung. Nach den Elementaranalysen sind die Prodd. stickstoffarm (1,84—2,22%). 0,01  $\gamma$  ist beim Kaninchen intravenös bereits wirksam. Bei entsprechend höherer Dosis sind die Stoffe auch intramuskulär wirksam. Von Mäusen wurden 100  $\gamma$  Typhus- u. Colistoff intravenös noch vertragen, 150  $\gamma$  waren bereits tödlich. Bei 450—500 kg schweren Pferden war 1  $\gamma$  intravenös bereits wirksam, 6  $\gamma$  ergaben regelmäßig hohes Fieber. Im Selbstvers. erzeugten 3  $\gamma$  Typhusfieberstoff Temp. über 40°. Beim Menschen kommt es zu einer Art Gewöhnung, so daß bei 2—4 wöchentlichen wiederholten Injektionen zum Erreichen derselben Wrkg. die Dosis 2—3fach gestaffelt werden muß. Auf kg umgerechnet ergibt sich für Tier u. Mensch, daß 2—4 Nanogramm/kg (1 Nanogramm = 0,001  $\gamma$ ) bereits wirksam sind. (Naturwiss. 34. 59—60. 1947 [ausg. Dez.] Marburg a. d. Lahn, Inst. für exp. Therapie Emil v. Behring.) 130.4616

Raoul Dana, *Eine Bestätigung über die Wirksamkeit der Sulfonamidtherapie in Verbindung mit Bluttransfusionen bei Abdominaltyphus. Indicationen von Penicillin. Versuch einer Erklärung*. Während bei der Behandlung von Abdominaltyphus eine gute Wrkg. der Sulfonamide beobachtet wurde (bei 92 Fällen waren nur 2 letal), ist die Verwendung bei Nierentyphus mit ausgeprägter Hämaturie u. hoher Azotämie kontraindiziert. Bei Auftreten einer Agranulocytose erscheint eine Bluttransfusion erforderlich. Bei Komagefahr wird *Penicillin* (pro Tag 300 000—500 000 Einheiten) unterstützend gegeben. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111.) 619—21. Nov. 1947. Tunis.) 160.4619

H. Bremer und C. H. Löwen, *Die intraperitoneale Sulfonamidbehandlung der perforativen Appendicitis*. Der Verlauf von 23 Fällen perforierter Appendicitis unter intraperitonealer *Marbada*behandlung (Sulfathioharnstoffsalz des 4-Aminomethylbenzolsulfonamids, 5 g in physiol. Kochsalzlg.), von denen nur einer ad exitum kam, sowie die aus der Gesamtliteratur errechnete Tatsache, daß nach Einführung der intraperitonealen Sulfonamidbehandlung höchstens 4% der Fälle ad exitum kamen, sprechen für eine dadurch erzielte Verbesserung der Behandlungsergebnisse. (Zbl. Chirurg. 72. 1296—1300. 1947. Köln-Müllheim, Dreikönigshospital.) 130.4619

Ch. Mattéi, *Recidive und Schäden bei Miliartuberkulose nach Unterbrechung der Behandlung mit Streptomycin*. Eine Unterbrechung der Streptomycinbehandlung bei Miliartuberkulose führt oftmals zu letalen Recidiven. Eine fortlaufende gleichmäßige Anwendung ist erforderlich. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111.) 640—42. Nov. 1947.) 160.4619

Jean Guillon, *Vermicide Eigenschaften von chlorierten Terpenoiden*. Von den chlorierten Deriv. der Terpene sind *Bornylchlorid* (I) u. *Methylisopropyl-1,8-dichlorcyclohexan* (II) gegen Malophagen der Haustiere toxisch. Bei Vgl. der Toxizität gegen *Ascaris* ergab sich, daß DDT weniger wirksam, dagegen Hexachlorcyclohexan zweifach stärker als II u. sechsfach stärker als I ist. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 972. 15/3. 1948.) 160.4620

A. M. Petrow und L. W. Panyschewa, *Phenothiazin bei Harnblasencapillariose der Silberfische*. Bei der Verfütterung von Phenothiazin (*Thiodiphenylamin*) (I) werden ca. 32% im Kot ausgeschieden, während ein großer Teil im Organismus zu *Thianol* (II) u. *Leukothianol* oxydiert wird u. in dieser Form in die Harnwege übergeht. II färbt den Harn rot u. hat baktericide Eigenschaften. — Darauf fußend untersuchten Vf. die Wrkg. von I bei Capillariose, einer bei Silberfischen weit verbreiteten, durch die Nematode *Capillaria plica* hervorgerufenen chron. Harnblasenentzündung. — 25 Ver-

suchstiere erhielten nach 16—18std. Hungern je 3 g I mit einer geringen Fleischmenge (25 Kontrolltiere). Nach 28 Tagen wurden alle 50 Fische getötet u. ihre Harnblasen helmintholog. untersucht. Bei den Kontrolltieren wurde in 20 von 25 Fällen Capillariose festgestellt, wobei insgesamt 119 Capillarien (pro Tier also 4,8) gefunden wurden. Von den 25 Versuchstieren waren 6 capillariös, dabei wurden nur 19, pro Tier 0,8 Capillarien gefunden. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 4. 12. April 1948. Allunions-Skrjabin-Inst. für Helminthol.) 336.4620

**D. I. Panassjuk**, *Die Anwendung von Rivanol bei Magen- und Darmerkrankungen der Pferde*. Vf. schlägt Rivanol (Acricid) als hochwirksames Mittel für die Therapie von Magen- u. Darmerkrankungen der Pferde vor, da der Anwendungsbereich sehr groß, die Toxizität jedoch gering ist. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 4. 30—31. April 1948.) 336.4628

**Erich Boden und Platon Petrides**, *Klinische Erfahrungen mit Thymin und Folin-säure bei perniciosöser Anämie*. Bericht über Erfahrungen der Behandlung mit Thymin (I) (2,4-Dioxy-5-methylpyrimidin) u. Folin-säure (II) bei einwandfreien kryptogenet. perniciosösen Anämien, die noch nie oder seit 6 Monaten mit Leber behandelt wurden. 4, 6 u. 10 g I durch 30 Tage führten mit einem Reticulocytenanstieg zwischen dem 4. u. 5. Behandlungstag zu Besserung des Allgemeinbefindens, zwischen dem 7. u. 11. zu Reticulocytenkrisen, zwischen 81 u. 273<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, u. hierauf zu einem langsamen steten Ansteigen der Hämoglobin- u. Erythrocytenwerte. Gleichzeitig kam es zu Leukocytenkrisen. In allen Fällen war das Sternalmark in der 3.—4. Woche völlig umgewandelt. In 2 Fällen stellte sich nach anfänglichem Schwinden die Glossitis wieder ein, was mit einem akuten B-Mangel-Zustand erklärt wird. Man könnte sich vorstellen, daß I zum Aufbau eines antianäm. wirksamen Stoffes des B-Komplexes benötigt wird, wodurch ein relativer B-Mangel entsteht. I muß auf einem andern Weg als der Leborstoff wirken. Xanthopterin, der Pterinanteil der II, für die Blutbdg. gewisser Tierarten als wesentlich erkannt, erwies sich bei einigen Perniciosakranken in Tagesdosen von 50 mg als unwirksam. Die Behandlung mit II (10—30 mg täglich) erwies sich in 3 Fällen als bes. hämatopoet. wirksam, es wurden außerordentlich hohe Reticulocytenwerte gefunden (über 600<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), was als eine über die Leberwrkg. hinausgehende Reizwrkg. auf die unreifen Knochenmarkselemente angesehen wird. Funikuläre Störungen blieben unbeeinflußt. (Klin. Wschr. 26. 86—87. 1/2. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., Med. Klinik.) 130.4628

**Daniel Mahoudeau**, *Grundlagen und erste Ergebnisse bei der Behandlung der essentiellen Epilepsie durch Kombination von Magnesiumsulfat, Barbitursäure und Diphenylhydantoin*. Vf. gibt die Ergebnisse einer 6jährigen Erfahrung bei Epilepsie mit MgSO<sub>4</sub> (I), Barbitursäure (II) u. Diphenylhydantoin (III) wieder. Die verabreichten Mengen, deren Höhe entscheidend für die Behandlung ist, liegen bei II zwischen 18 u. 20 cg, bei III zwischen 30 u. 40 cg u. bei I bei ca. 5—7 g. Zu starke Dosen führen zu einer Verschlummerung der Fälle. I wirkt sich bes. bei der generellen Epilepsie günstig aus. (Somaine Hôpitaux Paris 24. 711—13. 22/3. 1948.) 160.4628

**Je. M. Gubarew und N. A. Torssujew**, *Versuch einer Behandlung der Lepra mit einem neuen Präparat*. Erfolgreiche Therapievers. mit einem Präp. (I) aus der unverseifbaren Lipoidfraktion pathogener Mikroorganismen (ГУБАРЕВ, БИОХИМИЯ [Biochimia] 11. [1946.] 517) in Form einer gelblichen, wachsartigen Masse. Verwendet wurde meist die opaleszierende, 1—2%ig. Lsg. des K-Salzes. I zeigt an isolierten Organen in der Verdünnung 1: 10 000 stark gefäßerzeugende Wirkungen. Die Toxizität ist gering: tägliche Injektionen von 0,03—0,05 g des reinen I (0,5—2%ig. wss. Lsgg.) wurden auch bei längerer Anwendung von den Patienten ohne Schädigung vertragen. Die antibakterielle Wrkg. von I wurde an Tuberkelbacillen in SAUTOVSKOJER Nährlsg. geprüft: bei 1: 100 000 wurde das Wachstum gehemmt, bei 1: 10 000 vollständig unterbunden. Kurzdauernder Kontakt der Bakterien mit 0,5%ig. Lsgg. von I verhinderte nicht deren späteres Wachstum in Nährlsgg. sowie die Infektion von Meerschweinchen; längerdauernder Kontakt (6—36 Stdn.) unter den gleichen Bedingungen verhindert zwar späteres Wachstum der Keime in Nährmedien, nicht jedoch die Infektion der Versuchstiere, wengleich der Infektionsverlauf milder u. die Lebensdauer der Tiere größer ist. Dio therapeut. Wrkg. von I bei Lepra unterscheidet sich von derjenigen der Chaulmoograsäurederiv. durch das raschere Einsetzen (10—20 Tage gegenüber einigen Monaten). Wahrscheinlich beruht die Wrkg. auf einem allmählichen Ersatz der körpereigenen Lipoido des Leprabacillus durch die ihm fremden von I. Zumeist wird I intramuskulär injiziert, intravenöse Injektion der gleichen Lsgg. waren weniger

wirksam. Hingegen bewährten sich 5%ig. Lsgg. des Äthyläthers von I in Erdnußöl; derartige Lsgg. wurden auch direkt in die befallenen Teile injiziert. Auch eine Salbe aus 25% I u. 75% Erdnußöl zeigte bei Einreibung in die Leprone u. Tamponierung der Nase guten Erfolg. (*Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии* [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1947. Nr. 8. 72—77. Aug. Rostow a. Don, Med. Inst. u. Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) 183.4628

V. Orator, *Anwendung von Aktivkohlewatte und Aktivkohlemull zur Unfallwundbehandlung.* Bei Unfallwunden hat sich die *Tierkohlegranulatbehandlung* bewährt, u. nur die eintretende Verschmutzung der Wundumgebung ist vom Nachteil, was durch Anwendung von Aktivkohlewatte, -gaze u. -viscoseschwamm vermieden werden kann. (*Zbl. Chirurg.* 72. 1250—53. 1947. Müzzuschlag, Steiermark, Landeskrankenhaus.) 130.4628

Maurice Dérot, Léon Dérobert, Maurice Girard, Thérèse Dupeyron und M. J. Ménager, *Vergiftung durch Natriumchlorat.* Bei jungen Menschen wirkt eine Menge von 30 g NaClO<sub>3</sub>, mitunter auch weniger, tox., bei Kindern genügen schon Mengen von 1,77 g. Die wirksamen Mengen hängen ab von dem Zustand der Nieren, sowie von der Menge des Methämoglobins im zirkulierenden Blut. Die tox. Dosis unterliegt somit großen Schwankungen. Es werden 3 Arten von Vergiftungserscheinungen beschrieben: 1. Eine akute sofortige letale Wrkg.; 2. eine akute Wrkg. nach einigen Tagen unter Ausbildung von patholog. Leber-Nieren-Schäden, u. 3. eine heilbare, mit geringer Giftwrkg. vom Typus einer akuten Nephritis. (*Semaine Hôpitaux Paris* 24. 719—30. 26/3. 1948.) 160.4650

L. G. Menin, *Über einen schweren Vergiftungsfall mit Arsen durch das Leitungswasser.* Vf. beschreibt Vergiftungserscheinungen an 15 Opfern, hervorgerufen durch As-haltige Schädlingbekämpfungsmittel, die in der Nähe der Wasseranlage lagerten. (*Гигиена и Санитария* [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 42—44. Okt. 1947. Woronesh, Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Hyg.) 199.4650

W. F. Meinikowa, *Antidotumtherapie bei Arsenvergiftungen.* Nach Behandlung des Mechanismus der As-Vergiftungen beschreibt Vf. die Wrkg. von Mono- u. Dithiolen als Antidota. Als vortreffliches Mittel hat sich BAL (I) (British antilewisite, Dimercaptopropanol, Dithioglycerin) bewährt. Durch subcutane u. intramuskuläre Injektionen (5—10%ig. Lsg.) wurden überraschende Heilwrkgg. bei Vergiftungen mit Lewisit u. a. As-Verbb. erzielt. Für den vollständigen Antidotumeffekt sind auf 1 Mol As 8,5 Mol I erforderlich. I hat sich auch als Antidotum bei akuten Vergiftungen mit Sb-, Bi-, Cr-, Ni- u. Hg-Salzen bewährt. Auch bei Cd-Vergiftungen wurde eine positive Heilwrkg. von I beobachtet. (*Фармакология и Токсикология* [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 6. 52—57. Nov./Dez. 1947. Kiew, Med. Inst., Lehrstuhl für Pharmakol.) 364.4650

Heinz Hirschmann, *Ein Fall von Thalliumvergiftung.* Bericht über Suicidvers. durch Einnahme einer halben Schachtel *Thallioz* durch 22jährigen Mann. Anfänglich beherrschten die Symptome einer akuten Polyneuritis das Krankheitsbild, verbunden mit hochgradiger Tachycardie, die anscheinend differentialdiagnost. gegenüber der *Trikresylphosphatvergiftung* zu bewerten ist (vgl. C. 1949. I. 91). Die Diagnoso wurde erst durch den am 18. Krankheitstag auftretenden Haarausfall klar. Die schlaffe Lähmung der Beine bestand noch nach 9 Monaten. Der Haarausfall dauerte 3 Wochen, Blasen- u. Mastdarminkontinenz 4 Monate, die Tachycardie währte 5 Monate. Behandlung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Betabion*, Massage u. Faradisation. (*Aerztl. Wschr.* 1/2. 982—83. 15/10. 1947. Berlin-Charlottenburg, Krankenhaus Westend.) 120.4650

Ss. K. Tschinnol, *Ein Fall von Vergiftung durch Anabasinulfat.* Die vom Vf. beobachteten Vergiftungserscheinungen durch *Anabasinulfat* zeigten sich zu Beginn in einem Juckreiz, nach 30—35 Min. entstanden heftige Kopfschmerzen u. Schwindelanfälle, die beim Aufenthalt in dunklen Räumen nachließen, nach 1—1½ Stdn. Brechreiz. Nach 14—16 Stdn. besserte sich der Zustand, u. nach 24 Stdn. konnte der Erkrankte wieder seiner Arbeit nachgehen. Lediglich im grellen Sonnenlicht stellten sich noch leichte Schwindelanfälle ein. (*Гигиена и Санитария* [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 3. 50—51. 1947. Samarkand, Usbek. Inst. für Malariaforsch. u. med. Parasitol.) 199.4650

N. D. Rosenbaum, R. Ss. Blech, Ss. N. Kremnewa, Ss. L. Ginsburg und I. W. Poshariski, *Die Anwendung von Chlorbenzol als Lösungsmittel als Gesichtspunkt der Arbeitshygiene.* Auf Grund umfangreicher Verss. an Mäusen u. Kaninchen wurde festgestellt, daß die absol. tödliche Dosis für *Chlorbenzol* (I) 20 mg/l, für *Bzl.* 30 mg/l beträgt.

I kann in der Industrie nur dann als Lösungsm. verwendet werden, wenn die Konz. der I-Dämpfe in den Arbeitsräumen 0,05 mg/l nicht übersteigt. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 1. 21—24. 1947. Inst. für Arbeitshyg. u. Berufskrankheiten der Akad. für med. Wiss. der UdSSR.) 199.4671

André Balmer, Neucere Erfahrungen mit der Penicillinbehandlung des Trippers. Zürich: Leemann. 1947. (23 S.) 8°. Med. F., Diss.

Urban Kaps und Wolfgang Loch, Pharmakologie. Anorgan. Teil u. organ. Teil sowie Arznei-Verordnungen. Repetitorium. Hannover: Wilkens. 1948. (208 S.) 8°. DM 13,50.

G. Mansfeld, Narcose et sommeil. Lausanne: F. Roth & Cie. 1947. (35 S.)

Heinrich Stepany und Nikolaus Schmitt, Synergismen und Antagonismen bei der Kombination von Kohlen-säure und Weckmitteln. (38 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. vom 7/2. 1947.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans Kreitmair, *Aconitum Napellus* — der Eisenhut. Literaturüberblick über Botanik, Geschichte, Medizinisches, Chemie bzw. Pharmakologie der Inhaltsstoffe u. Toxikologie der Pflanze. (Pharmazie 2. 283—85. Juni 1947. Buchenau über Hersfeld.) 149.4782

Rudolf Grewe, *Synthetische Arzneimittel mit Morphinwirkung*. Übersicht der Wege, die zur Auffindung eines Analgeticums beschritten werden, das in seiner schmerzlindernden Wrkg. dem *Morphin* (I) gleicht, ohne Sucht zu erzeugen: 1. Chem. Umwandlung des I in Verb. I-ähnlicher Struktur (*Eukodal*, *Desomorphin*, *Metopon*), 2. Synth. u. empir. Abwandlung einfacher Modells-substanzen (*Dolanin* [*Pethidin*],  $\beta$ -*Pethidin*), 3. Totalsynth. von Verb. I-ähnlicher Struktur, z. B. *N-Methylmorphinan* (GREWE, C. 1948. I. 230, dort „Morphan“ genannt). (Angew. Chem., Ausg. A 59. 194—99. Juli/Aug. 1947. Göttingen.) 169.4802

F. Reimers, K. R. Gottlieb und V. Aa. Christensen, *Über die Chromatographie von Alkaloïdsalzen und die Eignung von Aluminiumoxyd zur quantitativen chromatographischen Analyse*. Vff. identifizieren einige Alkaloïde (z. B. Cinchonin, Cocain, Scopolamin, Cocain, Pilocarpin, Emetin) chromatograph., indem sie deren Salze in alkohol. Medium an  $Al_2O_3$  adsorbieren, wobei nur die Anionen adsorbiert werden. Sie bestimmen im Durchlauf die Menge 0,1nHCl, die zur Neutralisation der Alkaloïdbasen benötigt wird. Aus dieser Menge schließen sie auf das Alkaloïd. Um korrekte Werte zu erhalten, darf das  $Al_2O_3$  weder zu schwach adsorbieren noch zu alkal. sein, da es sonst leicht Alkali abgeben kann. Die Meth. eignet sich nicht zur Best. von Narkotin-HCl u. Papaverin-HCl. Ebenso geben Amphetamin-HCl, Apomorphin-HCl u. Morphin-HCl zu tiefe Werte. Als Halbmikrometh. wurden bei Procain-HCl u. Lobelin-HCl befriedigende Werte gefunden, wobei man  $Al_2O_3$  nach BROCKMANN verwendete. Vff. geben apparative Hinweise u. Testmethoden für Alkalität u. Adsorptionsfähigkeit des  $Al_2O_3$ . (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 99—109. April/Juni 1947. Kopenhagen, Danish Pharmacopoeia Commission Labor.) 425.4880

H. F. W. Kirkpatrick, *Polarographische Studien an Alkaloïden*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1948. I. 738.) Vf. diskutiert 5 von ihm ausgeführte experimentelle Arbeiten. Viele der bekannten Alkaloïde geben an der tropfenden Hg-Elektrode katalyt. (I) bzw. Reduktionskurven (II), manchmal auch beide Formen. Die I sind charakterisiert durch Höhe, Form u. Typ der Maxima. Bei Änderungen des  $p_H$  der Lsg. können Alkaloïde so identifiziert werden. Die II werden durch irreversible Änderungen des Mol. hervorgerufen. 5 Alkaloïde zeigen diesen Typ: *Narcein*, *Kotarnin*, *Chinin*, *Berberin* u. *Colchicin*. Die Unterscheidung beider Klassen durch die Gipfpunkte der Kurven (die Maxima bei I liegen allg. höher) reicht nicht aus, da Überschneidungen vorkommen können. Es wird empfohlen, in Zweifelsfällen Polarogramme in Elektrolytlsgg. verschied. Zus., aber von gleichem  $p_H$  aufzunehmen. Dadurch lassen sich II erkennen. Zur Identifizierung von I kommt man durch  $p_H$  u. Elektrolytänderungen. Für letztere wird als wichtigstes der heterocycl. Ring angegeben, in zweiter Linie folgen dann Substitutionsgruppen. Von 29 Alkaloïden wurden die katalyt. Potentiale bei  $p_H$  8 u.  $p_H$  6 gemessen, u. allg. wird der Entstehungsmechanismus derartiger Kurven diskutiert. Hinweis auf einige Anwendungsgebiete der Meth., sie kann Anhaltungspunkte bei der Erkennung verschied. Gruppen eines Mol. geben. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 87—94. April/Juni 1947.) 425.4880

Hugh H. Mottern und Robert E. Buck, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Ascorbinsäure* erhält man dadurch, daß man sie aus den Rohstoffen, bes. den Schalen von Citrus-

früchten in solcher Weise extrahiert, daß keine merklichen Verluste durch Oxydation entstehen, dann eine Absorption aus dem Extrakt in einer Schicht eines Anionenaustauschstoffes, z. B. einem Kondensationsprod. von Formaldehyd mit einem aromat. Amin, folgen läßt u. dann die Ascorbinsäure (I) aus dem Anionenaustauschstoff durch Behandlung mit stark dissoziierter Mineralsäure freimacht. Nach diesem Verf. kann I aus Rückständen von Citrusfrüchten gewonnen werden, ohne die Gewinnung anderer Prodd. aus diesen Rückständen, wie Pektin, Citronensäure usw., zu behindern. — 40 kg 0,12% I enthaltende Orangenschalen werden fein zerkleinert u. in 87 kg sd. mit einem Kationenaustauschstoff behandeltes W., dem 200 cem einer 8%  $H_2S$  u. 80 cem 5n $H_2SO_4$  enthaltenden Ammoniumhydrosulfidlg. zugegeben worden sind, eingebracht. Nach 15 Min. langem Erhitzen bis 190° F (88° C) u. dem Abpressen in einer hydraul. Presse erhält man 87 kg eines 0,044% I enthaltenden Extrakts mit einem  $p_H$ -Wert von 4,8. Nach dem Zentrifugieren erhält man einen 0,039% I enthaltenden geklärten Extrakt, den man ohne Verlust an I durch einen harzartigen Kationenaustauscher scheidet. Der  $p_H$ -Wert der Lsg. beträgt dann 2,2. 1 Liter mit  $H_2S$  gesätt. W. scheidet man nun durch einen schmalen Zylinder mit dem Anionenaustauschstoff. Schickt man nun die 4 Liter der Lsg., die man aus dem Kationenaustauscher erhalten hat, durch den Anionenaustauscher, so werden 84,3 mg I aufgenommen. Läßt man 500 cem 10%ig.  $H_2SO_4$  durch den Anionenaustauscher laufen, so erhält man eine Fl., in der die Konz. an I 8mal höher ist als im Ausgangsextrakt. (A. P. 2 443 583 vom 12/7. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 813.4809

**Hoffmann-La Roche Inc.**, übert. von: Wilhelm Wenner, Montclair, N. J., V. St. A., *Verbindungen der Ascorbinsäurereihe*. Man behandelt Ketosäureester der allg. Zus.  $AlkylOOC \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot (CHOH)_n \cdot CH_2R$ , worin Alkyl ein niedriger Alkylrest ist u. n 0, 1 oder 2 u. R H oder OH bedeutet, bei 60—70° mit mindestens einem mol. Äquivalent eines sek.amins, wie Dicyclohexylamin (I), N-Methylcyclohexylamin, N-Äthylcyclohexylamin (Ia), N-Propylcyclohexylamin oder N-Methylbenzylamin (II), führt das erhaltene Aminsalt mit NaOH in das entsprechende Na-Ascorbat u. dieses mit sauren Mitteln in die entsprechende freie Ascorbinsäure über. — 104 (Teile) 2-Keto-l-gulonsäuremethylester, 800 absol. A. u. 91 I erhitzt man unter Rühren 1 bis 1½ Stdn. auf dem Wasserbad bei 70°, kühlt auf Raumtemp. u. gibt eine Lsg. von 21 NaOH in 220 95%ig. A. langsam hinzu. l-Ascorbinsäures Na (III) fällt in kleinen Kristallen aus, wird filtriert, mit 350 A. gewaschen u. im Vakuum bei Raumtemp. getrocknet. Das erhaltene Na-Salz wird in an sich bekannter Weise, z. B. durch Verreiben des rohen Salzes in A., Zugabe der berechneten Menge alkohol. HCl, Abfiltrieren des NaCl u. Eindampfen des Filtrats, in die freie l-Ascorbinsäure übergeführt. — Ein Gemisch von 104 98%ig.  $H_2SO_4$  u. 3000 absol. A. versetzt man mit 472 techn. 2-keto-d-gluconsäurem Ca, rührt u. erhitzt unter starkem Rückfluß 4 Stdn., rührt das Gemisch ohne Erhitzung 12 Stdn., fügt 433 I hinzu u. erhitzt das Gemisch unter Rühren auf 58—60°, bis die Titration einer mit W. verd. u. angesäuerten Probe die Beendigung der Rk. anzeigt. Man filtriert vom Ca-Sulfat ab, wäscht mit A. u. W. u. arbeitet das Filtrat u. die Waschwässer in bekannter Weise zum d-isoascorbinsäuren Na (IV) u. zur freien Säure auf. — 146 Diaceton-2-keto-l-gulonsäure erhitzt man mit 1200 Methanol u. 22 18%ig. HCl 10 Stdn. unter Rückfluß, versetzt nach dem Köhlen mit 1200 Bzl., konz. das Gemisch bis auf ca. 200 cem, versetzt mit 600 Methanol u. 95 I u. erhitzt unter Rühren 2 Stdn. bei 60—65°. Bei der weiteren Aufarbeitung mit NaOH erhält man III. Ferner erhält man in ähnlicher Weise nach üblicher Aufarbeitung mit alkohol. NaOH: IV, durch Erhitzen von 2-Keto-d-gluconsäuremethylester (V) in absol. A. mit I; III, durch Erhitzen von 2-Ketogulonsäuremethylester in absol. A. mit Ia; IV, durch Erhitzen von V in absol. A. mit Ia; IV, durch Erhitzen von V in absol. A. mit II; u. III, durch Erhitzen von 2-Ketogulonsäuremethylester in absol. A. mit II. (A. P. 2 443 487 vom 27/10. 1945, ausg. 15/6. 1948.) 813.4809

**Merck & Co. Inc.**, Rahway, übert. von: Henry H. Bassford jr., Elizabeth, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Ascorbinsäureverbindungen*. Ascorbin- oder Desoxyascorbinsäuren trennt man aus wss. Halogenwasserstoffgemischen quantitativ dadurch ab, daß man solche Halogenwasserstofflgg. mit einer bas. Pb- oder Ag-Verb. behandelt, das unlösl. Pb- oder Ag-Halogenid durch Filtrieren abtrennt u., wenn Pb-Salze verwendet worden sind, Spuren von gelbstem Pb im Filtrat mit  $H_2S$  ausfällt. Für dieses Verf. geeignete Verbb. sind Pb-Oxyd, Pb-Hydroxyd, Pb-Carbonat, Ag-Oxyd, Ag-Carbonat u. dergleichen. Man kann so das Vitamin ohne Zers. in prakt. farbloser wss. Lsg. frei von anorgan. Bestandteilen erhalten. — Ca. 35 (g) Diaceton-2-keto-l-gulonsäuremonohydrat löst man in 17,5 konz. wss. HCl, erhitzt die Lsg. unter Rühren 1 Stde. auf 70°, kühlt ab u. läßt 10—12 Stdn. bei 0° die rohe l-Ascorbinsäure (I) auskristall-

sieren. Man erhält nach dem Filtrieren, Waschen u. Trocknen 11,3 95%ig. hellgraue I (50% der Theorie). Die Mutterlauge u. die Waschwässer vereinigt man, verd. sie mit einem gleichen Vol. W., entfärbt sie durch  $\frac{1}{2}$ std. Rühren mit 1 Aktivkohle bei Raumtemp. u. filtriert. Diese Lsg., die 8,5 I u. 5,5 HCl enthält, verrührt man bei ca. 40° 5 Min. lang mit 18PbO, kühlt auf 20°, filtriert das Pb-Chlorid ab u. wäscht mit 2 mal 15ccm kaltem Wasser. Man gibt 0,4 Aktivkohle zum Filtrat, leitet  $H_2S$  hindurch, filtriert die Pb-Sulfid-Kohle ab u. wäscht mit 3 mal 10 ccm Wasser. Das Filtrat, das ca. 0,1% HCl u. ca. 7,6 g I (90% der ursprünglich in der Mutterlauge vorhandenen Menge) enthält, konz. man im Vakuum bei 40—50° auf ein kleines Vol., läßt die I auskristallisieren, filtriert, wäscht u. trocknet. Eine weitere Konz. der Mutterlauge u. Waschwässer ergibt zusätzlich kryst. I, so daß schließlich 6,3 fast weißer I von 98% Reinheit erhalten werden. Die Gesamtausbeute an roher I beträgt daher 17,6 mit 16,9 reiner I (80% der Theorie). Das Pb-Chlorid kann mit  $NH_4OH$  wieder in Pb-Hydroxyd übergeführt werden. — Wenn man 35 Diaceton-2-keto-d-gluconsäure in 35 40%ig. Bromwasserstoffsäure löst, 1 Stde. unter Rühren auf 70° erhitzt, die erhaltene Lsg. mit dem gleichen Vol. W. verd., mit 1 Aktivkohle verrührt, filtriert u. die erhaltene Lsg. mit 22 Pb-Oxyd 1 Stde. bei 40° verrührt u. in ähnlicher Weise wie oben beschrieben arbeitet, so erhält man *d-Araboascorbinsäure* (II) in verschied. Reinheitsgraden (10,2 99,8%ig. II u. 7,6 95%ig. II) in einer Gesamtausbeute von 82,5% der Theorie. — 3 weitere Beispiele. (A. P. 2 444 087 vom 15/6. 1945, ausg. 29/6. 1948.) 813.4800

## G. Analyse. Laboratorium.

**F. Martin**, *Mikrowaagen und Mikrowägungen*. Vom techn. u. prakt. Standpunkt des Analytikers werden die Bedingungen erörtert u. zum Teil mathemat. abgeleitet, die unerlässlich sind, um den Höchstwert an Genauigkeit von Mikrowägungen zu erhalten u. Wägefehler zu vermeiden. Im einzelnen werden besprochen: Arten u. Eigg. guter Mikrowaagen (richtiger Bau, Genauigkeit, Empfindlichkeit), Fehlerquellen (Waagebalkenträger, Reiter, Gewichte, Dämpfung, Ablesung, Temp., Luftdruck, Feuchtigkeit, Erschütterungen, magnet. Einfl., Staub), Anwendung u. Prüfung von Mikrowaagen u. -gewichten. Mehrere Beispiele zeigen die Ausführung einwandfreier Mikrowägungen. (Chim. analytique 30. 4—8. 37—40. Febr. 1948. Vitry sur Seine, Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc.) 397.5022

**Ss. Ja. Starodubzew**, *Eine automatische Sedimentationswaage*. Ausführliche Beschreibung mit schemat. Abb. der früher (C. 1941. II. 2844) beschriebenen Sedimentationswaage in verbesserter Form, wodurch sie zwar etwas komplizierter geworden ist, jedoch leichter u. völlig automat. arbeitet. Am Waagebalken rechts hängt eine hydrostat. eingetauchte Scheibe (Durchmesser 80 mm), sie wird von den sedimentierenden Teilchen beschwert, sinkt u. schaltet einen Strom ein, der dann mittels Spiralfeder u. Zahnstange am anderen Waagebalken wieder ausgeschaltet wird. Der Strom betreibt die Schreibvorr., ein zweiter Motor läßt die Schreibtrommel rotieren. Es wird eine techn. oder hydrostat. Waage an Stelle einer analyt. empfohlen, die Empfindlichkeit ist zwar geringer, aber die ganze Konstruktion, die im Labor. aufgebaut werden kann, bedeutend billiger. Allerdings muß man dann mit Konz. von 0,05—0,2% an Stelle der empfohlenen 0,01—0,03% arbeiten. — Kurvenbilder für eine 0,05%ig. Kaolinsuspension (18 Stdn.) u. eine 0,1%ig. W-Carbid-Suspension (25 Min.) erläutern die Brauchbarkeit der Waage, die auch zu anderen Zwecken (Best. der Mahlfeinheit, Bodenanalysen, techn. Emulsionen) empfohlen werden kann. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1096—99. Sept. 1947. Moskau, Energet. Molotow-Inst.) 261.5022

**L. Bertiaux**, *Aufklappbarer Glührohrföfen mit Schnellkühlung*. Der aufklappbare Glührohrföfen ist erforderlich zur Ausführung von Reihenunters.; er gestattet eine schnelle Abkühlung auf Zimmertemperatur. Der Ofen besteht aus einem Gestell mit einem heizbaren, beweglichen Kasten, dem eigentlichen Ofen, zwei Stützen für das Glührohr u. einer Gleitbahn. Der obere Teil des Kastens kann mit Hilfe eines Scharniers aufgeklappt werden; ein ausgespartes Loch nimmt das Glührohr auf. Zum raschen Abkühlen des Rohres wird der Kasten aufgeklappt u. senkrecht zur Längsachse des Glührohrs beiseite gerollt. Die Abkühlung kann durch einen unter das Rohr gerichteten Preßluftstrom beschleunigt werden. Zur Verhütung von Wärmeverlusten wird der Deckel bis zum nächsten Arbeitsgang wieder zugeklappt. (Chim. analytique 30. 86—87. April 1949.) 397.5028

**N. F. Wollerner**, *Ein Wechselstrombogen mit Lampenaktivator zu spektralanalytischen Zwecken*. Der Funkengenerator, dessen Anwendung nicht immer bequem ist,



soll in der Laboratoriumspraxis durch einen Lampengenerator ersetzt werden; dieser soll den Bogen aktivieren, er ist stabiler, leichter zu regulieren, weil elastischer, u. arbeitet sicherer. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1215—17. Okt. 1947. Kiew, Polytechn. Inst.) 261.5063

I. B. Borowski, *Eine neue Methode der quantitativen Röntgenspektalanalyse*. Bei der Meth. des „inneren Standards“, bei welcher ein Vergleichselement in die Analysenprobe eingeführt wird, ist die Empfindlichkeit der Best. durch die Methoden der Keilkammer u. des logarithm. Sektors so weit herabgesetzt, daß der mittlere wahrscheinliche Fehler 11—12% beträgt. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen u. den Fehler herabzusetzen, schlägt Vf. die Meth. der „Breite der Standardlinie“ vor. Bei Röntgenstrahlen entspricht ein absorbiertes Quant einem entwickelten Körnchen (der Photoplatte) ziemlich genau. Das Verhältnis zwischen der Photodichte S u. der Intensität I bestimmt die Formel  $S = S_0 (1 - c a^I)$ , in welcher die Intensität I der Atomkonz. p des Elements proportional ist ( $S_0$  u. a sind Koeff.). Man mißt die Breite der Linie des Elements B „in der Höhe“ der Vergleichsline A, das heißt die Breite des Teils von B, der von derselben (u. größeren) Helligkeit ist wie die maximale Mitte der Linie A (von der Breite Null). Die Konz.  $p_1$  des Elementes B wird dann aus der gemessenen Breite  $W_{AB}$  bei starken Unterschieden im A- u. B-Geh. nach der Formel  $p_1 = \eta \ln \frac{(W_{AB}/c)^2 + 1}{(W_{AB}/c)^2}$  berechnet (c ist die natürliche Breite der Linie,  $\eta$  eine Konstante). Bei geringerem Unterschied im A- u. B-Geh. ist die Formel bedeutend komplizierter, eine dritte Formel wird für den Fall gebracht, in dem die Standardlinie A weniger intensiv, daher die Breite der B-Linie auf der „Höhe“ der Standardlinie A gemessen wird. Das vorgeschlagene neue Meßverf. hat im Vgl. mit der Meth. des „inneren Standards“ die Vorzüge größerer Genauigkeit (2—7% mittlerer wahrscheinlicher Fehler), der Unempfindlichkeit gegenüber Belichtungsdauer u. Entwicklungsverf. der Platten, der Meßmöglichkeit bei starken Gehaltsunterschieden (1—2 Größenordnungen), ohne daß dabei die Zumischung eines Vergleichselements erforderlich ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 29—31. 1/1. 1948. Inst. der geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Röntgenchem. Labor.) 261.5063

Ss. O. Maisel, *Zur Theorie der Flimmermethode in der Photometrie*. Vf. versucht eine Erklärung für die auffallende Tatsache, daß beim Flimmerphotometer das Auge bald die Fähigkeit verliert, die im Felde wechselnden Farben wahrzunehmen, während es die wechselnden Helligkeiten als unangenehmes Flimmern empfindet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 49—51. 1/1. 1948. Allunions elektrotechn. Lenin-Inst., Lichttechn. Abtlg.) 261.5064

N. I. Stogni, *Ein Apparat zur Luftprobenentnahme aus der Entfernung*. Kurze Beschreibung eines einfachen App., bestehend aus 2 ineinander gleitenden Zylindern mit Nähnen, deren Inneres durch Kochsalzlg. von der Außenluft abgesperrt ist. Der App. wird zu Probeentnahmen aus Luftschächten empfohlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 631. Mai 1947. Wiss. Forsch. Berg-Erz-Inst.) 261.5088

N. Ja. Chlopin, *Polarographische Bestimmung von Metallaerosolen in der Luft*. Luftproben wurden durch 1—1,5 g reine hygroskop. Watte (4 cm lange Schicht, 25 mm Hg Widerstand) mit 15 Liter/Min. Geschwindigkeit filtriert, der zurückgehaltene Metallstaub wurde mit 15 ccm 2nHNO<sub>3</sub> 15 Min. lang behandelt, mit HNO<sub>3</sub> u. W. nachgewaschen, eingedampft, in 1 ccm HNO<sub>3</sub> gelöst, trocken gedampft, bei 400—450° im Muffelofen 1 Stde. verglüht, in 2 ccm HCl (D. 1,19) u. HCl 1:1 unter Zusatz von NH<sub>4</sub>OH·HCl (1%) gelöst, eingedampft, mit 30% ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. ausgezogen u. polarographiert. Bi, Pb, Cu, Cd, Zn, Mn konnten ohne vorhergehende Trennung polarograph. bestimmt werden. Im Gebiet metallurg. Fabriken (0,5 km Entfernung) konnten in den verschied. Fabrikräumen Zn, Pb, Cd, Cu polarograph. nachgewiesen werden, in der Straßenluft Zn u. Pb, in der Zimmerluft der Wohnungen immerhin noch erhebliche Zn-Mengen im ehm. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 156—58. Febr. 1948.) 261.5088

Walter Bledermann, *Die Titration von Metallen mit Hilfe von Komplexeonen*. Wädenswil: Villiger. 1947. (73 S. m. Tab.) 8°. Zürich, Phil. F. II. Sekt., Diss.

Friedrich Branscheid, *Untersuchungen über die Bestimmung des Vitamins C im Harn*. (43 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschr.) Jena, Med. Hab.-Schr. vom 30/10. 1947.

W. C. Pierce and E. L. Haenisch, *Quantitative Analysis*. New York: John Wiley. \$ 3,75.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Paterson Engng. Co. Ltd.**, übert. von: William Smalley, London, *Gemischregelung zweier Flüssigkeiten*. Die Dosierung der Menge einer Fl., die zu einem Strom einer anderen Fl. in einem bestimmten Verhältnis zugegeben werden soll, erfolgt durch einen den Ausfluß der zuzugebenden Fl. regelnden Schieber an der Außenseite des Vorratsbehälters; die Fl. fließt durch einen waagrecht schwenkbaren Trog in einen zweiseitigen Kasten. Das eine Abteil des Kastens führt zu dem Hauptstrom, während das andere mit dem Vorratsbehälter verbunden ist. Die Verteilung der zuzusetzenden Fl. auf die beiden Räume wird durch die Mengen der Hauptfl. mittels Schwimmer u. Gestänge so geregelt, daß das genaue Verhältnis der Zusatzfl. eingehalten wird. (A. P. 2 438 327 vom 16/2. 1944, ausg. 23/3. 1948. E. Prior. 24/2. 1943.) 833.5827

**Induction Heating Corp.**, New York, N. Y., übert. von: Phillip W. Schutz, Leonia, N. J., und Everett K. McMahon, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Brechen und Trocknen von Emulsionen*. Die strömende Fl. wird einem elektrost. Feld hoher Frequenz unterworfen, wobei eine kurzzeitige starke Erhitzung bis zum Verdampfen erreicht wird. Nähere Beschreibung u. Abb. von 7 verschied. Vorr. für die verschied. Zwecke, z. B. Öl-in-W.- u. W.-in-Öl-Emulsionen. (A. P. 2 446 557 vom 30/12. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 823.5827

**Clayton W. Woods**, Omaha, Nebr., V. St. A., *Flüssigkeitsfilter*. Am Boden eines Betonbehälters mit körnigem Filtermaterial in einem Kiesbett sind mindestens 3 Ringscheiben verschied. Durchmessers zentr. übereinander angeordnet. Durchlochte Ringe halten die Scheiben in geringem Abstand voneinander. Am Rande ihrer unteren Fläche sind die Scheiben mit Stützen zur Aufnahme des Gewichts des Kiesbetts versehen. Bei der Anordnung können das körnige Filtermaterial oder Teile des Kiesbetts die Durchgänge zum mittleren Abfluß nicht verstopfen. (A. P. 2 445 287 vom 29/12. 1944, ausg. 13/7. 1948.) 833.5831

**Bendix Aviation Corp.**, South Bend, Ind., übert. von: Parker G. Cox, Detroit, Mich., V. St. A., *Flüssigkeitsfilter*. Das Randfilter ist aus einem Stoß von Ringscheiben zusammengesetzt, welche die Fl. von der Peripherie zur Mitte durchlassen. Die Scheiben werden mittels Nasen an einem zentr. hohlen Stamm so zusammengehalten, daß sie gegen Verdrehung gegeneinander gesichert sind. (A. P. 2 447 797 vom 22/4. 1943, ausg. 24/8. 1948.) 833.5831

**Butler Mfg. Co.**, übert. von: Noel L. Cooperider, Kansas City, Mo., V. St. A., *Nasse Reinigung von Filtern*. Der Schmutz am Boden eines Trockenreinigers wird durch den Strahl einer Fl. aufgewirbelt u. durch ein waagrechtes, verschleißbares Rohr in der Nähe des Bodens herausgeschlämmt. Das Rohr ist im Innern des Filterbehälters durch eine von außen verstellbare Platte abgedeckt. Durch Drehen u. Verschieben der Platte wird der angehäuften Schmutz von der Auslaßöffnung entfernt. (A. P. 2 435 201 vom 24/3. 1945, ausg. 3/2. 1948.) 833.5831

Hans Gölzner, *Künstliche Kälteerzeugung für den Kältetechniker, Kühlanlagen-Monteur und den Laien*. Buch 1. Die Theorie. Stuttgart: Rottacker. 1948. (118 S.) 8°. DM 10,—.

Emil Kirschbaum, *Distillation and rectification*. Transl. by M. Wulffinghoff. New York: Chemical Pub. Co. 1948. (430 S. m. Abb.) \$ 10,—.

Herbert Klöpffer, *Wörterbuch für Technik und Wirtschaft*. 1. Teil: Deutsch-Russisch. Halle a. d. S.: Carl Marhold. 1948. DIN A 5. (280 S.) DM 5,80.

Walther Pohlmann, *Taschenbuch für Kälte-Techniker*. Begr. von Georg Götsche. 12. neu bearb. Aufl. Hamburg: Hans A. Keune. (466 S. m. 196 Abb.) DM 18,—.

### III. Elektrotechnik.

W. W. Ussow, *Metallkeramische Kontakte mit Cadmiumoxyd*. Um den Erosionswiderstand u. die Abriebfestigkeit von Ag-Kontakten für elektr. App. zu verbessern, verwendet man statt reinen Ag solches mit feinverteilten Körnern von CdO; man kann diese Kontakte auch kurze Zeit oberhalb des F. von Ag anwenden. Die elektr. Leitfähigkeit u. die Fähigkeit, bei verhältnismäßig niedrigen Temp. (aber oberhalb des F. von Ag) zu dissoziieren, wobei nur gasförmige Prodd. gebildet werden, machen das CdO zu einem spezif. geeigneten Material für Kontaktzusammensetzungen. (Электричество [Elektrizität] 1948, Nr. 1. 60—62. Jan. Wiss. Forschungsinst. des Ministeriums für die Elektroindustrie der UdSSR.) 185.5952

P. A. Schtschukin und L. W. Peguschina, *Eine neue Konstruktion des Thermo-elementes Wolfram-Graphit*. Den Nachteil einer leichten Oxydierbarkeit des W u. andere Unzuträglichkeiten der üblichen Thermo-elemente W-Graphit beheben Vfl.

durch eine Neukonstruktion, die aus einem hohlen Graphitstab besteht, in dessen einem Ende sich eine in fein gemahlene Magnesit u. feuerfesten Ton eingebettete W-Spirale befindet, deren W-Zuleitung durch den Graphitstab geführt ist. Zum weiteren Schutz dient eine Quarzhülse. Das Thermolement ist bei Temp. bis 2000° anwendbar. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 632—33. Mai 1948. Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.5984

Harvel Corp., übert. von: Mortimer T. Harvey, South Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von elektrischem Isoliermaterial für das Antriebsyst. von Flugzeugen.* Man stellt eine Mischung aus einem Celluloseäther (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Benzyläther) u. einem Polyvinylacetal (-formal-, -butyral) u. einem mit beiden verträglichen, bis 200° nicht wesentlich destillierbaren Plastiziermittel mit geringer elektr. Leitfähigkeit her. Als Plastiziermittel sind genannt: chloriges Diphenyl oder Naphthalin, Trikresylphosphat, Cardanol-HCHO-Zwischenharz, polymerisiertes Cardanol, dessen Äther u. Ester wie Cardanolacetat, Alkydo, polymerisiertes Acajounußchalenöl, Acajounußschalenäther. Bevorzugt wird das gewichtsmäßige Mischungsverhältnis Celluloseäther zu Polyvinylacetal wie 19: 1 bis 1: 19 u. von beiden zu Plastiziermittel von 4: 1 bis 1: 2. — Man weicht 10 (lbs.) Äthylcellulose (Viscosität 250 cP bei 25°, Äthoxygeh. 47%) u. 1,5 Polyvinylformal in 3 gal. A. eine Nacht, gibt zu der gelartigen M. 12,4 Plastiziermittel aus 5 eines Zwischenprod. aus HCHO u. Cardanol u. 7,4 Chlordiphenyl u. walzt auf der offenen Walze u. schließlich 15 Min. unter Heizung einer Walze auf eine 90 lbs. Dampfdruck entsprechende Temp., worauf auch die zweite Walze geheizt wird. Nach 1½ Stdn. ist das Walzen beendet, u. die Mischung hat den F. 375° F (191° C). Sie wird in Streifen geschnitten u. aus einer auf 320° F (160° C) geheizten Düse auf elektr. Leiter gespritzt, kurz zur Herst. einer glänzenden Oberfläche auf 500—600° F (260—316° C) erhitzt u. zur Verbesserung der Wärmefestigkeit 5—30 Stdn. bei 200 bis 300° F (93—149° C) gehalten. — Cardanol-HCHO-Zwischenharz erhält man, wenn man 640 (lbs.) Cardanol, 110 einer wss. 40%ig. HCHO-Lsg. u. 9 einer wss. NH<sub>4</sub>OH-Lsg. am Rückfluß kocht u. danach zur Entwässerung bis 250° F (121° C) erhitzt, bis die Viscosität der M. bei 25° ca. 68 cP beträgt, worauf die M. durch ein 60 Maschen-Cu-Sieb gepreßt wird. — Die polymeren Cardanol-, Acajounußschalenöl- usw. -plastiziermittel erhält man aus den betreffenden Stoffen durch Erhitzen mit 2—5% Diäthylsulfat auf ca. 350° F (177° C) bis zu einer Viscosität von 5000—10 000 cP bei 25°. Diese Polymeren sowie das Zwischenharz sind in der Hitze härtbar. (A. P. 2 440 899 vom 6/5. 1943, ausg. 4/5. 1948.) 811.5977

#### IV. Wasser. Abwasser.

A. I. Isjurowa und I. P. Owtschinkin, *Reinigung von Wasser durch Elektrolyse mit Aluminiumelektroden.* Bei der Elektrolyse von W. mit Al-Elektroden wird ein anforderungsgerechtes Trinkwasser erhalten. Bei einer Elektrolysedauer von 1½—2 Stdn. wurde bei natürlichen Wässern eine Entfärbung von 72° auf 6° u. bei mit Torfextrakt künstlich gefärbten Wässern von 500—670° auf 30—40° erreicht. Gleichzeitig nahm die Bakterienzahl von 4751/cem auf 11/cem ab, der Colititer stieg von 0,1—0,001 auf 100—333. Die Bakterien werden durch die Elektrolyse nicht getötet, sie sammeln sich im gebildeten Al(OH)<sub>3</sub> an. Die mineral. Bestandteile des W. konzentrieren sich im Oberflächenfilm, die Bicarbonate werden zers., u. dadurch wird das W. enthärtet. 2 Versuchsreihen: 1. 17 l-Gefäß, 6 V, 0,35 Amp. Der Al-Verbrauch der Elektrode betrug 15 mg/l Wasser. 2. 180 l-Gefäß, 5,5 V u. 0,8 Amp. Al-Verbrauch nur 4,47 mg/l. In letzterem Fall werden die koagulierenden Stoffe beim Aufsteigen an die Oberfläche besser ausgenutzt. Innerhalb 30 Min. erhöht sich die Durchsichtigkeit des W. von 3 cm auf 32,5 cm. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 3. 1—9. 1947. Zentrales Untersuchungs-labor. für Hyg. u. Epidemiol. der Hauptsanitätsverwaltung des Ministeriums für Straßenbau der UdSSR.) 199.6014

I. E. Apelzin, *Bestimmung aller drei Alkalitäten des Wassers.* Die Best. der Bicarbonat-, Carbonat- u. Hydroxyl („Hydrat“-) Alkalität des W. wird gewöhnlich aus der Alkalität M (nach Methylorange) u. P (nach Phenolphthalein) berechnet. Vf. zeigt, daß diese Berechnungen nur in einigen Fällen richtige Werte liefern, nämlich: bei  $P = 0$  (entsprechend  $pH < 8,4$ ) u.  $P = M$ , hingegen führen  $2P \geq M$  zu falschen Schlußfolgerungen bzgl. der Konz.  $HCO_3'$ ,  $CO_3''$  u.  $OH'$ . Nur bei  $pH < 9,5$  führt  $2P < M$  zu richtigen Ergebnissen, also auch in den meisten Fällen der Praxis, da die natürlichen W.-Vorkk. ein  $pH < 9,5$  aufzeigen. Bei  $pH > 9,5$  müssen die thermodynam. Gleichgewichtskonstanten der 3 Ionen (+  $H'$ -Ion) berechnet werden (Larson-Buswell 1942) oder nach De-Martinis Formeln (1938) oder nach Dyes Nomogrammen (1942) die

Ionenkonz. berechnet werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1182—87. Okt. 1947. Allunions wiss. Forschungsinst. für Wasserversorgung.) 261.6058

W. I. Adamowitsch und A. I. Rybnikowa, *Bestimmung kleiner Arsenmengen im Wasser*. Bei der Analyse von Abwässern bietet das Abdampfen des W. die Hauptschwierigkeit. Vt. extrahiert die kleinen As-Mengen mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder  $\text{MnO}_2$  wie folgt:  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  Liter W. wird mit etwas (0,3—0,5 ccm) 10%ig.  $\text{FeNH}_4$ -Alaun u.  $\text{NH}_3$  versetzt, aufgekocht, filtriert, in heißer  $\text{HCl}$  (1,10) gelöst (5—7 ccm Lsg. mit 0,01—0,08 mg As), 1—2 ccm 1%ig.  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{HCl}$  (1,10), 5 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in  $\text{HCl}$  zugesetzt, das Probierglas in ein kochendes Wasserbad auf  $\frac{1}{2}$  Stde. eingesetzt u. colorimetriert. Die Skala wird durch Einführen von 0,01—0,08 mg As in  $\text{Fe}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (obige Mengen) bereitet; die Standard-As-Lsg. durch Lösen von 0,132 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 5ccm 10%ig.  $\text{NaOH}$  [+1 g  $\text{KClO}_3$  +  $\text{HCl}$  (1,10) zur Marke, = 0,1 mg As/ccm], die  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. durch Lösen von 20 g Hyposulfit in 20 ccm W. + 200 ccm  $\text{HCl}$  (1,19) ( $\text{NaCl}$  abfiltrieren!) hergestellt. — As kann auch nach BLUMENTHAL (Z. analyt. Chem. 77. [1928.] 13) mit  $\text{MnO}_2$  extrahiert werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 487—88. April 1947. Wiss. Forschungsinst. für Wasserversorgung u. Hydrogeol.) 261.6068

Standard Oil Development Co., übert. von: James F. Spaht, Baton Rouge, La., V. St. A., *Kesselspeisewasserreinigung*. Die kesselsteinbildenden Bestandteile des Speisewassers werden mit einem Alkaliphosphat, z. B.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , das mit diesen Stoffen eine Rk. eingeht, behandelt u. gefällt. Die Rk. findet statt in einer abgesonderten Abteilung des Kessels, in der das  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  durch Einleiten von alkalihaltigem Kesselspeisewasser, Alkalimonophosphat u. ungereinigtem W. gebildet wird. Die ausgefallenen Stoffe werden durch Ausblasen entfernt, während das gereinigte W. in den Kessel überfließt. — Zeichnungen. (A. P. 2 449 624 vom 7/12. 1944, ausg. 21/9. 1948.)

802.6021

Theodore C. Jones, Louisville, Ky., V. St. A., *Elektrolytische Speisewasserreinigung*. Ein senkrechter, gewöhnlich zylindr. Behälter mit kon. Unterteil u. Schieber zum Entfernen des Nd. wird von dem zu reinigenden W. von oben nach unten durchflossen, während Dampf aus einer Ringleitung in den unteren Teil des Behälters durch Düsen eingeführt u. oben abgeleitet wird. Ferner sind in der Mitte des Behälters die Elektroden angeordnet, von denen die positiven, einen Kegelstumpf bildenden, aus  $\text{Cu}$ , die negativen zylindr. Elektroden aus  $\text{Zn}$  bestehen. — Zeichnungen. (A. P. 2 449 706 vom 10/1. 1945, ausg. 21/9. 1948.)

802.6021

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Charles Longenecker, *Herstellung feuerfester Materialien für die Stahlindustrie*. Vt. beschreibt das Zerkleinern, Klassieren u. Brennen des Dolomits u. die Herst. des Klinkers auf den Anlagen der BASIC REFRACTORIES, INC. OF CLEVELAND in Maple Grove. Für Herd- u. Elektroöfen werden bes. hochwertige  $\text{MgO}$ - u.  $\text{Cr}$ -Steine hergestellt. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1085—88. 1094. Sept. 1948.)

156.6222

Corhart Refractories Co., übert. von: Theodore E. Field, Louisville, Ky., V. St. A., *Gegossene feuerfeste Körper auf Baddeleyit-Korund-SiO<sub>2</sub>-Glasbasis*. Zur Herst. von feuerfestem Zirkon-Korund-Glas finden als Rohmaterialien meist Bauxit u. Zirkonit Verwendung. Auf diese Weise hergestellte feuerfeste Körper neigen oft zur Ribldg. u. zum Bersten. Einen wertvollen Ersatz bilden gegossene feuerfeste Körper auf Baddeleyit-Korund-SiO<sub>2</sub>-Glasbasis. Zur Herst. verwendet man eine Schmelze, in der 9—12(%)  $\text{SiO}_2$ , 0,4—1,7 Eisenoxyde, 1—22 Natriumoxyd u. 0,2—0,8  $\text{MgO}$  +  $\text{CaO}$  enthalten sind. Z. B. besteht eine brauchbare Schmelze aus 20,1 (Teilen)  $\text{ZrO}_2$ , 10,09  $\text{SiO}_2$ , 65,3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,8  $\text{TiO}_2$ , 0,17  $\text{CaO}$ , 0,07  $\text{MgO}$ , 0,08  $\text{K}_2\text{O}$  u. 1,40  $\text{Na}_2\text{O}$ . (A. P. 2 438 552 vom 14/10. 1940, ausg. 30/3. 1948.)

800.6223

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: Eugene Wainer und Allen N. Salomon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von dielektrischem keramischem Titanat*. Es wird ein keram. gemischtes Erdalkalitanat, in dem etwa 27—35(%)  $\text{SrTiO}_3$  u. 65—73  $\text{BaTiO}_3$  enthalten sind, hergestellt.  $\text{TiO}_2$  wird so innig wie möglich mit  $\text{BaCO}_3$  u.  $\text{SrCO}_3$  vermischt. Die Vermischung kann in Lsg. oder in trockener Form erfolgen. Im ersten Fall werden die Vorb. zusammen gefällt u. der Nd. getrocknet. Im zweiten Falle werden die Bestandteile in Kugelmöhlen mit W. gemahlen, bis die Zerkleinerung vollständig ist (Teilchengröße  $0,3\mu$  oder weniger). Die Schlämme wird getrocknet. In beiden Fällen wird das getrocknete Material etwa 4—10 Stdn. bei 2200—2300° F (1205—1260° C) gebrannt. Die gebrannte  $\text{BaO-SrO-TiO}_2$ -Verb. wird wiederum zermahlen u. zu geeigneten abgemessenen Scheiben gepreßt (in Übereinstimmung mit

den gewöhnlichen keram. Verff.) Gegebenenfalls kann ein geringer Betrag eines üblichen Bindemittels (Polyvinylalkohol) zugefügt werden. Nach dem Trocknen der Stücke wird bei 2400° F (1316° C) 5 Stdn. bis zur vollständigen Verglasung gebrannt. Beim Abkühlen wird Silberpaste auf die entsprechenden Oberflächenstellen gebürstet u. dann der Körper nochmals bis zur Bldg. eines Silberspiegels dem Brennprozeß unterzogen. (A. P. 2 443 211 vom 19/5. 1943, ausg. 15/6. 1948.) 800.6223

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: Eugene Wainer, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Keramisches dielektrisches Material* aus Bariumtitanat mit einer geringen Beimischung von Magnesiumtitanat. Das mol. Verhältnis zwischen dem Geh. an BaO u. MgO ist 0,97 BaO : 0,3 MgO, das Verhältnis der Summe von BaO u. MgO : TiO<sub>2</sub> ist 1 : 1 u. 1,05 : 1. Die trockenen Carbonate von Mg u. Ba u. TiO<sub>2</sub> werden trocken vermischt u. die Mischung 3 Stdn. bei 2250° F (1232° C) gebrannt. Die M. wird naß vermahlen bis zum Durchgang durch ein 325 Maschen-Sieb, durch ein Schlickersieb gewaschen u. durch magnet. Separation gereinigt u. getrocknet. Die trockene Mischung wird mit 10% W. angemacht, unter einem Druck von 5000 lbs./sq. in. in Formen gebracht. Die Formlinge werden bei 2450° F (1343° C) 3 Stdn. gebrannt. Silberelektroden werden dann unter weiterem Brennen aufgesintert. Das erhaltene Prod. weist eine DE. von 1,350—1,995, einen Leistungsfaktor von 0,57—0,76%, einen Gleichstromwiderstand von  $5,0 \cdot 10^{-13}$ — $0,8 \cdot 10^{14}$  Ohm/cm u. eine Durchschlagsspannung von 100—140 V/Millizoll auf (alle Messungen bei 1 MHz). Zur Herst. von keram. Material für den Gebrauch als Radiokondensatoren wird eine Mischung von Zinktitanat (5—95%) u. Magnesiumtitanat (95—5%) in einer oxydierenden Atmosphäre gebrannt. Die Bestandteile werden zu einer Korngröße von 0,5—2,0  $\mu$  zerkleinert u. innig vermischt. Zu 100 Teilen des trockenen Pulvergemisches werden dann 10 Teile W. zugegeben. Es werden entsprechende Formlinge hergestellt, unter einem Druck von 6000—800 lbs./sq. in. verdichtet, getrocknet u. bei 2300—2350° F (1260—1288° C) gebrannt. Silberelektroden werden dann unter weiterem Brennen aufgesintert. Die erhaltenen keram. Isoliertkörper weisen hohe Stabilität für elektr. Eig. bei Wechselltemp. auf. Bei 1 MHz besitzt das Material eine DE. von 19,7—31,4 u. einen Leistungsfaktor von 0,012—0,05. Je höher der Zinktitanat-Geh. der Mischung ist, desto höher liegen diese Werte. (A. PP. 2 436 839 u. 2 436 840 u. vom 3/5. 1946 u. vom 16/5. 1946, beide ausg. 2/3. 1948.) 800.6223

W. C. Scoville, *Revolution in Glassmaking-Entrepreneurship and Technological Change in the American Industry, 1880—1920.* Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press. \$ 5,—.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Ss. I. Dolgow, *Über die das Wasser im Boden zurückhaltenden Drücke.* Das W. wird bei einer Feuchtigkeit, die der maximalen mol. Feuchtigkeitsaufnahme (nach LEBEDEV) des Bodens entspricht, mit Drücken von 4,1—7,9 at bei einem Mittelwert von 6,4 at, u. bei einer Feuchtigkeit, entsprechend seiner Austrocknung bei bleibender Verwelkung der Pflanzen, mit Drücken von 9,10—34,6 at bei einem Mittelwert von rund 20 at im Boden zurückgehalten. Der osmot. Druck des Zellsaftes der Pflanzen bei Mangel an Bodenfeuchtigkeit zeigt Werte derselben Größenordnung u. höher (mehr als 28 at). (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 2. 3—7. 1948. Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 240.6300

H. Lees, *Wirkung verschiedener organischer Substanzen auf die Nitrifizierung des Bodens.* Vf. untersuchte nach der von ihm (J. agric. Sci. 37. [1947.] 27) beschriebenen Perkolationsmeth. die Wrkg. von *Glycose*-, *Fructose*- u. *Glycerinzusätzen* auf die Oxydation von NH<sub>4</sub>-Ionen zu Nitrit. Es wurde kein deutlich hemmender Einfl. beobachtet, wenn die organ. Stoffe in 0,1%ig. Lsg. verwandt wurden. (Biochemic. J. 42. 528—31. 1948. Harpenden, Herts., Rothamsted Exper. Stat.) 273.6300

H. Lees, *Die Fixierung von Mineralstickstoff im Boden mit Hilfe verschiedener organischer Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit der früher beschriebenen Perkolationsmeth. zeigte Vf., daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrat u. organ. Stoffen im Perkolat der Nitrat-N im Boden fixiert wurde. Die Höhe der N-Fixierung war abhängig von der Art der zugesetzten organ. Verb. (*Glycerin*, *Glucose*, *Fructose*, *K-Oleat*, *K-Stearat*, *Tributyryn* waren bes. wirksam) u. nahm proportional dem Verhältnis Flüssigkeitsmenge: Bodenmenge zu. Vf. vermutete die Beteiligung von Schwermetallenzymen an dem Prozeß, da durch dafür typ. Zymgifte eine Hemmung erfolgte. Zufuhr von viel CO<sub>2</sub> (10%) zu der Luft des Versuchssyst. erhöhte den Grad der N-Fixierung deutlich. (Biochemic. J. 42. 531—34. 1948.) 273.6300

H. Lees, *Die Wirkung von Zink und Kupfer auf die Nitrifizierung des Bodens.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Perkolatation von Zn- oder Cu-Salz-Lsgg. durch Erde waren nach wenigen Stdn. fast alle Zn- u. Cu-Ionen von der Erde aufgenommen. Zn hemmt die Nitrifizierung des Bodens stärker als Cu, doch war die Wrkg. beider Metalle in organ. Boden geringer als in einem Mineralboden. *Na-Diäthylthiocarbamat* bewirkte eine völlige Hemmung der Nitrifizierung, die jedoch durch Cu u. zum Teil auch durch Mn aufgehoben wurde. Der mit dem Thiocarbamat behandelte Boden zeigte also Cu-Mangel. Vgl. diskutiert daraufhin die Bedeutung seiner Meth., um gegebenenfalls Mangel an Spurenelementen im Boden nachzuweisen. (Biochemic. J. 42, 534—38. 1948.) 273.6300

A. G. Osstaschewski, *Die Prüfung der parasitociden und toxischen Eigenschaften des DDT-5 bei ektoparasitären Erkrankungen von Tieren.* DDT-5 (I) zeigt nur schwache acaricide Wrkg. bzgl. Krätzmilben der Gattung *Psoroptes*, während die insekticide Wrkg. auf schmarotzende Insekten der Haustiere (z. B. Haar- u. Federläuse) vorzüglich ist; eine einmalige I-Behandlung der gesamten Hautoberfläche tötet innerhalb weniger Stdn. alle derartigen Hautparasiten, dabei sind für Rinder u. Pferde 400—500 g, für erwachsene Schweine 150—200 g u. für Hühner 10—15 g I erforderlich. — Bei Hautverletzungen kann die Behandlung, bes. bei Hühnern, zu Vergiftungen mit tödlichem Ausgang führen, außerdem ist I ein starkes Darmgift. Kommt es in den Verdauungsapp., treten schwere tox. Erscheinungen (hämorrhag. Entzündungen des Magen-Darm-Traktes) auf, die in schweren Fällen zum Tode führen können. Wegen der ausgesprochenen Toxizität des I ist seine Anwendung in der tierärztlichen Praxis nicht ungefährlich u. erfordert noch eingehende Untersuchungen. (Ветеринария [Tierheilkunde] 25. Nr. 3. 32—34. März 1948. Ukrain. Inst. für exp. Tiermed., Abtlg. für Pharmakol. u. Chemotherapie. 336.6312)

P. A. Buxton, *The Louse, an account of the lice which infest man, their medical importance and control.* London: E. Arnold & Co. 1947. (104 S.)

Eilh. Altrud Mitscherlich, *Pflanzenphysiologische Bodenkunde.* Berlin: Akademie-Verlag. 1948. (23 S. m. Abb.) 8°. = Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Vorträge u. Schriften. H. 28. DM 2,—

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

M. A. Schibakow, *Einige Eigenarten der Eisenerzlagerstätten Westsibiriens.* Es handelt sich um Lagerstätten des kontaktmetasomat. Typs. Haupterzminerale sind Magnetit. Daneben treten Pyrit, seltener Magnetkies, Zinkblende, Kupfersulfide u. Bleiglanz auf. Die Gehh. an SiO<sub>2</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind relativ gering, was den Erzen zusammen mit dem beträchtlichen Geh. an Erdalkalicarbonaten gute Vorhüttungeisigg. gibt. Andererseits wirken sich erhebliche Beimengungen an S u. Zn störend aus. — Der mittlere Fe-Geh. der gewonnenen Erze liegt zwischen 45 u. 50%. Vielfach treten erzreiche Partien in Wechsellagerung mit Skarnen auf, deren Fe-Geh. zwischen 25 u. 30% liegt. Erzarme bis erzfreie Einschaltungen kommen jedoch ebenfalls vor. (Горный Журнал [Berg.-J.] 122. Nr. 3. 3—4. März 1948.) 371.6354

W. S. Debenham, *Betrachtungen über die Verwendung feuerfester Kohlesteine im Hochofen.* Kohlesteine sind wesentlich beständiger gegen den Angriff von fl. Eisen, Schlacke u. CO als die üblichen Ausmauerungen. Bei 1600° können sie Belastungen von 1,7—6,3 kg/qcm ohne Verformung aushalten, wobei die lineare Schrumpfung nur 0,8% beträgt. Ofenkonstruktionen mit feuerfesten Kohlesteinen werden in Schnittzeichnungen wiedergegeben. (Steel 123. Nr. 2. 110—13. 12/7. 1948. Pittsburgh, Carnegie-Illinois Steel Corp.) 393.6370

F. Rapatz, *Auskleidung der Schmelzöfen und Stahlgüte.* Die Forderung an eine ideale Ofenzustellung, möglichst haltbar zu sein u. sich an den Rkk. zwischen der Ofenschlacke u. dem Stahlbad nicht zu beteiligen, kann nur angenähert erfüllt werden. Bas. Reaktionsschlacke u. bas. Ofenzustellung ermöglichen Entphosphorung, Entschwefelung u. Desoxydation vollständiger als saure Schlacke. Die aus bas. Herdzustellung entstandenen Fremdeinschlüsse sind im allg. im Stahl weniger schädlich als die aus saurer Zustellung sich ergebenden, weil letztere bei Walztemp. bildsam u. glasig sind u. zusammenhängendere Trennschichten ergeben als die kristallinen, beim Walzen zerbröckelnden, bas. Schlackeinschlüsse. Bei Walztemp. schm. Einschlüsse rufen, ähnlich den leicht schm. Sulfiden, rotbruchartige Erscheinungen hervor; dies kann bei saurer Schlacke mitunter der Fall sein; an sich können aber auch leicht schm. bas. Einschlüsse dieselbe Wrkg. haben. Für den bas. S.-M.-Ofen ist der Magnesitherd vorzuziehen. Für den Lichtbogenofen ist Dolomitherdfutter zu wählen. Verlässlich haltbare bas. Decken statt saurer wären ein bedeutender Fortschritt. Die saure Zustellung des kernlosen Induktionsofens (Hochfrequenzofens) beeinträchtigt seine Brauchbarkeit; die Entw. einer haltbaren bas. Zustellung wird

angeregt. Zum Schluß wird auf die Entw. der neuzeitlichen Schlackenreaktionsverff. hingewiesen. (Radex-Rdsch. 1948. 9—14. April. Kapfenberg.) 112.6370

**Pierre Bettembourg**, *Basische Ofenköpfe und Gewölbe bei europäischen Siemens-Martin-Öfen*. Überblick über bauliche Einzelheiten u. Erfahrungen mit ganz bas. Zustellungen. (Metal Progr. 52. 403—10. Sept. 1947. Frankreich, Pompey Steel Works Meurthe-et-Moselle.) 112.6370

**L. Hütter**, *Fortschritte im Bau von Elektrolichtbogenöfen*. Überblick. (Radex-Rdsch. 1948. 15—26. April. Radentheim.) 112.6370

**F. Goederitz**, *Formsandlagerstätten im nördlichen Harzvorland*. Nach einem Überblick über die Vorkk. u. die allg. Anforderungen an Formsande für Leicht- u. Schwermetallguß wird gezeigt, daß die „Subhercyno Kreidemulde“ große Mengen von für Gießereizwecke geeigneten Mager- u. Fettsanden birgt, deren Vorkk. großenteils erforscht u. festgelegt wurden. (Arch. Metallkunde 2. 37—46. Febr. 1948.) 399.6382

**Aksel K. Prestrud**, *Entschwefelung und Roheisenschlacken*. Neben der Basizität der Schlacke spielen für ihre S-reinigende Wrkg. auch ihre Viscosität u. bes. die Temp. eine Rolle. Die Zus. der Schlacke u. der dadurch bedingte F. bestimmen die Betriebstemp. beim elektr. Roheisenschmelzen, während beim Hochofenbetrieb die Temp. unabhängig vom F. der Schlacke geregelt werden kann. Den besten Maßstab für das Entschwefelungsvermögen der Roheisenschlacken liefern die R-Werte von HOLBROOK u. JOSEPH (C. 1936. II. 1785). Man kann die Schlacken nicht als fl. Gemisch der beteiligten Oxyde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  betrachten, sondern als Lsgg. von Mineralien in wechselndem Verhältnis. Die scheinbar höhere Entschwefelungswrkg. der Hochofenschlacken gegenüber den Schlacken aus elektr. Öfen ergibt sich im wesentlichen daraus, daß die Beschickung beim Hochofen mehr S enthält. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 7. 4—11. Jan. 1947.) 185.6400

**Theo Kootz und Werner Holtmann**, *Über den Stickstoffgehalt von Roheisen*. Unterss. des N-Geh. bes. von THOMAS-Roheisen u. seinen Schlacken ergaben, daß im Hochofen von dem auf mittelbarem Wege red. weichen Eisen S u. N vom Koks aufgenommen werden, bevor aufgekohlt wird; das Eisen enthält bei 1,2% C etwa 0,020% N. Der P wird vor der Aufkohlung vom Eisen reduziert. Mit ansteigendem C im Eisen wird der N langsam wieder ausgetrieben. Aber erst die Red. von Si führt zu stärkerer Entstickung des Eisens in ausscheidbarer Bindung u. zu einer N-Ansammlung in der Schlacke. Der im Roheisen verbliebene Anteil an „schwerlösl.“ Nitrid wird im Konverter während des Blasen wieder in dem Maße in „lösl.“ N umgesetzt u. vom Eisen aufgenommen, wie Si aus dem Eisen herausbrennt. (Stahl u. Eisen 68. 378—83. 7/10. 1948. Duisburg-Hamborn bzw. Düsseldorf.) 112.6400

**Erwin Eickworth**, *Stickstoffgehalt von Thomasstahl und Roheisen*. Unterss. über den Zusammenhang zwischen dem N-Geh. des Roheisens u. dem des THOMAS-Stahles ergaben, daß ein Einfl. der Hochofen- u. der Mischer-Durchsatzgeschwindigkeit auf den N-Geh. im THOMAS-Stahl insofern besteht, als mit steigendem Durchsatz dieser N-Geh. zunimmt. Im Mischer findet eine starke Entstickung des Roheisens statt; bei langsamem Hochofengang setzt schon im Gestell des Ofens ebenfalls eine starke Entstickung ein (Mischerereffekt). Der P-Geh. eines Roheisens aus einem Mischer mit geringer Durchsatzgeschwindigkeit nimmt bereits während der C-Periode im Konverter stark ab, wodurch die P-Periode verkürzt u. daher die N-Aufnahme gehindert wird. Ein Einfl. der P- u. Si-Gehh. im Roheisen auf den N-Geh. im Fertigstahl ist nicht erkennbar. (Stahl u. Eisen 68. 383—87. 7/10. 1948. Dortmund.) 112.6408

**Herbert Jurich und Walter Eilender**, *Beeinflussung des Stickstoffgehaltes von Klein-konverterstahl durch verschiedenartigen Blasen*. Der N-Geh. war beim Draufblasen niedriger als beim Durchblasen; die als n. bezeichneten Schmelzen wiesen den höchsten N-Geh. auf. Die Erhöhung des Flüssigkeitsgrades der Schlacke brachte beim Draufblasen keine Vorteile. Auf die Höhe des N-Geh. war von wesentlichem Einfl. der innerhalb des Bades zurückgelegte Weg in Verb. mit der Berührungsmöglichkeit zwischen Bad u. Luft. Der Frischverlauf sowie die Abhängigkeit des N-Geh. von einer guten Entgasung des Bades werden besprochen. Mit steigender mittlerer Windmenge, mit Erniedrigung des Endwinddruckes u. mit Abnahme von Blasdruck u. Blaszeit ergab sich ein Abfall des N-Gehaltes. Ein Ferrosiliciumzusatz während des Blasen führte zu keiner Erhöhung des N-Gehaltes. Von der Temp. war der N-Geh. unabhängig. Ein hoher, nicht zu früh zurückgestellter Anfangsdruck u. ein niedriger Endwinddruck ergaben sich als zweckmäßig. Durch die Desoxydation nahm der N-Geh. zu, was durch die Ferromanganzugabe nur teilweise erklärbar ist. Die O-Gehh. lagen nach dem Frischen bei den Schmelzen mit dünnfl. Schlacke höher als bei denen mit zäher Schlacke.

Nach dem Desoxydieren war dies jedoch nicht mehr der Fall. Der Abfall des N-Geh. mit zunehmendem O-Geh., der sich innerhalb der einzelnen Blasarten ergab, bedeutet nicht gleichzeitig eine Abnahme des O-Geh. mit der Zunahme des N-Geh. von den daraufgeblasenen zu den n. Schmelzen. (Stahl u. Eisen 68. 387—95. 7/10. 1948. Gelsenkirchen bzw. Aachen.) 112.6408

**Wilhelm Völker, Versuche mit chromfreien hitzebeständigen Stählen.** Die Zus. der untersuchten Cr-freien Stähle hielt sich in etwa folgenden Grenzen:

% C	% Mn	% Si	% Al	% Ti	% Ni
0,06—0,3	n.	n	bis 14	—	—
0,03—0,1	n.	1,4—3,7	3,3—6	—	—
0,06—0,12	n.	n.	0,3—15	1,1—12,2	—
0,10—0,13	17,0—17,6	n.	4,5—11,1	—	—
0,07—0,12	17,0—17,5	1,2—2,4	4,3—8,3	—	—
0,08—0,09	17,0—17,5	n.	6,8—9,8	1,2—3,1	—
0,10—0,13	17,2—18,0	1,3—1,8	5,8—8,3	—	1,5—2,5

Legierungen mit 10 Al u. solche mit über etwa 3 Si u. 1,5 Ti erwiesen sich als zu spröde. Die Zus. der Legierungen, die bei 800—1000° u. darüber verwendbar erscheinen, liegt bei 3,5—7 Al, 0,5—2,5 Si, bis 1 Ti u. möglichst geringem C-Geh.; diese Stähle sind rein ferritisch. Ein austenit.-ferrit. Stahl mit einer Zunderbeständigkeit bis 800°, guter Schweißbarkeit u. sehr hohen Festigkeitseigg. enthält 0,11 C, 4,6 Al, 17 Mn u. 1,4 Si. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 49—54. 1948.) 112.6410

**Richard Weber, Eigenschaften und Anwendung metallischer Gleitlagerwerkstoffe.** Die Gleiteigg. der Lagerwerkstoffe aus Sn-, Pb-, Cu- u. Al-Legierungen sowie von Gußeisen u. Sintereisen werden auf Grund von Laboratoriumsunterss. u. Bewährung in der Praxis besprochen. Einige Legierungsgruppen unterscheiden sich stark in den Gleiteigg.; jedoch überschneiden sich die betrachteten Eigg. zum Teil erheblich. Eine schärfere Trennung ist bei den physikal. u. mechan. Eigg. möglich. Kein Lagerwerkstoff erreicht ein Optimum hinsichtlich physikal.-mechan. Eigg. u. Gleiteigg., so daß fast immer Kompromißlösungen unter Bevorzugung einer Eig. notwendig sind. Hochleistungslager werden zweckmäßig als Dreistofflager ausgeführt. Zur Gruppe der weichen Lagermetalle gehören Pb-Lager-Legierungen, für höhere Anforderungen Pb-Bronze-Verbundlager, Zn-Lagerwerkstoffe, zum Teil in Stahlverbundausführung, u. weiche Al-Lagerwerkstoffe. In der Gruppe der harten Lagerwerkstoffe werden Sn-Bronzen, Sondermessinge, Pb-Bronzen u. Al-Mehrstoffbronzen sowie harte Al-Legierungen verwendet. An die Stelle von Rotguß treten Zn-Lagerwerkstoffe. Gußeisenlager genügen nur bei kleinen Beanspruchungen. Poröse Sinterwerkstoffe sind bes. für kleine Gleitgeschwindigkeiten geeignet. Auf die Verff. zum Aufbringen von Schichten durch elektrolyt. Abscheidung, Aufspritzen u. Aufsintern u. ihre Vorteile (Erreichung gleichmäßiger Qualität der Laufsicht, Werkstoff u. Zeitersparnis, kein Anwärmen der Stützschele) wird hingewiesen. Schrifttum. (Z. Metallkunde 39. 240—47. Aug. 1948. Frankfurt a. M., Metallges.) 393.6420

**Alfred Schulze, Über eine neue Widerstandslegierung der Kupfer-Mangan-Gruppe für Normalwiderstände.** (Vgl. C. 1948. II. 346.) Berichtet wird über die von HEUSLER entwickelte „Widerstandslegierung 306“, einen zur Gruppe Cu-Mn gehörenden Werkstoff, der ein dem Manganin sehr ähnliches Verh. zeigt. Der spezif. Widerstand dieser Legierung beträgt bei 20°  $0,31_8 \Omega \frac{\text{qmm}}{\text{m}}$ . Die Thermokraft gegen Cu ist in der Umgebung

der Raumtemp. etwa  $1 \mu\text{V}/\text{Grad}$ . Die Widerstandstemperaturkurve (zwischen -190 u. +150°) hat den für Cu-Mn-Legierungen charakterist. S-förmigen Verlauf. Bei Raumtemp. ist er parabelförmig. Der Temp.-Koeff. liegt in der Größenordnung von  $10^{-6}$ . Die Legierung eignet sich zur Herst. von Normal- bzw. Präzisionswiderständen. (Metall 1948. 291—95. Sept. Weida (Thür.), Deutsches Amt für Maß u. Gewicht.) 399.6432

—, **Aluminium im Dienste der Wissenschaft.** Es werden die Vorteile hervorgehoben, die durch die Verwendung von Al infolge seiner hohen Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit u. niedrigen Wichte für die Herst. von verschied. Meßinstrumenten u. Geräten für chem., opt. u. elektr. Zwecke erzielt werden. (Light Metals [London] 10. 408—17. Aug. 1947. — Werkstatt u. Betrieb 81. 302. Okt. 1948.) 118.6442

**Ellisabeth Schulz, Mikroskopische Untersuchungen bei der Veredelung von Silumin.** Ausgegangen wurde von dem Auftreten des Silumins in 2 Modifikationen entsprechend



der Ausbildg. des prim. ausgeschiedenen Si in körniger bzw. lamellarer Form. Die Veredlungsvorgänge sind mit dem Vorhandensein des Na als Legierungsbildner zu erklären. Normal veredeltes Gefüge besteht aus einem tern. Eutektikum aus Al, Si u. einer Na-haltigen Phase. Die Zus. des Eutektikums ist 13,5% Si, etwa 0,009% Na u. Al als Rest. Unterveredlung liegt vor, wenn bin. Al-Si-Eutektikum, Überveredlung, wenn Al- u. Na-haltige Phase neben tern. Eutektikum auftreten. Bei hohem Na-Geh. erstarrt prim. die Na-haltige Phase. Die Löslichkeit von Na in Al beträgt etwa 0,003% bei Erstarrungstemperatur. Mg setzt den Na-Bedarf zur Erzielung der Vergütungswrkg. herab u. verzögert den Na-Ausbrand. Die Wrkkg. der Gefügeverfeinerung durch Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit u. durch Na-Veredlung werden miteinander verglichen. Die Unterss. sind in erster Linie durch eine von WOLBANK ausgearbeitete zuverlässige Na-Bestimmungsmeth. auf spektrochem. Grundlage ermöglicht worden. (Z. Metallkunde 39. 123—28. April 1948. Frankfurt a. M., Metallgesellschaft A. G., Metall-Labor.) 271.6442

**Karl Wellinger und Artur Hofmann, Prüfung metallischer Werkstoffe in der Kälte.** Zugverss. mit Feinmessungen u. Schwingungsverss. wurden bei Temp. zwischen +20 u. -180° mit neuartigen Versuchseinrichtungen durchgeführt. An 3 Leichtmetallen (Rein-Al mit 0,11[%] Si; Al-Mg-3 mit 0,37 Mn, 2,8 Mg; u. Al-Mg-Mn mit 2,04 Mn, 2,29 Mg) wurden die Eigenschaftsänderungen des Werkstoffes in der Kälte bestimmt, nämlich die effektive Zugfestigkeit, Trennfestigkeit, Streckgrenze, Wechselfestigkeit, Bruchdehnung, Bruchinschnürung u. Gleichmaßquerschnittsverminderung. Die Eigenschaftsänderungen können durch Gegenüberstellung des Temp.-Einfl. von Formänderungswiderstand u. Formänderung erklärt werden. Die Wechselfestigkeit wird bei den untersuchten Werkstoffen nur wenig erhöht. An Hand des Schrifttums wird der Kälteeinfl. auf die mechan. Eiggg. der techn. wichtigsten Metalle,  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Eisen, Al, Cd, Cu, Mg, Pb u. Zn, erläutert. Die Krystallisationsform ist grundlegend für das Verh. in der Kälte. So zeigen gleiche Krystallisationsformen gleichartige Änderungen der mechan. Eigenschaften. (Z. Metallkunde 39. 233—39. Aug. 1948. Stuttgart, Materialprüfungsanst.) 393.6480

**H. J. Seemann und M. Dudek, Ein verbessertes Beizverfahren zur Schnellprüfung von Al-Cu-Mg-Verbundstoffen auf Kupferdiffusion.** Das Verf. wird durchgeführt mit einer Lsg., die aus 2 (Teilen) HCl (37%ig.), 1 HF (38%ig.) u. 10 W. besteht. Das Beizen mit dieser Lsg. bewirkt bereits bei einer geringen Cu-Diffusion eine deutliche Verfärbung, die mit dem Diffusionsgrad stetig zunimmt. Das Verf. ist anwendbar bei Plattierungen aus Rein-Al, Al-Mg-Si u. Al-Mn. (Metalloberfläche 2. 84—87. April 1948.) 118.6480

**William J. Harris jr., Vergleich zwischen metallographischer und röntgenographischer Bestimmung des Restaustenitgehalts.** Metallograph. Best. an einem Schliiff eines Stahles mit 1% C u. 1,4% Cr in 4 verschied. Anlaßzuständen nach Ätzung mit 4% HNO<sub>3</sub> + 1% „Zephiran-Chlorid“ u. Ausmessung nach HURLBUT ergeben wesentlich bessere Übereinstimmung mit der röntgenograph. Best. nach AVERBACH als nach Ätzung mit HNO<sub>3</sub> allein. Die Ursache für diese Wrkg. eines Zusatzes von „Zephiran-Chlorid“ konnte nicht ermittelt werden. (Nature [London] 161. 315—16. 28/2. 1948.) 305.6482

**T. J. Palmer, Bronzeschweißung von Gußeisen.** Geschweißt wird nicht mit Bronze, sondern mit Cu-Zn-Legierungen, meist  $\alpha$ - $\beta$ -Messing (z. B. Ms 60 mit 1% Si) oder zur Erreichung höherer Härte u. Festigkeit mit Ni- oder Mn-Zusätzen (hier Farbe der Schweißung ähnlich der des Gußeisens). Diese Schweißung wird vom Vf. als ein Mittel Ding zwischen Hartlöten u. Schweißen bezeichnet; die Schweißtemp. beträgt 925 bis 950°, bei der das Gefüge des Gußeisens noch nicht verändert, wohl aber von dem geschmolzenen Schweißdraht „benetzt“ wird. Die Verff. zur Vorbereitung der Oberfläche (Blankbürsten, Bestreuen mit KClO<sub>3</sub>), Vorwärmen (200—300°), ferner die Verhinderung des Reißens der Schweiße beim Abkühlen infolge verschied. Ausdehnungskoeff. von „Bronze“ u. Gußeisen (Hämmern der Schweißung bei 800° bei dicken Stücken), u. die Anwendungsgebiete werden besprochen. (Iron Coal Trades Rev. 152. 353—56. 13/8. 1948.) 393.6504

**F. Erdmann-Jesnitzer, Fortschritte auf dem Gebiet der Automaten-schweißung unter Anwendung von Flußmitteln in Rußland.** Die Schweißverff. entsprechen etwa dem Elliraverf. u. dem Einlogeschweißverfahren. Bes. werden die Rkk. zwischen Schmelzbad u. Flußmittel erörtert, wobei der S-Rkk. hinsichtlich des Eisensulfidanteils u. der Warmbrüchigkeit besondere Bedeutung beigemessen werden. Flußmittel mit hohem Mn-Geh. ergeben mit C-armen Schweißdrähten die gewünschte Schweißgüte, wenn der Grundwerkstoff nicht mehr als 0,03% S u. das Flußmittel nicht mehr als 0,15% S enthält. Zum Schweißen bei Frost eignet sich ein beruhigt erschmolzener Brücken-

baustahl mit 0,15—0,20(%) C, 0,4—0,6 Mn, 0,15—0,25 Cr u. bis 0,05 S u. 0,045 P. Es werden die Überlegungen mitgeteilt, die zu einem brauchbaren Verf. zur Unters. der Neigung zum Spröbruch führen. Die zu diesem Zwecke in Deutschland übliche Aufschweißbiegeprobe wird abgelehnt, da sie den wirklich auftretenden Zerstörungen nicht entspreche u. die tiefen Temp. (bis  $-40^{\circ}$ ) nicht berücksichtige. (Technik 3. 412—14. Sept. 1948.) 393.6506

K. B. Young und H. I. Nichols, *Versprödung durch Wasserstoff beim autogenen Preßschweißen*. Unlegierter Stahl mit 0,79% C versprödete durch ein örtliches Erhitzen mit einer leichtreduzierenden Sauerstoff-Acetylen-Flamme; durch nachfolgendes Glühen konnte seine Zähigkeit wiederhergestellt werden. Eine Gasanalyse des Stahles ergab eine merkbare Erhöhung seines  $H_2$ -Geh. nach dem Erhitzen in der reduzierenden Flamme. Vff. nehmen an, daß diese Gasaufnahme die Ursache für die Versprödung des Stahles ist. Diskussion. (Weld. J. 27. 30—32 S. Jan. 272 S. Mai 1948. Ottawa, Bureau of Mines.) 112.6506

R. Wock, *Der gegenwärtige Stand der Schweißspannungsforschung*. Zusammenfassung mit Angabe des wichtigsten Schrifttums. (Trans. Inst. Weld. 11. 142—47. Aug. 1948.) 393.6506

William C. Long, *Schlagversuche mit Schweißungen*. Die beiden nach dem „Guillotine-Typ“ arbeitenden verwendeten Maschinen führen Schlagvers. mit großer bzw. kleiner Schlagarbeit auf die einseitig eingespannten geschweißten Maschinenteile durch. Es wurde keine eindeutige Beziehung zwischen Schlag- u. stat. Zugbeanspruchung ermittelt. Dagegen gaben die Schlagvers. (Schlagarbeit u. Bruchaussehen) gute Hinweise auf die Güte der Schweißung u. der Elektrode. (Metal Progr. 54. 43—45. Juli 1948. Dayton, O., General Motors Corp.) 393.6506

—, *Saure Reinigungsemulsion für Spritzgußteile aus Zinklegierungen*. Vor dem Aufbringen eines galvan. Überzugs werden die Gußstücke mit einer Fl. behandelt, die 10% „Dykasol“ enthält, eine saure Emulsion, deren Zus. nicht angegeben ist. Es soll ein Abblättern des Überzugs beim Erhitzen vermieden werden. Außerdem soll sich in vielen Fällen eine besondere Dampffettung erübrigen. Die Behandlung ist nicht anwendbar bei Zn-Legierungen mit mehr als 1% Cu. (Iron Age 161. Nr. 25. 79. 17/6. 1948.) 271.6512

W. Schöning, *Elektrolytisches Polieren und seine Anwendung*. Die Vorteile des elektrolyt. Polierens gegenüber dem mechan. Polieren werden dargelegt. Sie bestehen in leichter u. schneller Durchführbarkeit des Verf., Unabhängigkeit von der Form der Gegenstände u. besserem Nachw. von Gefügeeinzelheiten. Wenn auch das elektrolyt. Polieren kein Ersatz für Vorpolieren von Guß-, Stanz- oder Schmiedeteilen ist, sofern eine vollkommen glatte Oberfläche erreicht werden soll, so kann damit aber ein gleichmäßiger Glanz der Oberfläche erreicht werden. Angewendet wird das elektrolyt. Polieren bei Stahl vor dem Plattieren mit Ni, Cr, Cu oder Ag, bei nichtrostendem Stahl, der sich mechan. schwer polieren läßt, bei Messing, Cu u. Al vor dem Galvanisieren, bes. der Glanzvernickelung, bei Ni-, Cu- u. Ag-Plattierungen, wodurch nur geringe Mengen des Überzugs abgetragen werden, bei der Herst. opt. Spiegel aus Rein-Al u. zur Feinstbearbeitung von geschliffenen oder geläppten Maschinenteilen. Die Festigkeitseig. u. das elektr. Verh. von Werkstoffen können durch das elektrolyt. Polieren verbessert werden. Weitere Vorteile bietet das Verf. bei Korrosions-, Röntgenstrahlendiffraktions- u. Elektronendiffraktionsunters. u. bei Mikrohärtprüfungen. (Technik 3. 397—98. Sept. 1948.) 118.6514

H. W. Greenwood, *Schmelzspritzverfahren*. Allg. Überblick. Hingewiesen wird bes. auf das Aufspritzen von Zn oder Al sowie anderer, durch Zerstäuben in der Spritzpistole plast. werdender Stoff wie Polythen, Thiokol, synthet. Gummi, Ebonit, Schellack, Schwefel u. Bitumen. (Machinery Lloyd (Continent. Edit.) 20. 65—68. 21/2. 1948.) 118.6516

H. Reininger, *Die Weiterentwicklung der Spritzmetallisierung und ihrer Anwendungsgebiete*. Übersicht über das Schrifttum aus den Jahren 1938—1944. (Technik 3. 437 bis 443. Okt. Bad Schandau.) 118.6516

H. Reininger, *Eigenschaften gespritzter Metallüberzüge*. (Vgl. C. 1948. II. 1004.) Durch die Art des Spritzpistolentyps, die Spritzbedingungen selbst (Art u. Druck der Brenngase u. Preßluft oder anderer Treibgase, Spritzweite, Drahtvorschub, bespritzte Längen) u. durch die Schichtdicke der aufgespritzten Überzüge können ihre Eig. weitgehend beeinflusst werden. Besprochen werden im einzelnen die spezif. Gewichte u. Dichten, die Dichtigkeit, die Porosität, die elektr. Leitfähigkeit, die Festigkeit u. Haftfestigkeit, die Härte u. der Korrosionsschutzwert der Überzüge. (Metalloberfläche 2. 185—92. Sept. 213—18. Okt. 1948. Bad Schandau.) 118.6516

N. T. Kudrjawzew, A. I. Lipowetzkaia und K. N. Charlamowa, *Beschleunigung der kathodischen Abscheidung in Zink-Elektrolytlösungen*. Der Einfl. von Zusätzen u. der Durchmischung in Zn-Elektrolytbädern auf die Größe der zulässigen Kathodenstromdichte u. die Tiefenstreuung der Bäder wurden untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß nicht einer von den geprüften Zusätzen wie K-Rhodanid, Na-Cyanid,  $H_2O_2$ , K-Persulfat, K-Permanganat, Gelatine, Leim, Glycerin, Stärke, Kolophonium, Na-Sulfit, Cd-Sulfat mit Ausnahme der schon früher vorgeschlagenen (Sn, Pb, Hg) einen wesentlichen Einfl. auf den Kathodenprozeß ausübt. Eine Durchmischung des Bades erhöht unabhängig von der Gasart (Druckluft,  $O_2$ ,  $H_2$ ) wesentlich (2—3mal) die obere Grenze der zulässigen Kathodenstromdichte, wodurch die Zn-Abscheidung beschleunigt wird. Die obere Grenze der zulässigen Stromdichte wird mit der Vergrößerung der Durchmischungsgeschwindigkeit erhöht. Bei sonst gleichbleibenden Elektrolysebedingungen erniedrigt die Durchmischung unwesentlich die Tiefenstreuung der Zinkbäder. Eine Veränderung der Stromdichte u. der Temp. in den durchmischten Bädern zeigt keinen merklichen Einfl. auf die Tiefenstreuung. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1947. 187—90. Mai.) 310.6522

J. Ireland und E. S. Hedges, *Die Verzinnungsindustrie in den USA*. Allg. Ausführungen über den Einfl. der Vorbehandlung u. der Abscheidungsbedingungen auf die Eigg. elektrolyt. Sn-Überzüge. Als Elektrolyte kommen am meisten in Betracht: Na-Stannat, Stanno-Phenol-Sulfonat, das Dupont-Halogen-Bad u. K-Stannat. Zum Abscheiden von Sn-Pb-Legierungen für Lagerzwecke werden neuerdings vielfach Borfluoridbäder verwendet. Berichtet wird ferner über eine kontinuierlich arbeitende Verzinnungsanlage für Stahlbänder, bei der das verzinnte Band durch kathod. Behandeln mit einer alkal. Chromat-Phosphat-Lsg. mit einem oxyd. Schutzfilm versehen wird. (Sheet Metal Ind. 25. 931—32. Mai 1948.) 271.6524

\* American Cyanamid Co., übert. von: Robert B. Booth, *Thiocarbanilid für die Schwimmaufbereitung*. Durch Zusatz von nicht mehr als 10% Dithiophosphat, Xanthat oder wasserlös. Mercaptobenzothiazol als filmbildende Reagenzien kann die Wirksamkeit von Thiocarbanilid als Schaumschwimmaufbereitungsmittel bedeutend verbessert werden. Der Film kann aufgebracht werden durch Vermahlen der Bestandteile oder durch trockenes Mischen. So führt z. B. die Behandlung von Thiocarbanilid mit 5%  $NH_4$ -Di-sek.-butyldithiophosphat bei der Flotation von sulfid. Cu-Erz zu einer Ausbeute von 90,97%. (E. P. 596 522, ausg. 6/1. 1948.) 802.6363

\* Per Gunnar Brundell und Stig Harold Tjernström, *Gewinnung von Metallen und Oxyden aus bituminösen Schieferen*. Zwecks Gewinnung eines oder mehrerer Metalle, wie V, Mo, W, Ti u. Fe werden die bituminösen Schiefer zunächst an der Luft zur Zers. der Sulfide geröstet. Dann wird das Röstgut unter reduzierenden Bedingungen mit soviel bas. Schlackenbildnern geschmolzen, daß die Viscosität der gebildeten Schlacke verringert wird, aber ohne daß die Basizität der Schlacke 60% überschreitet. Es entstehen ein Metallbad, aus dem die Metalle gewonnen werden können, u. eine  $SiO_2$ -reiche Schlacke. Für das Verf. geeignete Schiefer enthalten 2—10% S. Beim Schmelzen verbleiben erhebliche Mengen an Fe, V u. a. wertvollen Metallen in der Schlacke, sofern nicht der S-Geh. unter 1% gesenkt wird. Der Geh. an reduzierenden Stoffen beim Schmelzen muß die theoret. zur vollständigen Red. der Oxyde des Fe, Ti, V, Mo u. W erforderliche Menge übersteigen. Die Schmelztemp. betragen 1500—1800°. Wenn die Basizität der Schlacke auf über 60% steigt, findet eine steigende, unerwünschte Bldg. von Carbiden statt. Die Schlacke, die den Hauptteil von  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , MgO u. CaO des Schiefers enthält, wird fein gemahlen u. mit Säuren ausgelaugt, um  $Al_2O_3$  u.  $K_2O$  zu gewinnen. (E. P. 590 552, ausg. 22/7. 1947.) 802.6381

Carpenter Steel Co., Reading, übert. von: Maurice C. Fetzer, Wyomissing, und William H. Kemper, Temple, Pa., V. St. A., *Kalt fräsbare Stahl* enthält 0,05—0,15(%) C, 0,1—1 Mn, 0,1—0,25 Si, 4—10 Cr, 0,—05 V u. gegebenenfalls 0,9—3 Mo u./oder 1,5 bis 3 W. Dieser Stahl hat, wenn er von 1700—1900° F (927—1038° C) an der Luft gekühlt wird, eine Härte von etwa 25—43 Rc u., wenn in Einsatz gehärtet wird, eine Harteschicht mit 60—65 Rc nach Luftabkühlung von 1700—1900° F. Die Stähle mit Mo u./oder W besitzen eine Einsatzhärteschicht von 55—57 Rc nach an die Lufthärtung anschließendem Anlassen 1 Stde. lang bei 800° F (427° C). (A. P. 2 449 806 vom 12/6. 1945, ausg. 21/9. 1948.) 802.6411

Thos. Firth & John Brown Ltd., übert. von: Alfred Everett Thornton, Sheffield, England, *Austenitische Stähle für Verbrennungsmotore* enthalten 0,35—0,9(%) C, 3—7 Cr, 9—16 Ni, 0,5—12 Cu, 3,5—6 Mn, 0—2 Si u. eine geringe Menge eines carbid-

bildenden Elements, wie V, W, Ti u. Nb. Die Stähle werden bei 700—750° normalisiert, um die besten Festigkeitseigg. zu erreichen. Beispiel: 0,49 C, 5,5 Cr, 13,5 Ni, 2 Cu, 5 Mn, 0,72 Si u. 0,32 V. (A. P. 2 449 023 vom 2/7. 1946, ausg. 7/9. 1948. E. Prior. 9/7. 1945.) 802.6411

\* International Nickel Co. of Canada, Ltd., übert. von: Leonard B. Pfeil, *Kriechfeste Legierung*. Eine Legierung mit bis zu 30(%) Cr, bis zu 0,5 C u. allein oder zu mehreren 0,02—5 Ti, 0,05 Co, 0,05—10 Mo, 0,05 W, 0,05—5 Be, 0,05—5 V, Rest Ni wird genügend lange Zeit auf 1075° oder höher erhitzt u. dann abgeschreckt. (Can. P. 444 632, ausg. 21/10. 1947.) 802.6435

Herbert R. Hanley, Rolla, Mo., und James H. Jacobs, Boulder City, Nev., V. St. A., *Elektrolytische Mangangewinnung*. Um eine Oxydation u. Ausscheidung beträchtlicher Mn-Mengen an der Anode zu verhüten, verwendet man Anoden aus einer Pb-Legierung mit 1—3% Ag u. arbeitet mit einem Diaphragma für die Anoden u. einem sauren Anolyten. Bei einer anod. Stromdichte von 28—58 Amp/sq. ft. (ca. 3,0—6,2 Amp/qdm) beträgt die Stromausbeute mindestens 50%. An der Anode wird nur ein dunkelbrauner Schutzfilm niedergeschlagen, während der Anolyt vollkommen klar bleibt. (A. P. 2 439 805 vom 4/8. 1942, ausg. 20/4. 1948.) 818.6437

Martin J. Barker, San Francisco, Calif., V. St. A., *Amalgamation von Gold*. Um aus Au-haltigen Erzen auch das feine u. oxydierte Au gewinnen zu können, leitet man die Erztrübe durch eine Rinne mit hölzernen Seitenwänden u. einem Boden aus mehreren Cu-Platten, die zur Bldg. mehrerer quer liegender Hg-Sümpfe schräg zur Waagerechten liegen, so daß die Kante einer Platte tiefer als die der folgenden liegt. Die Abstände sind so angeordnet, daß sich der Trübestrom an ihnen stößt u. in innige Berührung mit dem Hg kommt. Über jedem Hg-Sumpf erstreckt sich eine zylindr. Elektrode aus Cu oder dgl. quer über die Rinne. Die Elektroden liegen im Trübestrom u. sind in der Höhe verstellbar. Sie sind mit dem positiven Pol einer Gleichstromquelle verbunden, deren negativer Pol mit den Cu-Platten in Verb. steht. (A. P. 2 442 753 vom 27/11. 1945, ausg. 8/6. 1948.) 818.6463

Permanent Metals Corp., übert. von Harold P. Anderson, Mountain View, Calif., V. St. A., *Herstellung von Magnesiumpulver*. Krystallines Mg, wie es bei der Kondensation des sublimierten Mg-Dampfes entsteht, wird zunächst in einer bestimmten Längsrichtung platt gedrückt, zweckmäßig durch Kaltwalzen, u. dann werden die durch diese Behandlung spröde gewordenen Krystalle durch Stampfen u. Hämmern in einem Hammerwerk pulverisiert. Das Pulver wird gesiebt, u. das größere Korn wird ein zweites Mal durch das Hammerwerk geschickt. Das Endprod. ist ein ausgezeichnetes Blitzlichtpulver, das sich mit einer geringen Menge KClO<sub>3</sub> leicht entzündet. Ferner eignet es sich für die Pulvermetallurgie. (A. P. 2 448 243 vom 15/6. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 802.6475

Haynes Stellite Co., Ind., übert. von: Kenneth H. Koopman, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Schweißpulver* besteht aus 5—15 (%) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20—30 NaHCO<sub>3</sub>, 6—12 NaCl, 5—10 CaF<sub>2</sub>, Rest mindestens 45 u. vorzugsweise höchstens 60 wasserfreier Borax. Beispiel: 8 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 22 NaHCO<sub>3</sub>, 8 NaCl, 8 CaF<sub>2</sub> u. 54 wasserfreier Borax. Das Schweißpulver ist bes. geeignet beim Aufschweißen von verschleißfesten Legierungen, z. B. Cr-Co-W-Legierungen, auf eiserne Grundmetallkörper zur Entfernung hochschmelzender Oxyde von der Schweißnaht. (A. P. 2 444 994 vom 16/6. 1945, ausg. 13/7. 1948.) 801.6507

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Harvey N. Gilbert, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Entfernung der Oxyde von Metalloberflächen*. Um Stahl oder andere Metalle durch geschmolzene Alkalihydroxyde von Oxyden zu befreien, werden die Gegenstände in ein Alkalihydroxybad getaucht, dem Alkalihydrid zugefügt ist. Es kann auch H<sub>2</sub> eingeleitet werden, der mit einem zugesetzten oder im Bade gebildeten Alkalimetall in Rk. tritt. Da bei der Elektrolyse von geschmolzenem Alkalihydroxyd an der Kathode Alkalimetall frei wird, führt man H<sub>2</sub> bes. in der Nähe der Kathode in das Bad ein. Das Hydrid ist ein wirksames Desoxydationsmittel. Es ist bes. geeignet zur Reinigung von Drahtrollen u. a. Gegenständen mit tiefen Aussparungen, bei denen die gleichmäßige Verteilung des elektr. Stromes schwierig ist. Bes. geeignet ist NaH; seine Konz. an der Kathode soll mindestens 0,5, zweckmäßig 1—2% betragen. Anode u. Kathode werden durch ein Diaphragma getrennt. In der Nähe der Anode wird Alkalimonoxyd in solcher Menge eingeführt, daß mindestens das gesamte an der Anode gebildete W. gebunden wird, ein Überschuß bildet mit H<sub>2</sub> sofort NaH. Skizze. (A. P. 2 448 262 vom 19/7. 1943, ausg. 31/8. 1948.) 802.6513

Esther M. Terry, Drexel Hill, und Morris Kaplan, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Oberflächenreinigungsmittel für Kupfer und kupferhaltiges Material*. Das Mittel besteht aus einer homogenen Mischung einer Säure, eines oxydierenden u. eines polierenden

Stoffes mit oder ohne Zusatz von Wasser. Es können organ. u. anorgan. Säuren, z. B.  $H_2SO_4$ , Phosphor- u. Ameisensäure verwendet werden. Sie sollen die leicht säurelös. Prodd. der Korrosion auf der Cu-Oberfläche auflösen. Der oxydierende Stoff hat die Aufgabe, die schwerlös. Cuproverbb. in die leichter lös. Cuprerverbb. überzuführen. Bes. geeignet hierzu ist  $H_2O_2$ . Zum Polieren wird Essigsäure, saures Kaliumtartrat, Citronen- oder Glykolsäure benutzt. Die Poliermittel können auch die Säuren ersetzen. Es wird aber als vorteilhaft bezeichnet, für die verschied. Zwecke auch 2 verschied. Stoffe zu verwenden. Beispiel: 5 (Teile)  $H_2SO_4$ ,  $4\frac{1}{2}$   $H_2O_2$  (30%ig.) u. 3 Eisessig werden in  $87\frac{1}{2}$  W. aufgelöst. Verwendet wird die Lsg. bei  $23-30^\circ$ . Der Lsg. muß von Zeit zu Zeit  $H_2O_2$  oder Säure zugesetzt werden. Pb, Al, Sn u. Fe werden durch die Lsg. angegriffen. Cu erleidet beim Eintauchen in die Lsg. in 10 Min. einen Gewichtsverlust von etwa 9 mg je sq. inch. Nach dem Entfernen der Verunreinigungen werden die Gegenstände mit W. gewaschen u. die Krusten abgebürstet. (A. P. 2428 804 vom 7/9. 1945, ausg. 14/10. 1947.) 802.6513

\* N. V. Drukkerij „De Spaarnestad“, übert. von: H. J. A. de Goeij, *Polieren von Kupferzylinderndern für den Rotationstiefdruck*. Der Zylinder wird während der elektrolyt. Verkupferung laufend mit einem Block aus einem Material poliert, das sich allmählich im Elektrolyten auflöst. Die Poliermasse besteht z. B. aus einem Gemisch von 80 g CuO u. 10 g einer 10%ig Lsg. von Polyvinylalkohol in W., das in Formen gepreßt u. auf einen Geh. von 98,8% CuO u. 1,2% Polyvinylalkohol getrocknet worden ist. (Holl. P. 58 848, ausg. 15/2. 1947.) 805.6517

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: Paul R. McCarthy und Elliott S. Francis, Allison Park, Pa., V. St. A., *Korrosionsschutz für Metalle*. Das Schutzmittel besteht aus einer Lsg. von etwa 5—30 (%) sulfoniertem Degras, 10—30 eines Alkalisalzes öllösl. Sulfonsäuren u. 5—35 unverseifbarem, oxydierten Erdölmaterial in 20—80 gewöhnlicher Naphtha oder  $CCl_4$ . Höhere Gehh. an dem Alkalisalz des sulfonierten Degras u. der öllösl. Petroleumsulfonsäuren ergeben steifere Lösungen. Man muß dann die Mischung auf etwa  $125^\circ F$  ( $52^\circ C$ ) bringen, um sie genügend fl. zu erhalten. Die hochkonz. warme Lsg. wird auf die Metalloberflächen durch Anstreichen oder Eintauchen, nicht durch Aufspritzen, aufgetragen. Eine geeignete Zus. ist: 60 (%) Petroleumnaphtha (Flammpunkt etwa  $100^\circ F$  [ $38^\circ C$ ]), 10 Na-Salz des sulfonierten Degras, 10 Na-Salz der öllösl. Petroleumsulfonsäure u. 20 unverseifbares oxydiertes Erdölmaterial. Bei diesem Mischungsverhältnis erreichen die Filme eine Dicke von etwa 0,005 in. durch Aufspritzen unter n. Bedingungen. Die unverseifbaren Verbb. der Erdöl oxydation bestehen aus einer Mischung von Erdölalkoholen, -ketonen u. -ketonalkoholen. Die öllösl. Petroleumsulfonsäuren entstehen bei der Behandlung des zähflüssigeren Erdölmateri als mit rauchender  $H_2SO_4$ . Sie verbleiben in der nicht umgesetzten KW-stoff-Ölschicht, aus der sie durch ein Lösungsm., wie Äthyl- oder Isopropylalkohol, gewonnen werden. Das Lösungsm. wird verdampft, das zurückbleibende Konzentrat in etwas KW-stoff-Öl gelöst u. dieses Prod. mit Alkali behandelt. (A. P. 2 433 572 vom 14/3. 1946, ausg. 30/12. 1947.) 802.6529

Tide Water Associated Oil Co., Bayonne, übert. von: Stanley P. Waugh, Westfield, N. J., V. St. A., *Korrosionsbeständige, verschleißfeste Überzüge auf wenig korrosionsbeständigen Metallen* werden hergestellt durch eine S-haltige organ. Fl. in Ggw. von W. u. einem Salz eines Alkylesters einer Sulfodicarbonsäure, die die Rk. zwischen S u. Metall fördert u. auf dem Metall einen matten Sulfidfilm hervorbringt. Geeignete Stoffe für die S-Grundlage sind: Mineralöl mit geringen Mengen an gelöstem oder gebundenem S, sulfuriertes Tallöl, sulfuriertes Walratöl oder sulfurierte pflanzliche Öle, wie Baumwollsamönl. Im allg. soll das die Rk. fördernde Salz in geringeren Mengen vorhanden sein als die den Film bildende Verbindung. Vorteilhaft ist ein leichter Säuregeh. der Lösung. Der pH-Wert wird geregelt durch Zugabe von Fettsäuren, wie Ölsäure oder anderen sauren Stoffen. Beispiel 1: 50 cem einer Mischung von 99% „100 Pale-Öl“ mit 0,8% gelöstem S u. 1% des Na-Salzes der Diocetylsulfobornsteinsäure werden mit 5 cem W. versetzt u. diese Mischung auf etwa  $200^\circ F$  ( $93^\circ C$ ) erhitzt. Ein Stück Bohrstahl wurde in die heiße Mischung getaucht u. einige Min. darin belassen. Nach dem Herausnehmen u. Abwaschen mit W. wurde auf dem Werkstück ein dunkler, festhaftender, gleichmäßiger Überzug beobachtet. Beispiel 2: Ein anderes Stück Bohrstahl wurde mit einer Mischung behandelt, bestehend aus 5 cem W., 50 cem einer Mischung aus 89% sulfuriertem „100 Pale-Öl“ mit 0,8% gelöstem S, 10% sulfuriertem Walratöl u. 1% des Na-Salzes der Diocetylsulfobornsteinsäure. Der Film haftete in diesem Falle besser als bei Beispiel 1. Beispiel 3: Durch Ersatz des Walratöls durch Tallöl wurde bei sonst gleicher Zus. ein noch gleichmäßiger u. besser haftender Überzug erreicht infolge des höheren Säuregeh. des Tallöls. Vorteilhaft ist mit dem Eintauchen in die Fl. ein Abschrecken des Werkstücks zu verbinden. Das

„100 Pale-Öl“ ist ein reines, raffiniertes Mineralöl von bestimmter Viscosität u. Farbe. Die Überzüge haben eine Tiefenwrkg., so daß auch nach Entfernung des Sulfidüberzugs die Korrosionsbeständigkeit erhalten bleibt. Man kann also auch glänzende korrosionsfeste Metalloberflächen herstellen. (A. P. 2 433 311 vom 5/2. 1942, ausg. 23/12. 1947.)  
802.6529

Remington Arms Co., Inc., Bridgeport, übert. von: Albert A. Schilling, Stratford, und Walter L. Finlay, Fairfield, Conn., V. St. A., *Korrosionsbeständiger Überzug für Stahl*. Die Korrosionsbeständigkeit von Stahloberflächen, die parkerisiert oder gebondert sind, wird durch einen Film oder Überzug von Furanharz erhöht, worunter auch die Harze des Furfurals (Furfurylalddehyd) u. Furfurylalkohols verstanden werden sollen. Diese Harze haben hohe Wärmebeständigkeit u. bilden einen harten, nicht spröden, nicht schmelzbaren, W. abstoßenden Überzug. Eine Harzzus., die bei Raumtemp. ziemlich stabil ist, besteht aus einer Mischung von verd.  $H_3PO_4$ -Lsg. ( $H_3PO_4$  u. Aceton im Verhältnis 1:1) u. Furfurylalkohol im Verhältnis 1:15. Nach dem Eintauchen in die Lsg. werden die Gegenstände durch warme Luft von 250—350° F (121—177° C) getrocknet. Eine weitere Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit kann schließlich durch einen äußeren Überzug mit mikrokrystallinem Petrolatwachs oder einem die Rostbildg. verhindernden Öl erzielt werden. (A. P. 2 448 397 vom 7/6. 1944, ausg. 31/8. 1948.)  
802.6533

R. H. Harrington, *The Modern Metallurgy of Alloys*. New York: John Wiley & Sons, Inc. \$ 3.50.

R. Welds, *Zur Hartlötung von Gubeisen und Stahl*. 3. Aufl. Halle a. d. S.: Marhold, 1948. (35 S. m. 22 Bildern.)  
S°. = Aus der Praxis der Autogentechnik. H. 10. DM 1,15.

## IX. Organische Industrie.

Texas Co., New York, übert. von: Harold V. Atwell, Beacon, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Ggw. eines festen Hydrierungskatalysators, welcher in einem Reaktionsturm in einer Fl. zur Kühlung der starken exothermen Rk. suspendiert ist*. Die Fl. steigt in dem Reaktionsturm durch den Katalysator aufwärts u. wird oben laufend abgezogen. Die gekühlte Fl. wird in den Reaktionsturm wieder zurückgeführt. Die Reaktionsgase werden am Boden des Turmes in der Fl. dispergiert. — Zeichnung. (A. P. 2 438 029 vom 3/5. 1944, ausg. 16/3. 1948.)  
808.424

Texas Co., New York, übert. von: Alfred J. Millendorf, Beacon, N. Y., V. St. A., *Katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen mit 2 u. mehr C-Atomen unter Verwendung von Kobalt-Magnesia-Thorerde-Katalysatoren, welche in Ggw. von  $H_2$  aktiviert worden sind*. Nach der Aktivierung wird der Katalysator auf 200—300° F (93—149° C) abgekühlt u. in der Reaktionszone mit CO u.  $H_2$  zusammengebracht, wobei die katalyt. M. allmählich auf 360—374° F (182—190° C) erhitzt wird, was etwa 6—72 Stdn. in Anspruch nimmt. Die Durchsatzgeschwindigkeit des Gasstromes beträgt stündlich 10—1000 cu. ft. Synthesegas pro cu. ft. Katalysatormasse. Dabei wird die Reaktionstemp. in dem Bereich von 365—395° F (185—202° C) u. von 410° F (210° C) als Höchstgrenze gehalten. Es wird in ununterbrochenem Arbeitsgang gearbeitet, der etwa 21 Tage, abhängig von der Wirksamkeit des Katalysators, dauert. Danach wird unterbrochen u. der Katalysator regeneriert. — Mit dem frisch hergestellten Katalysator wird bei etwa 375° F (191° C) gearbeitet. Nach dem Regenerieren beträgt die Arbeitstemp. 375—380° F (191—193° C). Nach dem zweiten Regenerieren wird bei 380° F u. höher gearbeitet. Allmählich wird es notwendig, die Temp. auf 400° F (204° C) u. höher zu steigern. In diesem Stadium wird der Katalysator aus der Reaktionszone entfernt u. aufgearbeitet. — Der Katalysator wird durch Überleiten von  $H_2$  etwa 24 Stdn. bei 385° F (196° C) mit einer Geschwindigkeit von 100 regeneriert. Nach beendeter Regenerierung wird die Temp. des Katalysators auf 300° F gesenkt, dann werden CO u.  $H_2$  zugeleitet u. innerhalb von 12 Stdn. die Temp. auf 374° F allmählich gesteigert bei einer Gasgeschwindigkeit von 100. (A. P. 2 445 795 vom 28/12. 1944, ausg. 27/7. 1948.)  
808.424

Texas Co., New York, übert. von: Alfred J. Millendorf, Beacon, N. Y., V. St. A., *Katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen, oxydierten Kohlenwasserstoffen u. dergleichen unter Verwendung eines fein gepulverten Katalysators in fließendem Zustande*. Als Katalysator dient ein Metallcarbid, welches mit dem Synthesegas bei etwa 350° F (177° C) gebildet wird. Die Umsetzung in Carbid ist stark exotherm u. wird in einer getrennten Umwandlungszone unter Kühlung durchgeführt. Für die Bldg. von Eisencarbid sind die beiden Umsetzungen angegeben:  $3 Fe + CO + H_2 \rightarrow Fe_3C + H_2O$  u.  $3 Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$ . Die Kohlenoxydhydrierung wird bei Temp. unter 550° F (288° C) mit dem strömenden Katalysator in Pulverform durchgeführt, wobei sich auf dem Katalysator wachsähnliche Prodd. abscheiden. Als Kataly-

sator wird z. B. ein Kobalt-Magnesia-Thorerde-Gemisch verwendet, welches 32 (%) Kobalt, 64 Trägermaterial u. 4 Th- u. Mg-Oxyde enthält. Es hat eine Feinheit von 100—400 Maschen. Das Synthesegas wird durch das Katalysatorpulver mit so großer Geschwindigkeit geleitet, daß sich dieses in einem Zustand des Fließens befindet, ohne dabei von den durchfließenden Dämpfen mitgerissen zu werden. Die Reaktionstemp. im Reaktionsgefäß liegt zwischen 365 u. 450° F (185 u. 232° C). Dabei werden aus CO u. H<sub>2</sub> vorzugsweise prim. fl. KW-stoffe gebildet. Zur Temperaturregulierung der exothermen Hydrierung befindet sich in dem Reaktionsgefäß ein Wärmeaustauschaggregat in Form einer mit einer Kühlfl. durchströmten Rohrschlange. Als Kühlfl. kommt W., Öl oder eine andere organ. Fl., z. B. Diphenyl, in Betracht. Das Reaktionsprod. wird fortlaufend aus der Reaktionszone abgezogen, der mitgerissene Katalysator abgetrennt, u. durch Fraktionieren u. Kondensieren werden die nicht umgesetzten Gase von den gebildeten KW-stoffen getrennt. Der dabei abgetrennte H<sub>2</sub> wird bes. zur Regenerierung des Katalysators verwendet, welche in einem Turm im Gegenstromverf. stattfindet. Dabei wird auf 450—800° F (232—427° C) erhitzt, um gleichzeitig die anhaftenden wachsartigen Stoffe in gasförmige u. fl. Prodd. zu zerlegen. Der regenerierte Katalysator wird auf 200—250° F (93—121° C) abgekühlt u. danach in die Reaktionskammer weitergeleitet. Der Synthesegasstrom wird mit einer Geschwindigkeit von 10—10000 cu. ft. auf 1 cu. ft. Katalysator pro Stde. in die Reaktionskammer eingeleitet, wobei er allmählich auf die Reaktionstemp. von etwa 385° F (196° C) erhitzt wird. — Zeichnung. (A. P. 2 445 796 vom 26/2. 1946, ausg. 27/7. 1948.) 808.424

Hydrocarbon Research, Inc., übert. von: Edwin T. Layng, New York, N. Y., V. St. A., *Katalytische Kohlenoxydhydrierung mit schwefelhaltigen Katalysatoren* zwecks Gewinnung von KW-stoffen, sauerstoffhaltigen Verb. u. dergleichen. Als Katalysator dient ein feines Eisenpulver von 100—400 Maschen Feinheit, welches beim Durchströmen eines schwefelhaltigen Synthesegases, welches anorgan. oder organ. Schwefelverb. enthält, mit Schwefel angereichert u. auf einem Optimum gehalten wird. Das Synthesegas enthält z. B. 0,5 Mol-% Schwefel, berechnet als H<sub>2</sub>S. Das Optimum wird eingehalten, indem ein Teil des Katalysators fortlaufend aus der Reaktionszone abgetrennt u. sein Schwefelgeh. verringert wird, um danach wieder in die Reaktionszone zurückzugelangen. — An Stelle von Eisen oder auch zusammen mit Eisen können auch die Oxyde von Th, Mg, U oder V als Katalysatoren verwendet werden, gegebenenfalls zusammen mit Trägerstoffen, wie Diatomeenerde oder Silicagel. — Zeichnung. (A. P. 2 446 426 vom 1/3. 1946, ausg. 3/8. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Roger S. Hovey, Charleston, W. Va., und Paul H. Carnell, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Herstellung halogenierter Kohlenwasserstoffe, die Fluor enthalten*. Man bringt einen Halogen-KW-stoff, der eine Mehrzahl von Halogenatomen außer F<sub>2</sub> enthält, bei Temp. zwischen 50 u. 200° mit einem Fluorierungsmittel, welches zum größeren Teil aus im wesentlichen wasserfreier Flußsäure u. zum kleineren Teil aus TiF<sub>4</sub> besteht, unter solchen Bedingungen zusammen, daß zumindest ein Halogenatom durch F ersetzt wird. Man erhält z. B. CCl<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, Kp. —29,8°, u. CCl<sub>3</sub>F, Kp. 23,7°, aus CCl<sub>4</sub>; CHCl<sub>2</sub>F, Kp. 8,9°, aus CHCl<sub>3</sub>; u. C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, Kp. 3,5°, aus C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Man belädt z. B. eine 1,5 Liter fassende Bombe aus Monelmetall mit 525 g wasserfreier HF, 30 g TiF<sub>4</sub> u. 160 g CCl<sub>4</sub>, verschließt u. erhitzt auf 127°. Nach beendeter Rk. dest. man den Inhalt der Bombe. Ca. 60 Vol.-% sd. in dem Bereich von —30 bis +25°, diese Fraktion besitzt den charakterist. Geruch von CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. — 1 schemat. Zeichnung. (A. P. 2 439 299 vom 26/7. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 819.424

Mathieson Chemical Corp., Va., übert. von: Clifford Allen Hampel, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Thermische Zersetzung von Kohlenstoffchloriden*. Man zers. Hexachloräthan therm. bei Ggw. eines KW-stoffs der Alkanreihe, der mit dem frei werdenden Cl<sub>2</sub> reagiert u. unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Alkylchlorid bildet: C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + HCl. Man verwendet als Zusätze nur KW-stoffe bis zu 4 C-Atomen, um eine leichtere Abtrennung von dem gebildeten Tetrachloräthan zu haben. Man erhitzt z. B. 0,19 Mol C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> u. eine größere Menge Propan beim Durchleiten durch ein Quarzrohr auf 420—430° u. führt durch einen Kühler, in dem C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> kondensiert wird. 50% des Cl<sub>2</sub> werden durch das Propan weggenommen. Ähnlich z. B. bei Hexachlorbutadien. (A. P. 2 447 410 vom 24/6. 1942, ausg. 17/8. 1948.) 819.424

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Robert G. Heitz, Antwich, und Charles F. Oldershaw, Concord, Calif., V. St. A., *Destillation von Hexachloräthan (I)*. Eine Lsg. von I in einem flüchtigen Lösungsm., wie CCl<sub>4</sub>, oder ein von der Chlorierung von Perchloräthylen stammendes Reaktionsgemisch, in dem die niedriger chlorierten Äthano als Lösungsm. für I dienen, wird einer Fraktionierkolonne zugeführt, in welcher unter einem Überdruck (der hinreicht, zu verhindern, daß eine feste Phase von I in dem

Lösungsm. gebildet wird) fraktioniert dest. wird. Die Lösungsmitteldämpfe werden am oberen Ende der Rektifizierkolonne abgezogen, während das fl. I seitlich einem Verdampfer zugeführt wird. Die Dämpfe gelangen von hier aus in eine Kondensationsvorr., wo sie mit kalten Flächen in Berührung kommen, auf denen sie sich schichtweise in fester Form absetzen. Indem man diese Kondensatorflächen bewegt u. das kondensierte Gut ständig abkratzt, um immer wieder von Material freie Flächen mit den Dämpfen in Berührung bringen zu können, erhält man I in Platten- oder Flockenform. (A. P. 2 445 526 vom 10/10. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 819.424

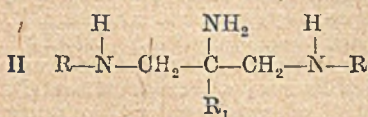
**Firestone Tire & Rubber Co.**, Akron, O., übert. von: **Milton R. Radcliffe**, Glen Rock, und **Chris E. Best**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von festem Tetrachlorbutan*. Um die bei ca. 72° schm. feste Modifikation der 3 Tetrachlorbutane (d-, l- u. dl-) herzustellen, läßt man bei Temp. zwischen 72 u. 150° wenigstens 2 Mol. Chlorgas u. nicht mehr als 1 Mol gasförmiges Butadien aufeinander einwirken, indem man die gasförmigen Prodd. durch ein fl. Chlorierungsmedium treten läßt, das größtenteils aus geschmolzenem Tetrachlorbutan mit dem Kp. 72° besteht u. 0,1—2% (bezogen auf das Gewicht des Mediums) SbCl<sub>5</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder Gemische davon als Katalysator enthält. Der Vorgang kann kontinuierlich erfolgen. (A. P. 2 445 729 vom 13/12. 1944, ausg. 20/7. 1948.) 819.424

\* **Shell Development Co.**, übert. von: **Alan C. Nixon** und **Orris L. Davis**, *Kohlenwasserstoffe*. Man polymerisiert Olefine, isomerisiert die Polymeren, depolymerisiert durch Erhitzen auf 300—450° in Ggw. von entwässertem u. mit Sulfaminsäure behandeltem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entfernt die nichtisomerisierten Anteile u. hydriert die umgelagerten Produkte. (A. P. 2 425 340, ausg. 12/8. 1947.) 809.425

**California Research Co.**, San Francisco, übert. von: **William E. Eiwel** und **Richard L. Meier**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Viscositätsregelung beim Polymerisieren von Kohlenwasserstoffen*. Bei der Polymerisation von Mono- u. Diolefinen, wie Propylen, Butylen u. Butadien, unter Zusatz von BF<sub>3</sub> als Katalysator werden 1—50 Vol.-% SO<sub>2</sub> zugegeben, um die Viscosität u. damit den Polymerisationsgrad des Endprod. zu regeln. Eine hohe Konz. an SO<sub>2</sub> erniedrigt die Viscosität u. verhindert gewissermaßen das Wachstum langer Ketten. Das Reaktionsgemisch kann außerdem noch mit inerten Gasen verd. werden. Der SO<sub>2</sub>-Zusatz ist jedoch nur bei Reaktionstemp. von —100° bis —10° wirksam. Es werden Schmieröle u. trocknende Öle erhalten. (A. P. 2 442 644 vom 2/4. 1946, ausg. 1/6. 1948.) 805.425

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Charles William Scaife**, Norton-on-Tees, England, *Verfahren zum Stabilisieren von Dinitroäthan*. Um 1,2-Dinitroäthan (I) gegen Zers. zu schützen, unterwirft man es unter Anwendung von Hitze einer Vakuumbehandlung u. versetzt es in noch geschmolzenem Zustand mit einer arom. Sulfonsäure. Geeignete Stabilisatoren sind: Benzol-, p-Toluol-, Naphthalin-2-, Naphthalin-1,5-di-, Naphthalin-2,7-di-, Anthrachinon-1,5-di- u. Anthrachinon-1,8-disulfonsäure. Man läßt z. B. viermal aus CH<sub>3</sub>OH u. W. umkryst. I 24 Stdn. im Vakuumexsikkator über CaCl<sub>2</sub> u. 24 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stehen, schm. es, versetzt mit 1 Gew.-% reiner trockner Naphthalin-1,5-disulfonsäure u. rührt 1 Stde. bei 50—60°. Das Gemisch läßt man dann sich verfestigen u. verwahrt es in einem Pyrexglasgefäß. (A. P. 2 441 773 vom 4/6. 1945, ausg. 18/5. 1948. E. Prior. 19/5. 1944.) 819.523

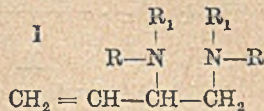
**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Murray Senkus**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Herstellung von Triaminopropanen (I)*. I der allg. Formel II, worin R eine Alkyl- u. R<sub>1</sub> eine Alkyl- oder Phenylgruppe bedeuten, erhält man durch Lösen des reinen oder ungerinigten Nitramins in einem inerten Lösungsm., wie CH<sub>3</sub>OH u. A., u. Hydrieren des gelösten Nitrokörpers unterhalb 125°, vorzugsweise bei 30—100° bei Drucken von 500 lbs./sq. in. u. in Ggw. von RANEY-Ni oder mit Pd oder Pt beladener Holzkohle. Nach der Hydrierung der Lsg. wird vom Katalysator abfiltriert u. vom Lösungsm. durch Dest. getrennt. Auf diese Weise werden erhalten: 2-Amino-2-methyl-1,3-propanbis-(isopropylamin), 2-Amino-2-äthyl-1,3-propanbis-(isopropylamin), 2-Amino-2-propyl-1,3-propanbis-(butylamin), 2-Amino-2-phenyl-1,3-propanbis-(pentylamin), 2-Amino-2-hexyl-1,3-propanbis-(äthylamin), 2-Amino-2-octyl-1,3-propanbis-(octadecylamin) u. 2-Amino-2-pentyl-1,3-propanbis-(decylamin). Die neuen Verbb. können unter Verwendung von Aldehyden zu substituierten Triaza-[3.3.0]-bicycloctanen verarbeitet werden. (A. P. 2 436 779 vom 8/12. 1944, ausg. 24/2. 1948.) 819.548



**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Glen H. Morey**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Herstellung von am N substituierten 1-Buten-3,4-diaminen* der allg. Formel I, worin



R u. R<sub>1</sub> niedrige Alkyl- oder Alkenylgruppen sind. Man läßt 3.4-Dichlor-1-buten mit einem sek. Alkyl- oder Alkenylamin reagieren im Verhältnis von zumindest 4 Mol sek. Amin: 1 Mol Dichlorverbindung. Die Rk. wird bei Raumtemp. begonnen u. unterhalb 85° fortgesetzt. Man fügt z. B. zu 250 (Teilen = 2 Mol) 3.4-Dichlor-1-buten 1212 (=12 Mol) Dipropylamin, läßt über Nacht stehen, wobei die Temp. nicht über 70° steigt, u. filtriert die gebildeten Krystalle von Aminhydrochlorid ab. Das Reaktionsprod. 1-Buten-3.4-bis-dipropylamin wird von dem noch vorhandenen Dipropylamin getrennt u. bei 5 mm Hg destilliert. (A. P. 2 441 669 vom 27/10. 1944, ausg. 18/5. 1948.)



819.548

Ladislaus Guillaume Farkas und Ozjasz Schächter, Jerusalem, Palästina, *Oxydation primärer und sekundärer Alkohole und Aldehyde*. Als Oxydationsmittel dienen Halogen- u. Sauerstoffatome enthaltende Verb., wie ClO<sub>2</sub> u. a. Oxyde oder Chlorate, Bromate, Chlorite, Bromite, Hypochlorite, Perchlorate u. Perbromate der Alkalien u. alkal. Erden oder anderer Metalle u. Nichtmetalle, z. B. Na-, K-, Ca-, Mg-, Zn- u. NH<sub>4</sub>-Salze oder Oxyde amphoterer Metalle, die mindestens Vierwertigkeit besitzen, wie Dioxide des Mn oder Pb, Chromsäure oder ihre Salze, wie K-Chromat oder -Bichromat, Manganate oder Permanganate des Na, K, Ca u. Mg; auch elementares Cl oder O<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub> sind verwendbar. Die Oxydation wird in Lsg. durchgeführt, als Lösungsmittel dienen: KW-stoffe, halogenierte KW-stoffe, Säuren, Ester, Äther, Phenole, z. B. Bzl., Chlorbenzol, Essigsäure, Propionsäure, Äthylacetat, Butyläther, Phenol, Kresol oder Xylenol; es eignen sich n. Druck, Unter- (10–300 mm Hg) oder Überdruck (1–10 at), 35–80° sind die bevorzugten Temp. bei diesem Verfahren. Katalysatoren, wie Kupferbromat u. Natriummolybdat, können als Reaktionsbeschleuniger zugesetzt werden. Man mischt z. B. 288 g 96%ig. A. in einem Erlenmeyer mit 111 g (0,67 Mol) festem KBrO<sub>3</sub> u. 32 g (0,2 Mol) elementarem Br. Die Temp. steigt bald auf 50°, wobei sie unter Köhlen 6 Stdn. gehalten wird. Jetzt ist das gesamte Bromat verschwunden, u. ca. 82% des ursprünglich zugefügten Br sind zu HBr reduziert. Aus dem Reaktionsgemisch wird das gebildete Äthylacetat (I) durch Dest. gewonnen. Das Destillat ist ein tern. azeotrop. Gemisch von I, A. u. W., aus dem der Ester in bekannter Weise erhältlich ist. (A. P. 2 444 924 vom 28/9. 1945, ausg. 13/7. 1948. Palästina. Prior. 1/10. 1944.)

819.644

\* Standard Oil Development Co., übert. von: Samuel B. Lippincott, *Hydrolyse von Acetalen*. Man erhitzt Acetale mit einer aliph. Säure von niedrigem Mol.-Gew. mit oder ohne Zugabe von 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der erhaltene Ester wird kontinuierlich abgezogen u. der Alkohol anschließend durch Hydrolyse des Esters gewonnen. — Erhitzt man in einem mit einer wirksamen Fraktionierkolonne ausgerüsteten Reaktionsgefäß 56 (Teile) CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), 92 HCOOH (II) u. 30 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man 120 HCOOCH<sub>3</sub> (III), Kp. 32–32,5°. Der Rückstand im Reaktionsgefäß enthält 30 (H<sub>2</sub>CO)<sub>x</sub>. Erwärmt man 120 III, 36 H<sub>2</sub>O u. 2 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. bei 50°, so erhält man nach der Dest. 46 CH<sub>3</sub>OH u. einen Rückstand mit 92 II. — Erhitzt man ein Gemisch von 82,5 g I u. 125 cem II so, daß die Dampftemp. 32,5° nicht übersteigt, so erhält man im Verlauf von 4 Stdn. 133 g III. In ähnlicher Weise erhält man aus 118 g CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (IV) u. 138 cem II 44 g CH<sub>3</sub>CHO (V), Kp. 20–30°, 3 cem einer Zwischenfraktion, Kp. 30–50°, u. 148 g III, Kp. 50–55°. 118 g IV, 205 g Eisessig u. 1 g CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H geben 41 g V, 5 g einer Zwischenfraktion u. 177 g schwach feuchten CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. (A. P. 2 423 783, ausg. 8/7. 1947.)

813.644

\* Standard Oil Co. of Indiana, übert. von: Arthur E. Bearse und John E. Leonard, *Dimeres Methylcyclopenten*. Man polymerisiert Methylcyclopenten bei Temp. von 0–150° in Ggw. von 35–100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die erhaltenen polymeren Verb. werden fraktioniert, u. die bei 749 mm Hg von 214–216° sd. dimere Fraktion wird abgetrennt. Dem Fraktionieren kann eine Extraktion der polymeren Verb. mit starker H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vorausgehen. (A. P. 2 419 668, ausg. 29/4. 1947.)

813.1112

\* Shell Development Co., übert. von: Robert A. Trimble, *Dehydroisomerisation alicyclischer Kohlenwasserstoffe zu aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Fünfgliedrige alicycl. KW-stoffe mit 6 oder mehr C-Atomen pro Mol. werden in arom. KW-stoffe übergeführt, indem man einen Katalysator verwendet, der WS<sub>2</sub> oder MoS<sub>2</sub> u. NiS enthält. So erhält man aus *Methylcyclopentan Benzol*. (A. P. 2 414 620, ausg. 21/1. 1947.)

813.1143

\* Standard Oil Development Co., übert. von: Robert K. Smith, *Stabilisieren von Alkylarylaminen gegen Verfarbung*. Man verwendet eine aminösl. amphoter Metall- oder Metalloidverb., wie H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder ihre Derivv. in Mengen von 0,01–1,0%, um

Aryl- oder Alkylarylamine gegen Verfärbung zu stabilisieren. Verbb. der Zus. BR<sub>3</sub>, worin R KW-stoff- oder KW-stoff-Oxyreste bedeuten, sind als H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Derivv. verwendbar. (A. P. 2 422 503, ausg. 17/6. 1947.) 813.1164

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

H. Ris, W. Stocker und E. W. Thommen, *Methode zur graphischen Darstellung der Färbeeigenschaften saurer Wollfarbstoffe*. Zur Klassifizierung von 16 sauren Wollfarbstoffen werden jeweils drei Kurven aufgenommen: A = Erschöpfungskurve (Abszisse: Färbedauer in Min. bei gleichzeitiger Zunahme der Färbetemp., Ordinate: Farbtiefe des Kammgarns, bezogen auf eine Standardausfärbung = 100%). Die Erschöpfungskurven wurden bei Zusatz von 3% Irgasalz AP, ferner im essigsauren (5%) sowie im schwefelsauren Bad (5%) gemessen. B = Geschwindigkeit der Erschöpfung bei 100° bei Zufügung einer Farbstoffmenge von 1/6 der Standardfarbtiefe zwecks Abtönen. C = Wanderungskurven. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Abnahme der Farbtiefe des gefärbten Garnes für die oberen Kurven bzw. Farbstoffaufnahme des ursprünglich ungefärbten Garnes für die unteren Kurven. Die Wanderungskurven wurden bei 100° sowohl im essigsauren wie schwefelsauren Bad gemessen. In allen Fällen enthält das Farbbad 10% Glaubersalz. Aus diesen Kurven läßt sich für jeden der untersuchten Farbstoffe ablesen, unter welchen Bedingungen (Temp., Art der Säure, Zeit) eine Erschöpfung der Bäder erhalten werden kann, ferner ob der Farbstoff gut egalisiert, u. welche Farbstoffe sich für eine Kombinationsfärbung eignen. — 48 Kurven. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 297—304. Sept. 1948.) 285.7002

H. R. Tisdale, *Färben von Nylon mit Blauholz*. Einleitend werden kurze Ausführungen über das Blauholz u. dessen allg. färber. Verwendung gebracht; dann wird auf das Färben von Nylon näher eingegangen. Beschrieben werden 2 Arbeitsweisen. Auch das Färben von Nylonmischgespinnsten (Nylon-Wolle, Nylon-Viscose, Nylon-Baumwolle) wird behandelt. (2 Mikroaufnahmen von gefärbten Querschnitten.) (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 7. 79—81. Juli 1948.) 104.7020

A. I. Batkow und M. A. Kulkow, *Neue Arbeitsweise des Färbens und der Fertigstellung*. Vff. empfehlen, zur Ersparnis von Wärme u. elektr. Energie die Gewebe mit kalten Diazofarben zu bedrucken, bei gleichzeitiger Verwendung einer 37%ig. Natriumbisulfidlösung. Bei dieser Meth. erspart man das Vortrocknen u. erreicht dadurch eine Leistungssteigerung von 25—30% unter Einsparung von 3200 kg Dampf in 8 Arbeitsstunden. Auch ist es möglich, diese Färbemeth. mit Schwefelfarben u. Anilinschwarz in Ggw. von konz. Naphtholen vorzunehmen u. sehr vielseitige Colorierung zu erreichen. Auch das vorherige Tränken mit Anilinschwarz u. Bedrucken mit konz. Naphtholen mit hohem Geh. an Alkali ergeben vielseitige Effekte. Zur Variierung der Nuancen der kalten Azofarben setzt man den Farben Cu- oder Ni-Salze zu. Vff. empfehlen bei diesen Arbeiten auch die Verwendung von Waschbehältern aus Gußeisen an Stelle von hölzernen einschl. der Quetschwalzen, die mit Schnüren bewickelt werden, dadurch wird das teure u. schwer erhältliche Ulmenholz zum Bau der Waschmaschinen gespart. Weiter besprechen Vff. in der Abhandlung die Neukonstruktion der Tränkungs- maschinen, die dazu gehörenden Kondensstöpfe u. Seihvorrichtungen. Zum Schluß wird auf einen neuen Zählapp. hingewiesen, der nicht Meter, sondern Gewebeballen anzeigt. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 5. 26—29. Mai 1948.) 385.7020

F. Farrington, *Die fünfte John Mercer Vorlesung: Textildruck*. Histor. Entw. des Textildrucks u. die Entdeckungen von JOHN MERCER. Die neuesten Ergebnisse u. Methoden (Farben, Fasern, Färb- u. Druckapparate). (J. Soc. Dyers Colourists 64. 269—74. Aug. 1948.) 285.7020

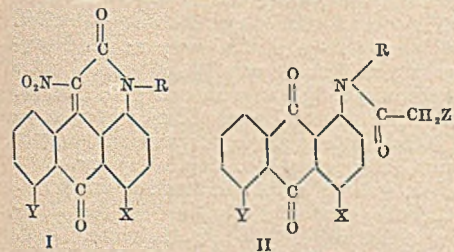
P. Chadwick und E. S. Beton, *Block- und Rasterdruck*. Geschichte des Blockdrucks u. Beschreibung der modernen Arbeitsweise. Bedeutung u. Technik des Rasterdrucks. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 274—78. Aug. 1948.) 285.7020

Herman Baumann, *Ätzdruck auf Celluloseacetatgeweben*. Die Arbeit gibt einen kurzen Überblick über die Entw. der Druckverf. für Celluloseacetat seit der Einführung dieser Faser in die Textilindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Dispersionsfarbstoffe. Besprochen werden die wichtigsten Eigg. der Acetatside, vor allem auch im Hinblick auf deren färber. Verhalten. Angeführt wird eine große Anzahl geeigneter Farbstoffe (bas., Küpen-, Pigmentfarbstoffe, Oxydationsschwarz), u. deren prakt. Anwendung wird behandelt. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 3. 89—90. März Nr. 4. 102. April. Nr. 6. 94—95. Juni 1948.) 104.7020

G. Brearley und J. Starkie, *Die Hydrosulfite. Gewinnung, Eigenschaften und textile Anwendungen.* Überblick über die Methoden zur Herst. der *Hydrosulfite* u. *Sulfoxylate* u. die Eigg. der verschied. Handelsprodukte. Die Vff. fanden Verbesserungen der üblichen Anwendungsmethoden in der Textilindustrie. Durch Zugabe von Natrium-pyrophosphat könnte eine Stabilisierung alkal. Hydrosulfitküpen erreicht werden. — Beim Abziehen von Küpenfärbungen von Textilfasern ist es wichtig, die entfernten Farbstoffteilchen unlöslich zu machen oder zu agglomerieren. Hierzu werden *Peregal O* u. Magnesiumsulfat verwendet. Abziehbad für Baumwolle: 7,5 g Blankit, 15 g *Peregal O*, 15 cem Natronlauge (72° Tw.) auf 1 Liter W., Flotte 40:1. Man geht bei 90° ein u. erreicht 100° in einer Stunde. Dann fügt man 3—5 g  $MgSO_4$  je Liter zu u. erhitzt weitere 20 Minuten. Zur Analyse von Hydrosulfiten u. Sulfoxylaten eignet sich die polarograph. Meth. besser als chem. Methoden. Man kann das Hydrosulfition neben Sulfid, Thiosulfat u. Sulfid bestimmen. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 278—83. Aug. 1948.) 285.7022

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Frederic L. Sievenpiper, Alden, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon).* Man kondensiert Phthalsäureanhydrid (I) mit p-Chlorphenol (II) oder einem anderen nicht sulfonierten Deriv. des Phenols in einem  $H_2SO_4$  u.  $H_3BO_3$  enthaltenden Medium. An Stelle von  $H_3BO_3$  kann auch ihr Anhydrid ( $B_2O_3$ ) Verwendung finden. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von I,  $H_3BO_3$  oder  $B_2O_3$  u.  $H_2SO_4$  auf Temp. zwischen 180 u. 210° bei Verwendung von II oder Hydrochinon, im Falle der Verwendung von o-Chlorphenol werden höhere Temp. angewendet. Zu dem Reaktionsgemisch wird II im Verlaufe von 2 Stdn. portionsweise zugegeben. Nachdem alles II zugesetzt ist, wird noch weitere 3 Stdn. erhitzt. Ca. 5 Teile  $H_2SO_4$  auf 1 Gew.-Teil II sind ausreichend für die Chinizarinbdg., die Konz. der  $H_2SO_4$  soll mindestens 95% betragen. 33 (Teile)  $H_3BO_3$  werden in 225 26%ig. Ölum gelöst, was einer Lsg. von 18  $B_2O_3$  in 240 99,3%ig.  $H_2SO_4$  entspricht. Hierzu fügt man 130 I, erhitzt das Gemisch auf 200—205° u. gibt nun im Verlaufe von 6 Stdn. bei der gleichen Temp. 50 II zu, wovon  $6\frac{1}{4}$  zu Beginn u. der Rest in 23 gleichen Portionen in zeitlichen Zwischenräumen von 15 Min. eingeführt werden. Nach Beendigung des Zusatzes wird noch weitere 5 Stdn. unter Rühren auf 200—205° erhitzt u. danach die heiße Reaktionsmasse in 4000 W. von 80—90° gegossen. Die wss. M. wird nun ca. 1 Stde. gekocht u. hierauf filtriert. Der Filterkuchen aus rohem *Chinizarin* wird jetzt säurefrei gewaschen u. bei 100° getrocknet. Ausbeute 82%. (A. P. 2 445 538 vom 13/4. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 819.7059

Eastman Kodak Co., übert. von: Charles V. Wilson, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 1-Nitro-3-alkylantrapyridonverbindungen (III)* der Formel I, worin R eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen bedeutet u. X u. Y H, Halogen oder OH sein kann. Man erhält diesen Stoff, wenn man ein Anthrachinon der allg. Formel II, worin R, X u. Y das gleiche bedeuten wie bei I u. Z Br, Cl oder J sein kann, mit einem Alkalinitrit in Ggw. eines fl. organ. Verdünnungsmittels zur Rk. bringt. Die so erhaltenen neuen III sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von *Antrapyridonfarbstoffen*. (A. P. 2 439 120 vom 26/10. 1946, ausg. 6/4. 1948.) 819.7059



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

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Richard R. Whetstone, Berkeley, Calif., V. St. A., *Härtungsbeschleuniger für Phenol-Aldehyd-Harze*, bestehend aus 3,5-Xylenol (3,5-Dimethylphenol; 2,3- u. 3,4-Dimethylphenol sind wenig wirksam), das in Mengen von 0,5—5 Gew.-% des Harzes angewandt wird. — 94 (Gew.-Teile) Phenol u. 75 HCHO werden 30 Min. mit 0,42 30%ig. wss. NaOH am Rückfluß gekocht. Das Harz wird durch Erhitzen unter red. Druck entwässert u. mit 5 3,5-Xylenol pro 100 Harz gemischt. Man gibt die Mischung in eine Form u. härtet  $1\frac{1}{2}$  Tage bei 30°, ohne 3,5-Xylenol muß man  $3\frac{1}{2}$  Tage härten, mit 5 Phloroglucin 2 Tage. (A. P. 2 441 860 vom 16/11. 1943, ausg. 18/5. 1948.) 811.7179

Polyox Chemical Co. Inc., übert. von: Eduard Farber, New Haven, Conn., V. St. A., *Herstellung eines Harzes aus Furfurylalkohol.* Man behandelt Furfurylalkohol mit  $HNO_3$  in katalyt. Mengen, zweckmäßig in vord. Förm, u. erhält zunächst ein in W. u.

verschied. anderen Lösungsmitteln lösl. Öl, das schließlich in eine feste unschmelzbare harzartige M. übergeht. — Man hält eine Mischung aus 1 (Teil) W., 1 ca. 80%ig. HNO<sub>3</sub> u. 100 Furfurylalkohol bei 25° u. neutralisiert nach 1/2 Stde.; man erhält ein stabiles Öl, während man nach 1 Stde. das feste Prod. erhält, in das das Öl ebenfalls mit HNO<sub>3</sub> überführt werden kann. Das Öl kann als Leim oder Klebmittel u. zum Imprägnieren von Fasern u. Gewebe oder Papier dienen u. verharzt werden. Das Harz kann geformt oder als Füllstoff für plast. MM. verwendet werden. (A. P. 2 445 137 vom 27/1. 1944, ausg. 13/7. 1948.) 811.7179

Armour and Co., übert. von: Anderson W. Ralston, Miles R. McCorkle und Robert J. Vander Wal, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung von Kunstharzen durch Kondensation von Furan u. seinen Derivv., wie Furfural u. Cumaron, mit Glyceriden hochungesätt. Fettsäuren (Fisch-, Lein-, Tungöl) in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator wie SnCl<sub>4</sub>; auch polymere Furane können verwendet werden. Das erhaltene Öl polymerisiert beim Erhitzen. — Man gibt in eine Lsg. von 95 g Fischläureglycerid in 100 cem CCl<sub>4</sub> u. 30 Furfural in 30 Min. tropfenweise 10 SnCl<sub>4</sub> in 100 cem CCl<sub>4</sub> u. hält dabei unter oder bei 3°, läßt 10 Stdn. bei Raumtemp. stehen, gießt in verd. HCl, wäscht mehrmals mit verd. HCl, entfärbt mit Kohle, entfernt CCl<sub>4</sub> u. erhält ein rötliches Öl. Man überzieht eine Fe-Platte mit einer 50%ig. Lsg. des Öls in Mineralspiritus u. heizt 1 Stde. im Ofen bei 150°. Harter sehr biegsamer Überzug. (A. P. 2 443 269 vom 14/2. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 811.7179

Glenn L. Martin Co., Middle River, übert. von: Bronislaw de Supinski, Parkville, Md., V. St. A., Herstellung von Polyvinylchloridharzls. dadurch, daß man aus einem Gemisch von Harzteilen, Weichmacher u. Lösungsm. eine Art Aufschlammung herstellt, die man erhitzt, so daß das Lösungsm. in die Harzteile einzudringen vermag. Nachdem man abgekühlt hat, überläßt man die Aufschlammung sich selbst, bis die Lsg. in alle Teile des Harzes eingedrungen ist u. seine vollständige Quellung bewirkt hat. Jetzt erhitzt man das so behandelte Gut nicht über 120°; es entsteht eine klare Flüssigkeit. (A. P. 2 447 398 vom 1/6. 1944, ausg. 17/8. 1948.) 819.7181

\* Wingfoot Corp., Stabilisieren von Polymeren und Mischpolymeren des Vinylhalogenids gegen Verfarbung durch Zusatz von 0,2—10 Gew.-% eines Th- oder Zr-Salzes wie Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Th(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder von organ. oder anorgan. Nitriten u. Nitraten z. B. NaNO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>, Morpholin-, Guanidin-, Methylguanidin-, Harnstoffnitrat, Al-, NH<sub>4</sub>-, La-, Ba-, Bi-, Cd-, Ca-, Pb-, Mg-, K-, Na- u. Zn-Nitrat. (E. PP. 584 674, ausg. 21/1. 1947 u. 585 033, ausg. 29/1. 1947.) 811.7181

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Schottland, übert. von: Hanns Peter Staudinger, Ewell, und Maurice Dudley Cooke, Banstead, England, Polymerisation von Vinylchlorid (I) und/oder Vinylidenchlorid oder deren Mischungen mit anderen polymerisierbaren Verb. in Ggw. von ca. 1—60 Gew.-% des Reaktionsgemisches wasserlös. gesätt. aliph. Monocarbonsäuren mit bis 4 C ohne OH- u. NH<sub>2</sub>-Gruppen; wie Essig- oder Propionsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Spuren von W., die noch keine Phasentrennung der Mischung bewirken, u. gegebenenfalls Spuren von anorgan. Säuren, wie Phosphor-, Chlorsulfonsäure u. HCl, u. unter Zusatz von Peroxydkatalysatoren. — Man erhitzt 15 (g) I, 15 98,2%ig. Essigsäure u. 0,075 Crotonylperoxyd im verschlossenen Rohr 48 Stdn. bei 40°. Nach 4 Stdn. beginnt Polymerenbildg. durch Opakwerden. Nach 48 Stdn. kühlt man auf -30°, gibt in W., wäscht dann mit kochendem W. u. trocknet. Gegenüber einem Parallelvers. mit Methanol statt Essigsäure ist das Polymere heller, von höherer Wärmefestigkeit, höherer Viscosität, höherer Ausbeute. (A. P. 2 447 289 vom 2/8. 1944, ausg. 17/8. 1948. E. Prior. 6/9. 1943.) 811.7181

Wingfoot Corp., übert. von: Thomas H. Rogers jr. und Robert D. Vickers, Akron, O., V. St. A., Härten von Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Mischpolymeren, bes. solchen aus 80—90% Vinylchlorid, durch Erhitzen mit 1—10 Gew.-%, bes. 4—6 Gew.-%, eines heterocycl. Amins, wie Hexamethylentetramin, Piperidin, 1-Methylpiperidin, Piperazin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, Chinaldin, Thiazin, Pyrrolidin oder Pyrimidin, zweckmäßig in Ggw. eines Säure aufnehmenden Stoffes, wie MgO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO; auch ZnO oder Stearinsäure können zugegen sein, ebenso Plastiziermittel. Das gehärtete Prod. wird in Methyläthylketon unlösl. u. zeigt eine größere Zugfestigkeit als unvulkanisiertes. Es zeigt sich, daß Halogen abgespalten u. N gebunden wird. — Man erhitzt eine Mischung aus 100 (Teilen) Mischpolymerem (85% Vinylchlorid, 15% Vinylidenchlorid), 35 Di-butylsebacat, 5 MgO, 1 Ruß u. 2 Hexamethylentetramin 20 Min. auf 320° F (160° C). (A. P. 2 446 984 vom 21/4. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 811.7181

Wingfoot Corp., übert. von: Edward Cousins, Akron, O., V. St. A., Wärmestabilisierung von Polyvinylchlorid oder von Mischpolymerisaten von Vinylchlorid u. Vinyl-

acetat, Vinylidenchlorid, Methylmethacrylat, Alkylmaleat oder -fumarat durch Zusatz von je 2—5% Zn-Stearat u. Alkali- oder Erdalkalirstearat, wie Mg- oder Ba-Stearat. — Man kann eine Mischung aus 100 (Gew.-Teilen) des Mischpolymerisats aus 93% Vinylchlorid u. 7% Vinylacetat, 60 Dibutylphthalat, 3 Zn-Stearat u. 5 Ba-Stearat bei 300° F (149° C) 20 Min. ohne Verfärbung walzen. (A. P. 2 446 976 vom 28/8. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 811.7181

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., Halogenhaltige Polymerisate und Mischpolymerisate. Polyvinylchlorid wird mit S, einem Beschleuniger u. einem Oxyd eines Metalls aus der 2. Gruppe des Period. Syst. behandelt. Z. B. verreibt man 24 g eines aus 95% Vinylchlorid u. 5% Vinylacetat bestehenden Mischpolymerisats mit 9,6 g des Sebacinsäureesters von Äthylenglykolmonobutyläther, 0,48 g S, 0,48 g eines aus einem Anilin-Butyraldehyd-Kondensationsprod. bestehenden Beschleunigers u. 0,48 g MgO bei 100° u. erhitzt in einer Form 50 Min. auf 150° unter 500 at Druck. Das so erhaltene Prod. ist zäh u. biegsam u. nicht thermoplastisch. (E. P. 589 360, ausg. 23/6. 1947.) 809.7181

\* Pittsburgh Plate Glass Co., übert. von: Eugene W. Moffett und Roy E. Smith, Mischpolymerisation von Vinylalkylestern mit Allylalkylestern in Ggw. von Peroxydkatalysatoren. Man erhitzt 50 (Teile) Allylacetat, 86 Vinylacetat, 55 Butylacetat u. 0,8 Acetylperoxyd 13 Std. bei 93—107°. Nach Dampfdest. erhält man ein festes, in den üblichen organ. Lösungsmitteln lösl. Harz. (Ä. P. 2 424 838, ausg. 29/7. 1947.) 811.7181

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Nestor Winston Flodin, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Herstellung und Verseifung von Mischpolymerisaten aus Vinylestern und Dihydropyran durch Polymerisation in Substanz, Lsg. oder Emulsion mit Perverbb., vorteilhaft unter Zusatz von Reduktionsmitteln wie Na-, Zn-HCHO-Sulfoxylat, Na-, Ca-, Zn-Hydrosulfit, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Formamidin-, p-Toluolsulfinsäuren, Dialkylsulfiten. — Man mischt 50 (g) Vinylacetat, 50 2,3-Dihydropyran, 94 W. u. 6 niedrig viscosen teilweise verseiften Polyvinylalkohol, 2 Na-Acetat u. 0,5 Eisessig zu einer Emulsion (p<sub>H</sub> 4—4,5), heizt auf Rückflusstemp. u. gibt period. geringe Mengen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Zn-HCHO-Sulfoxylat zu, dest. nach 8 Std. mit Dampf, knetet das Koagulat mit W. u. trocknet bei 70° zu einer harten, spröden, hellgelben Masse. — 20 Mischpolymerisat mit 74% Vinylacetat u. 26% 2,3-Dihydropyran werden in 200 ml Methanol unter Rühren dispergiert,  $\frac{6}{10}$  g Na-Methylat zugegeben u. die M. einige Std. auf 40° erwärmt; das Hydrolysat wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen u. bei 70° getrocknet. Man erhält ein hartes braunes Prod., das in W. u. Methanol unlösl., aber in 60% ig. wss. Essigsäure lösl. ist u. an glatten Glas- u. Metalloberflächen fest haftet. Die Mischpolymerisate eignen sich als Klebmittel, die aus der heißen Schmelze, aus Lsg. oder Emulsion verarbeitet werden, die Verseifungsprodd. eignen sich ebenfalls für Klebmischungen, sowie zur Herst. von Filmen, Fasern, geformten u. gepreßten Gegenständen. (Ä. P. 2 443 496 vom 12/4. 1945, ausg. 15/6. 1948.) 811.7181

Eastman Kodak Co., übert. von: Louis M. Minsk und William O. Kenyon, Rochester, N. Y., V. St. A., Herstellung von Mischpolymerisaten aus Allylidendihalogeniden mit anderen ungesättigten Verbindungen wie Vinylacetat, Methylacrylat, methacrylat, Styrol. Die Polymeren, die im allg. mit 2—70% des Dihalogenids der Formel R<sub>2</sub>C = CR—CHX<sub>2</sub>, worin X Halogen u. R H, Alkyl oder Aryl bedeutet, hergestellt werden, dienen zur Herst. von Lacken, Deckschichten u. Gegenständen; man kann die Mischpolymerisate unter Halogenabspaltung verseifen, wobei sich Aldehydgruppen bilden. — Herst. von Allylidendichlorid: 300 g PCl<sub>5</sub>-Pulver werden im Kolben im Eis-Salz-Bad portionsweise mit 100 g Acrolein versetzt, man rührt danach noch 30 Min. bei Raumtemp., dest. durch eine lange Kolonne u. fängt die Fraktion Kp. bis 100° auf, wäscht sie mit W., trocknet, dest. mehrmals u. erhält die Fraktion 83—83,8°. — Man erhitzt 16 (Teile) Styrol, 4 Allylidendichlorid u. 0,04 Benzoylperoxyd im geschlossenen Gefäß 12 Tage bei 50° u. löst das Harz in 200 l. 4-Dioxan u. fällt durch Gießen in überschüssigen abso. Alkohol. (A. P. 2 443 167 vom 15/6. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 811.7181

Libbey-Owens-Ford Glass Co., übert. von: Joseph D. Ryan, Toledo, O., und Fred B. Shaw jr., Baltimore, Md., V. St. A., Herstellung von Polyvinylacetatalkoholharz durch Zusatz von Keton u. saurem Katalysator zu einer Lsg. von Polyvinylacetal in wasserfreiem Medium u. Stehenlassen, bis die gewünschte Rk. erfolgt ist; bei längerem Stehen nimmt die Zahl der freien OH-Gruppen zu. — Man löst 132 g Polyvinylbutyral (19,1% Vinylalkohol, 1,15% Vinylacetat, 79,3% Vinylbutyral) in 750 ccm Methanol u. gibt 500 ccm Methylisobutylketon u. 400 ccm 2,75n methanol. HCl zu u. läßt 1 Tag stehen.

Hartes Gel. Man gibt 500 ccm n-Butyraldehyd zu u. rührt, bis das Gel in Lsg. geht. Man gießt die Lsg. in W. u. fällt das Harz, filtriert, wäscht katalysatorfrei u. trocknet. Es enthält 0,5(%) Vinylacetat, 11 Vinylalkohol, 50,82 Vinylmethylisobutylketal u. 37,68 Vinylbutyral. Verwendung für Sicherheitsglas, Photofilme, Gewebebelag. Statt des Ketons können auch Keton-Aldehyd-Mischungen angewandt werden. (A. P. 2 447 773 vom 30/1. 1943, ausg. 24/8. 1948.) 811.7181

General Electric Co., übert. von: Gaetano F. D'Alelio, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Mischpolymerisation von Acrylnitril, Acrylsäureester und Dien-(1,3)*, bes. von 25—65 (Gew.-%) Acrylnitril (I), 65—25 Acrylsäureester (Methyl- bis Hexyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Chlorphenyl-, Nitrophenyl-, Kresyl-, Cyclohexyl-, Phenetyl-, Phenoxyäthyl-, Phenoxypropyl-, Nitromethyl-, Nitroäthyl-, Chloräthylester) u. 1,75—30 Dien (Butadien, Isopren, Dimethylbutadien). *Methacrylnitril* ist unbrauchbar, da es die Polymerisation verzögert, *Vinylchlorid* u. *-acetal* statt I geben keine Mischpolymeren. Die Mischpolymerisate werden vulkanisiert. Die unvulkanisierten Polymeren sind in o-Chlorphenol,  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionitril, Nitrobenzol u. Nitrobutan lösl., sonst aber bes. als Vulkanisat gegen Lösungsmittel u. Öl beständig, gegen Oxydation unempfindlich. — Man polymerisiert 65 (Gew.-Teile) Benzylacrylateilpolymerisat (viscose Fl.), 36 I, 13,5 Butadien u. 1 Benzoylperoxyd 48 Stdn. bei 70—72° im Autoklaven zu einem nicht klebenden, gut biegsamen Polymeren; 90 hiervon werden auf der kalten Walze mit 4,5 einer Mischung aus 1 Benzothiazyldisulfid, 1 Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, 1 Stearinsäure, 5 ZnO u. 2 S gemischt u. 15 Min. bei 145° zwischen Platten gepreßt. Die Polymeren dienen als Diaphragmen, als Verschlussmaterial für poröse Stoffe wie Kautschuk- oder Kunststoffschwämme, Filz, Glasfäden, als Belag oder Imprägnierung zur Herst. von Schuhmaterial, Treibriemen, für Sohlen, als Druckwalzen, als Zwischenschicht zwischen Sicherheitsglas unter Verwendung einer Klebschicht aus Polyvinylbutyral. Die Polymeren können mit Natur- u. Kunstkautschuk, Vinylharzen, Mineralrubber gemischt werden, u. Mischungen aus Kautschuk u. Polymeren eignen sich als Bindemittel zwischen Kautschuk u. Harzen, Glas, Holz, Zement, Metall oder elektr. Leitern. Mit unvulkanisiertem Kautschuk dienen sie bei der Herst. selbstschließender Gasbehälter, die zusätzlich mit unplastiziertem Acrylnitrilmischpolymerisat überzogen sein können, oder als Deckschicht auf elektr. Isoliermaterial aus Polythen, -isobutylen, Butylkautschuk u. Styrol. (A. P. 2 442 588 vom 17/9. 1942, ausg. 1/6. 1948.) 811.7181

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Edwin H. Kroeker, Cheltenham, und Willard J. Croxall, Bryn Athyn, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von Allyl- oder Methallyloxyalkylenestern von Acryl- oder Methacrylsäure* der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n})_m \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CR}' : \text{CH}_2$ , worin R u. R' H oder  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  Alkylen mit 2C zwischen O bedeutet, n 2 oder 3 u. m 1 oder 2 bedeutet. Man polymerisiert mit einem wärmeempfindlichen (das heißt in kochendem Toluol unstabilen) organ. Peroxyd (I) u. einem relativ stabilen organ. Peroxyd (II) zuerst bei 25—75°, bis sich ein unlösl., halbfestes bis festes Prod. gebildet hat, u. dann bei 120—180°, bis sich ein Polymeres von hoher Abriebfestigkeit u. Zähigkeit u. guter Biegeugsfestigkeit gebildet hat. Als Monomere sind genannt: *Alloxyäthylacrylat*, *-methacrylat*, *Methalloxyäthylacrylat*, *-methacrylat*, *Alloxypropylacrylat*, *-methacrylat*, *Alloxyäthoxyäthylacrylat*, *-methacrylat*, *Methalloxyäthoxypropylacrylat*, *-methacrylat*, *Alloxypropoxyäthylacrylat* oder *-methacrylat*; andere ungesätt. Verbb. wie *Vinylester*, *Styrol*, *Acryl-* u. *Methacrylsäurederiv.* können mit polymerisiert werden. Als I sind genannt: Benzoyl-, Phthaloyl-, Naphthoyl-, Acetyl-, Caproyl-, Lauroyl-, Cinnamoylperoxyd; als II sind genannt: Di-tert.-butylperoxyd, tert. Butylhydroperoxyd, Tetralinperoxyd, Oxy-1-cyclohexylhydroperoxyd-I, Harnstoffperoxyd. — 100 (Teile) Alloxyäthylmethacrylat, 3 tert. Butylhydroperoxyd u. 1 Benzoylperoxyd werden auf ca. 50° erwärmt, in eine Form gegeben u. im Ofen 3½ Stdn. bei 60°, dann im kochenden Wasserbad 1 Stde. gehalten. Festes Gel, das aus der Form entfernt, im Ofen in 1 Stde. auf 125° erwärmt, hier 16 Stdn. gehalten u. weitere 3 Stdn. bei 140° erhitzt wird. (A. P. 2 444 655 vom 10/3. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 811.7181

General Electric Co., übert. von: Eugene G. Rochow, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Organosiliciumharzen*. Eine Mischung aus mehreren verschied. Organo-Si-halogeniden, z. B. aus *Methyl-* u. *Phenyl-Si-halogenid* vorzugsweise im Verhältnis 0,5—1,5 Methyl u. 0,5—1 Phenyl pro Si u. 1 (Methyl + Phenyl) zu 1—2 Si wird hydrolysiert u. das Hydrolysat entwässert u. dabei verharzt. Vor der Hydrolyse kann man 1—25%  $\text{SiCl}_4$  zusetzen, wodurch die Härtung des Harzes beschleunigt wird. — 0,1 (Mol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  u. 0,1  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  werden in Ae. gelöst u. auf Eis gegossen. Die Ae.-Lsg. wird abgetrennt, gewaschen u. der Ae. entfernt. Der Rückstand wird 1 Tag bei 150° erhitzt u. gibt eine viscose Fl., die bei Raumtemp. ein klebriges Harz bildet. Nach

4 Stdn. bei 220° erhält man ein zähes etwas thermoplast. Harz. Entsprechend kann man Mischungen aus 0,1 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, 0,04 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>2</sub> u. 0,06 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> behandeln. (A. P. 2 442 212 vom 16/5. 1941, ausg. 25/5. 1948.) 811.7181

Dow Corning Corp., übert. von: William R. Collings, Howard N. Fenn und Herbert J. Fletcher, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von Siloxanharzen*. Man läßt vorteilhaft äquimol. Mengen Methyl- u. Phenyl-GRIGNARD-Reagens (I) im Verhältnis I zu SiCl<sub>4</sub> wie ca. 2,1: 1 bis 1,6: 1 reagieren, so daß 10—30 Mol-% Phenyl-SiCl<sub>3</sub> berechnet auf gesamten Phenyl- u. Phenylmethyl-SiCl<sub>2</sub>-Geh., entstehen, filtriert u. dest. aus dem Filtrat SiCl<sub>4</sub> organ. Lösungsm. u. Methyl-Si-Chloride ab. Der Rückstand wird mit CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> gemischt (5—40 Mol-% berechnet auf den gesamten Geh. an Methyl- u. Phenyl-SiCl<sub>3</sub> u. Methylphenyl-SiCl<sub>2</sub>) u. verseift. Das Hydrolysisierungsprod. wird durch Erhitzen weiter kondensiert. — Man kuppelt gleichzeitig äquivalente Mengen I mit SiCl<sub>4</sub>, filtriert u. dest. niedrig Siedendes ab. Der Rückstand besteht aus 9,06 KW-stoff-Lösungsm., 15,3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>2</sub>, 51,3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, 1,9 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl u. 22 Gew.-% Rest. Zu 588,5 (lbs.) dieser Mischung gibt man 166 reines CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> u. gibt  $\frac{1}{5}$  der Mischung (II) in 80 gal. Toluol u. 40 gal. Wasser. Das Hydrolysat löst sich im Toluol. Man gießt die wss. Lsg. ab, gibt wieder 40 gal. W. zu u. wieder  $\frac{1}{5}$  II u. wiederholt, bis alles II zugesetzt ist. Die Toluollsg. wird mit W. gewaschen u. filtriert. Man konz. durch Toluolentfernung. Ein Teil des Konzentrats wird bei 175° erhitzt, bis die Harzlg. in dem gleichen Gewicht Toluol 40—50 cStokes Viscosität besitzt. Man gibt nun 10 Gew.-% eines arom. Lösungsm. mit Kp. ca. 173—208° zu u. erhitzt, bis die Viscosität in 50%ig. Lsg. größer als 125 cStokes ist. Ein anderer Teil des Konzentrates wird in 50%ig. Toluollsg. bis zu einer Viscosität von 10—20 cStokes erhitzt. In beiden Fällen erhält man ein bei 250° schnell härtendes Harz. Metallplatten mit Filmen aus dem Harz können 100 Stdn. auf 250° erhitzt werden, ohne daß beim Biegen um einen  $\frac{1}{8}$ in.-Stab eine Beschädigung des Überzuges eintritt. Man verwendet die Harze zum Imprägnieren u. Überziehen von Spulen, Motoren, Transformatoren, Gewebe u. Bändern aus Glasfasern, zum Befestigen von Glimmer an Glasfasergewebe für Isolierzwecke. Solche Isolierungen vertragen dauernd eine Temp. von 175° u. vorübergehend solche bis 250°. (A. P. 2 447 611 vom 21/1. 1946, ausg. 24/8. 1948.) 811.7181

General Electric Co., übert. von: Almy D. Coggeshall, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Methylpolysiloxanharzmischung*. Man mischt in der Wärme härtendes Methylpolysiloxanharz mit vorzugsweise 45—55 Gew.-% Dimethylsiliconegummi, dessen Methyl: Si-Verhältnis 1,98—2 beträgt, wobei der Gummi mit dem Verhältnis 2 lösl., der mit dem Verhältnis kleiner als 2 unlösl. ist u. der aus fl. Dimethylsiliconen mit z. B. FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O erhalten wird. Die erhaltenen Mischungen sind elast. u. biegsam. Sie werden in Lsg. oder auf der Walze hergestellt, indem man eine Harzlg. auf das Gummifell gibt. Die Mischung quillt in Toluol (Mineralspiritus, Solventnaphtha) u. bildet eine viscos. Fl., zu der man Härtungsmittel (z. B. Pb-Naphthenat) u. gegebenenfalls Benzoylperoxyd als Härtebeschleuniger gibt. Die Mischung dient zum Imprägnieren u. Überziehen u. wird nach dem Trocknen bei 200—250° gehärtet. Glas- u. Asbestbänder u. -gewebe, die damit überzogen oder imprägniert sind, dienen als Pack- u. elektr. Isoliermaterial; sie vertragen längeres Erhitzen bis 200°, ohne ihre dielektr. Festigkeit zu verlieren. Ferner kann man sie für gasdichte Kupplungen, Leitungen u. für Dichtungen verwenden. (A. P. 2 442 196 vom 9/11. 1944, ausg. 25/5. 1948.) 811.7181

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

I. Ss. Polowenko, *Die Anpflanzung des Kok-Saghyz auf Torfböden und Überschwemmungsländereien*. Schilderung der Besonderheiten der Kultur des Kautschuk führenden Kok-Saghyz auf Torfböden. Am geeignetsten haben sich trockengelegte Böden von Niedermooren erwiesen, wobei bei Einbringung von 100—150 kg K<sub>2</sub>O u. 30—60 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ernten von durchschnittlich 60—70 Ztr/ha an frischen Wurzeln zu erwarten sind. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 6. 43—50. Juni 1948. Ministerium für Landwirtschaft der UdSSR.) 146.7222

A. Ch. Awssaragow, *Über die Feldaufgänge der Samen des Kok-Saghyz*. Langjährige Verss. des Vf. wiesen auf einen niedrigen Aufgangsdurchschnitt der Samen des Kautschukträgers Kok-Saghyz von durchschnittlich 27,9% hin (Frühjahrsaussaat stratifizierter Samen) u. auf die große Bedeutung, die der Bodenfeuchtigkeit für die Feldaufgänge zukommt. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 6. 51—58. Juni 1948. Kursk, Wiss. Forschungsstation des Inst. für Kautschukträger.) 146.7222

A. A. Prokofjew, *Die Veränderung des Wurzelsystems des Tau-Saghyz als Faktor der Erhöhung der Produktivität der Pflanze*. Der Kautschuk führende Wurzelkautschuk-träger *Tau-Saghyz* besitzt bekanntlich unter kulturellen Bedingungen wenig Widerstandskraft. Wie V. auf Grund mehrjähriger Beobachtungen feststellt, zeigen Pflanzen mit einem gut entwickelten Wurzelsyst., bei Vorliegen von reichlich Seitenwurzeln, ein gutes Wachstum im Gegensatz zu Pflanzen mit natürlichen langen unverzweigten Wurzeln. Durchschneiden der Hauptwurzel bei einige Monate alten Pflanzen in ca. 15 cm Tiefe führt zur Ausbildung von Seitenwurzeln u. damit zu einem weniger anfälligen u. auch an Kautschuk reicheren Pflanzenmaterial. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 33, 105—108. Jan./Febr. 1948. Moskau, Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.7222

G. A. Bloch, *Wirkung hoher Temperaturen auf Natrium-Butadien-Kautschuk*. I. Mitt. *Charakteristik der hartgummiartigen Thermovulkanisate*. Zusammenfassung der Literatur über die Thermovulkanisation (Vulkanisation ohne S, nur durch Wärme), bes. der Hartgummivulkanisation (vgl. C. 1942. II. 1185). Na-Butadien-Kautschuk wird nach vorliegenden Verss. bei 250° 60—180 Min. vulkanisiert u. ergibt weichgummi-bis lederartige Prodd., bei 270° werden aber schon in 25 Min. Hartgummikörper erhalten. Zugaben von 0,2% Diazoaminobenzol als Beschleuniger oder von 10% Styrol oder die Vulkanisation von Mischpolymerisaten aus Butadien u. Styrol zeigen im wesentlichen dieselben Ergebnisse. Die Biegefestigkeit der erhaltenen Hartgummi-prodd. bei dynam. Belastung liegt zwischen 4,2 u. 58,3 kg/qcm, bei stat. Belastung zwischen 180 u. 1373 kg/qcm, die Härte nach BRINELL variiert von 230—845 kg/qcm, die Wärmefestigkeit nach MARTENS von 50—70°. Elektr. Eigg.: DE. = 2,7; tg δ bei 50 Hz = 0,0007; spezif. Widerstand 10<sup>17</sup> Ω cm; spezif. Oberflächenwiderstand 10<sup>15</sup> Ω; Durchschlagfestigkeit: 24 kV/mm. Gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, Bzl., CHCl<sub>3</sub> u. Maschinöl (in 2—40%ig. Konz.) ist der neue Hartgummi bei Prüfzeiten von 1—40 Stdn. weitgehend beständig. Den höchsten Gewichtsverlust von 9,43% erhält man mit CHCl<sub>3</sub> nach 5 Stdn. Lagerung. Füllstoffzusätze, bestehend aus 100 (Teilen) Kaolin + Kreide (1:1) oder 100 Kaolin + „Weißruß“ (1:1) oder 25 Kaolin oder 25 Schiefermehl auf jeweils 100 Teile SK, setzen entsprechend der Füllstoffmenge die mechan. u. elektr. Eigg. dieser Prodd. herab. Die beste Vulkanisationstemp. liegt zwischen 265 u. 275°; die mechan. Eigg. können durch verschied. Vulkanisationsdauer reguliert werden. Eine Strukturbdg. durch die Wrkg. der Füllstoffe konnte nicht festgestellt werden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1025—30. Okt. 1947. Kiew, Technol. Inst. der Leichtindustrie, Lehrstuhl für Gummiwaren u. Technol.) 188.7236

G. A. Bloch, *Wirkung hoher Temperaturen auf Natrium-Butadien-Kautschuk*. II. Mitt. *Untersuchung der Struktur von hartgummiartigen Thermovulkanisaten*. (I. vgl. vorst. Ref.) V. bringt dielekt. u. röntgenograph. Unterss. sowie Dichtebestimmungen von (S-freien) Hartgummithermovulkanisaten im verschied. Zustand der Thermovulkanisation (unvulkanisiert u. bei 150°, 180°, 270° u. 275° vulkanisiert). Die DE. fällt hierbei von 3,55 auf 2,7; der tg δ von 0,211 auf 0,0007 bei 50 Hz; der Röntgeninterferenzabstand der Schichten verringert sich von 5,25 Å auf 4,35 Å, u. die D. steigt von 0,8551 auf 0,9919. Hieraus wird auf eine Verdichtung der Substanz durch die Thermovulkanisation geschlossen, wobei diese auf Kosten der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen erfolgt. Die Verringerung des Interferenzschichtenabstandes deutet aber darauf, daß neben der Verdichtung durch Polymerisation noch eine viel weitergehende Verdichtung eingetreten sein muß, da nach Verss. von KATZ beim Butadien durch Polymerisation allein der Interferenzschichtenabstand nicht geändert wird. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1031—35. Okt. 1947.) 188.7236

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Edward A. Willson, Akron, O., V. St. A., *Verdicken von Butadienkautschuklatex* z. B. Buna S oder N durch Vergrößern der Teilchengröße. Man gibt zu dem Latex verd. Lsgg. von Kationen wasserlös. Basen u. Anionen wasserlös. anorgan. Säuren oder organ. Säuren mit weniger als 10 C in Mengen, die zur Koagulation nicht ausreichen. Als Zusatzstoffe seien z. B. NaCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-Acetat genannt. Polychloroprenlatex kann nach dieser Meth. nicht verdickt werden. (A. P. 2 444 689 vom 7/6. 1943, ausg. 6/7. 1948. Can. Prior. 21/4. 1943.) 811.7237

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Charles F. Fryling, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von plastischem Butadienkautschuk*. Man polymerisiert Butadiene oder deren Mischungen mit anderen polymerisierbaren Verb. in wss. Emulsion mit einem sauren Emulgator, z. B. Dodecylaminhydrochlorid, bei pH 4—7 in Ggw. von



0,01—2 Gew.-% (des Monomeren) eines wasserlösl. Salzes eines mehrwertigen Metalles wie  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , Al-Acetat, -Lactat, Na-Al-Chlorid,  $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $FeBr_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $GaCl_3$ ,  $InCl_3$ ,  $ZrCl_4$ , Th-Nitrat, Ce-Bisulfat, eventuell Hg- u. Sb-Salze. — Man emulgiert 75 (Gew.-Teile) Butadien u. 25 Styrol mit 200 W. u. 5 Dodecylamin, das mit HCl zu 85% in das Hydrochlorid umgewandelt ist, gibt 0,03  $AlCl_3$ , 0,3  $K_2S_2O_8$  u. 0,3 n-Dodecylmercaptan zu u. bewegt die Emulsion 17 Stdn. bei 30°. Man stabilisiert mit 2 Phenyl- $\beta$ -naphthylamin in alkohol. Lsg. u. koaguliert mit 2%ig. wss.  $Na_2SO_4$ -Lösung. Der Kautschuk ist leicht walzbar u. in Bzl. völlig lösl.; ohne  $AlCl_3$  koaguliert der Latex teilweise während der Polymerisation, ist instabil. Der Kautschuk ist nicht plast. u. in Bzl. nur unvollständig löslich. (A. P. 2 444 643 vom 12/4. 1944, ausg. 6/7. 1948.) 811.7237

Jasco Inc., übert. von: Per K. Frolich, Westfield, und Irving E. Lightbown, Roselle, N. J., V. St. A., *Butylkautschukmischung*. Ein durch Tieftemp.-Polymerisation von Isoolefinen wie *Isobutyl*en mit Diolefinen, wie *Butadien*, erhaltener Kautschuk wird mit Füllstoffen, Vulkanisiermitteln u. Metallpulvern oder Metallsalzen, bes. Cu, Fe, Pb, Zn, Cd, Al, Sn, Sb, Co, Ni, Mn, Bi, Au, Ag, Pt, Ir, Os, W, Mo, Cr, Ta, Bronze, Messing u. zur Herst. von Schirmen gegen Strahlung bes. mit Pb, U oder Hg oder deren Salzen gemischt. Einige der Metalle setzen den elektr. Widerstand der Mischung erheblich herab oder bewirken in geringer Menge eine Kontrolle über die elektrostat. Felder in dem Isolierkörper, die man auch dadurch sehr wirksam gestaltet, daß man Schichtkörper mit abwechselnden metallhaltigen u. metallfreien Schichten herstellt. Der Kautschuk ist gegen Cu u. dessen Salze wie Cu-Oleat im Gegensatz zu Naturkautschuk unempfindlich. Man nimmt diese Mischungen zur Herst. von Treibriemen oder Reifen, die keine elektrostat. Aufladungen zeigen sollen, für Hochspannungsunterseekabel. (A. P. 2 441 945 vom 24/8. 1940, ausg. 25/5. 1948.) 811.7237

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Robert Henry Walsh, Woodstown, N. J., V. St. A., *Vulkanisieren von Polychloroprenlatexschaum*. Als Beschleuniger verwendet man 0,1—4 (Gew.-% des Polymeren) m- oder p-Dinitrosobenzol, 0,1—3 Catechin u. vorteilhaft einen Dithiocarbamatbeschleuniger. Das Vulkanisat zeigt bessere physikal. Eigg. als ein ohne Catechin u. Dinitrosobenzol hergestelltes. Auch Mischpolymerisate aus Chloropren mit Vinylverb. können so vulkanisiert werden. (A. P. 2 444 546 vom 24/4. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 811.7237

Malcolm R. Buffington, Millburn, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Kautschukmilch* oder ihren Mischungen mit wss. Regeneratdispersionen, mit *Neoprenlatex* oder Füllstoffen (Portlandzement,  $TiO_2$ , Kalkstein) mit dem Kondensationsprod. von Äthylenoxyd u. einem Glykol mit wenigstens 4 Äthoxygruppen („*Emulphor*“ u. „*Emulphor 0*“). — Man leitet 660—880 (Teile) Äthylenoxyd bei 130—140° unter Rühren in 270 Octodecylalkohol, der 2,7 40° Bé NaOH-Lsg. enthält. Wachsartige M., deren OH mit Olsäure zu einem wasserlösl. Ester verestert wird. — Eine Mischung aus Kautschukmilch, Bentonit u. *Emulphor* dient zum Ausgießen von Ausdehnungsfugen in Straßendecken, eine Mischung aus Portlandzement,  $TiO_2$ , Kalk, Kautschukmilch u. *Emulphor 0* als Kalfatormasse oder als Ausgleichsmasse auf Fußböden vor der Linoleumverlegung. Die Kautschukmilch enthält Vulkanisiermittel. (A. P. 2 442 341 vom 22/9. 1942, ausg. 1/6. 1948.) 811.7237

## XV. Gärungsindustrie.

Josef Krieglmeier, *Die Auslese einer gärkräftigen Kernhefe, die Rückkühlung der gärenden Würze und die wirtschaftliche Gestaltung der Hauptgärung*. Auf Grund der Erfahrungen bei der bisher üblichen Vergärung von Bierwürze zählt Vf. die Schädigungen auf, die eine gute Bierhefe dabei erleidet. Die gewonnene Kernhefe hat nicht den besten physiol. Zustand u. Reinheitsgrad. Die Kräusendecke bringt vor allem beim Durchfallen Verunreinigungen in Hefe u. Bier. Das Abkühlen der Hefe vor dem Schlauchen führt zu Kühlschädigungen, u. viel  $CO_2$  geht verloren. Vf. schlägt daher eine 2stufige Hauptgärung vor durch Weggumpen der hochgärenden Würze unter Gegendruck von den Hochkräusen u. vom sogenannten Unterzeug. Die 2. Stufe der Hauptgärung soll als drucklose Gärung in einem Gärtank unter Fortführung der Gärungs- $CO_2$  erfolgen. Vorteile sind reine u. gärkräftige Kernhefe, reineres u. nicht überbittertes Bier u. Gewinnung der  $CO_2$  zu einem wirtschaftlich sehr niedrigen Preis. (Brauwelt, Ausg. B 1948, 372—74. 2/9. 389. 16/9.) 163.7532

P. Kolbach und K. Schwabe, *Der Einfluß der Maischintensität auf die Hefevermehrung*. Ausführlich beschriebene Verss. (Tabellen) über die Wrkgg. der Änderungen im N-Geh. der Würzen, wie sie durch verschied. Maischverff. bzw. Maischintensitäten erzielt werden können, auf die N-Assimilisation bei dünnen Bieren. Gleichzeitig wurde

der Einfl. des P<sub>2</sub> u. Maltosegeh. der Würzen auf die Hefevormehrung untersucht. Es wurde festgestellt, daß längeres Maischen bei mittleren Temp. u. bes. einer Säuerung der Maische zu beachtlicher Erhöhung der Hefeaussbeute führt, wobei stärkerer Eiweißabbau als erwünschte Begleiterscheinung auftritt. (Brauerei, wiss. Beilage 1. 1—3. Sept. 1948. Berlin, Vers.-Lehrbrauerei, Brauereichem.-technol. Abtlg.) 163.7532

—, *Malzuntersuchungen im I. Quartal 1948*. Tätigkeitsbericht. Tabellen. (Brauerei 2. 117—18. 24/7. 1948. Berlin, Vers.-Lehrbrauerei, Analyt. Labor. der VLB.) 163.7540

—, *Malzuntersuchungen im II. Quartal 1948*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersuchungsberichte. (Brauerei, wiss. Beilage 1. 6—7. Sept. 1948. Berlin, Vers.-Lehrbrauerei, Analyt. Labor.) 163.7540

Charles Vermeulen, *Bekanntes und Unbekanntes vom Hopfen*. Zusammenfassende Darst. der pflanzenphysiol., morpholog. u. chem. Eig. der Hopfenpflanze u. ihrer den Brauer interessierenden Blüten- u. Fruchtprodukte. Hinweise auf die Bodenabhängigkeit u. das Wasserbedürfnis, auf die eigentümlichen Wachstumsperioden u. die Wrkg. von Mineraldünger bzw. Katalysatorelementen (B, Zn u. Mg). Bes. eingehend werden die Eig. u. Wrkkg. der Harze u. Bittersäuren auf das werdende Bier behandelt. Ferner werden die antisept. Eig. der chem. Hopfenstoffe, die Art der Konservierung u. der dabei auftretenden Alterung der Hopfendolden besprochen u. Hinweise auf noch ungeklärte Probleme gegeben. (Brauwelt, Ausg. B 1948. 377—79. 2/9.) 163.7540

Hanns Steidle, *Zur Behebung von Korrosionen im Brauereibetrieb*. Aufzählung der Korrosionsursachen u. Angaben über Mittel zu ihrer Verhütung oder Verminderung. Ausführlich werden die Anstrichfragen u. die Zus. der Kühlsolen besprochen. (Brauwelt, Ausg. B 1948. 282—84. 8/7.) 163.7550

—, *Schwierigkeiten der Dünnbierherstellung*. Vortragsref. über Betriebsanweisungen zur Herst. von Dünnbieren. Angaben über auftretende Schwierigkeiten u. Behebung von Mängeln für die Praxis. (Brauerei 2. 97. 19/6. 1948.) 163.7550

H. Antelmann, *Über die Haltbarkeit der Dünnbiere*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1948. I. 1459.) Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse verschied. Forscher, aus denen hervorgeht, daß es nahezu unmöglich ist, haltbares Dünnbier herzustellen. — Zahlreiche Literaturangaben. (Brauerei 2. 162. 9/10. 1948.) 163.7550

—, *Das amerikanische Kieselgurfilter*. Vortragsref. über die bei der Kellerarbeit in Amerika übliche Bierfiltration, bei der andere Gesichtspunkte maßgebend sind als bei den meisten europäischen Filtrationen. Einzelangaben über die Klärung mittels Kieselgur, bei der das meist mit proteolyt. Präpp. versetzte Bier durch das Diatomeenfilter gedrückt wird. Hinweis auf die Möglichkeit sinngemäßer Arbeitsweise mit dem Kieselgurfilter bei Übertragung des Verf. auf europäische Verhältnisse. (Brauerei 2. 109. 10/7. 1948.) 163.7550

—, *Die Verwendung von Zentrifugen zur Klärung von Bier*. Eingehende Besprechung der Arbeit mit Zentrifugen u. ihr Einfl. auf die Verminderung des Schwundes u. die Qualität des Bieres. Als Vorteile gegenüber dem Filtrieren werden hervorgehoben die größere biol. Reinheit u. die Schwundverminderung. Als Nachteile müssen die geringere Glanzfeinheit, größere Kälteempfindlichkeit u. geringere stündliche Leistung angesehen werden. Bes. Hinweis auf Eignung der Klärschleuder zur Ausscheidung von Mikroorganismen, z. B. fadenziehenden Bakterien, aus dem Bier, wodurch Regenerieren kranker Biere möglich ist. (Brauerei, wiss. Beilage 1. 10—12. Okt. 1948.) 163.7550

Hanns Steidle, *Die Auswirkung der Härte des Wassers bei der automatischen Flaschenreinigung mit P<sub>3</sub>*. Da P<sub>3</sub> hauptsächlich Alkaliphosphate u. Silicate enthält, bilden sich bei Verwendung von hartem W. schwer lösl. Salze in grobkristallinen Ausflockungen, die im Spülbad leicht abgespritzt werden. Besteht jedoch das Spülbad ebenfalls aus hartem W., so entstehen an den noch geringe Mengen P<sub>3</sub>-Lsg. aufweisenden Flaschenwandungen neue amorphe Ndd., die sich prakt. nicht entfernen lassen. Beim Trocknen der Flaschen gibt es dann einen weißen Beschlag. Hieraus ergibt sich die Forderung der Verwendung von enthärtetem W. sowohl zur eigentlichen Reinigung als auch bes. zur Nachspülung. (Brauwelt, Ausg. B 1948. 410—11. 30/9.) 163.7550

Georg Haeseler, *Rohstoffverknappung in Essigfabriken*. Eingehende Beschreibung der Auswrkkg. zu geringer Rohstoffzuteilungen an A. u. Nährsubstanzen auf die Betriebsweise der jetzt meist zu großen Anlagen u. Produktionskapazität. Hinweis auf die Folgen von Betriebsunterbrechungen u. auf die Schwierigkeiten zur Einhaltung der Gärungstemperaturen. (Brantweinwirtschaft 2. 166—67. Juni 1948. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikation.) 163.7564

Georg Haeseler, *Tagesfragen aus der Gärungsessigindustrie*. Betriebsanweisungen zur Behandlung einer außer Betrieb befindlichen SCHÜZENBACH-Bildneranlage u.

einer Überoxydation bei Wiederinbetriebnahme. Ferner werden Angaben über die Luftdrosselung in den Essigbildnern, über die Vorzüchtung von Essigbakterien, über die Klärung von Rübenessig, über die Herst. von Tresteressig u. extrakthaltigem Essig sowie über die Best. der Milchsäure durch Titration gemacht. (Branntweinwirtschaft 2. 294—96. Okt. 1948.) 163.7564

Jean De Clerck, Cours de brasserie. I. Louvain: Van Linthout. 1948. (640 S. m. 176 Abb.) Fr. 450.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

R. Fabre, *Über die Herstellung von Verpackungsmaterial aus Cellophan*. Vf. bespricht die Unzweckmäßigkeit der Verwendung von Salzen des Äthanolamins an Stelle von Glycerin bei der Herst. von Cellophanhüllen, die in der Nahrungsmittelindustrie benutzt werden. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111.) 632—33. Nov. 1947.) 160.7632

Hermann Ohler, *Biologische Vergärung von Molken für die Herstellung von Milchsäure-Limonadengrundstoffen*. Techn. Angaben über die Ausnutzung auf Milchsäure vergorener roher oder entweißter Molken als Limonadengrundl., die zweckmäßig nach Vergärung blankfiltriert u. konz. wird. Beim Abfüllen der farbigen Limonaden muß carbonisiert werden. (Brauerei 2. 102. 26/6. 1948. Coburg.) 163.7706

C. Bressou, *Die Bedeutung verschiedener pathologischer Faktoren beim Produktionsrückgang der Milch*. Vf. bespricht die Gründe der Unterproduktion von Milch in Frankreich u. hält neben ernährungsmäßigen, ökonom. u. sozialen Faktoren das Auftreten patholog. Faktoren für wesentlich. Er hält den Kampf gegen die bakterielle Verseuchung der Kuhherden für wichtig. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111.) 621—23. Nov. 1947.) 160.7756

Andreas Lembke, *Mikrobiologische Grundlagen der Milchwirtschaft*. Gesamtüberblick über das Gebiet, umfassend die Einzelabschnitte: Mkr. Verff., Morphologie u. Stoffwechsel der Bakterien u. Pilze (alkohol. Gärung, Milchsäuregärung, Propionsäuregärung, Buttersäuregärung, Butanolgärung, Fett- u. Eiweißabbau), Wachstum u. Vermehrung der Mikroorganismen, ihre Vernichtung mit chem. (Desinfektionsmittel) u. physikal. (Temp., UV-Strahlen) Mitteln u. systemat. Gesichtspunkte. (Südttsch. Molkerei-Ztg. 68. 190—92. 31/7. 207—10. 14/8. 219—21. 28/8. 235—36. 11/9. 1947. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Bakteriolog. Inst.) 149.7756

A. Koslow, *Die Ausbeute an Casein und der Fettgehalt der Milch*. Unter Anführung einer größeren Anzahl von Analysen zeigt Vf., daß fettreichere Milch auch einen höheren Geh. an Trockensubstanz enthält. Je mehr Fett vorliegt, desto mehr Casein ist auch aus der Milch erhaltbar, wobei sich letztere Menge (X) aus dem Trockensubstanzgeh. (C) errechnen läßt,  $X = 100/K \cdot C$ , wobei  $K = 0,304$  bzw.  $0,323$  ist, je nachdem ob Säurecasein oder Labcasein gewonnen wird. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 5. 24—25. Mai 1948. Ukrain. Wiss. Forschungslabor. der Milchindustrie.) 146.7756

Richard D. Coleman, John B. Thompson und Ira Branum, *Bestimmung von Metallspuren in Fetten*. Zur Best. von äußerst geringen Mengen an Cu in Milchfett wird eine neue Verkohlungs-technik beschrieben, bei der 50 g des Fettes in geschmolzenem Zustande auf den Boden eines mit einem Brenner auf gerade unterhalb Rotglut beheizten Tiegels eingetropfet werden. Hierauf wird bei 450° im Muffelofen verascht; gesamte Veraschungsdauer ca. 2 Stunden. Es können gleichzeitig 12 Proben von einer Person im Betrieb gehalten werden. Man kann dann Cu colorimetr. oder polarograph. bestimmen; auf Grund vergleichender Unterss. bevorzugten Vf. letzteres Verfahren. Die Meth. ist wohl auch zur Best. von Spuren anderer Metalle in Fetten u. Ölen verwendbar. (Analytic. Chem. 20. 365—68. April 1948. Chicago, Ill., Quartermaster Food and Container Inst. for the Armed Forces.) 101.7848

A. Owtschinnikow, *Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des Calciums in der Milch*. Vf. benutzt die Oxalatmeth. (pH 3,5—4,0), wobei Fe, Mg u. P nicht stören. Man kann bei der Ca-Best. in Milch auch ohne Veraschung arbeiten. In diesem Fall muß das Casein durch langsames Zutropfen von 5%ig. Essigsäure ausgefällt werden. Am besten wird von 20 ml Milch ausgegangen u. nach Abfiltrieren des Caseinnd. auf 100 ml aufgefüllt. 20 ml Filtrat werden in einem Zentrifugenglas auf 60—65° erwärmt u. 8—10 ml heiße 5%ig. Ammoniumoxalatlg. u. tropfenweise Essigsäure hinzugefügt (Methylorange leichte Rosafärbung). Zentrifugierung 5—6 Min. bei 1000 Umdrehungen. Zweimalige weitere Zentrifugierung mit 20—30 ml

warmem W., Zugabe von 10—15 ml  $H_2SO_4$  (1:4) u. Titration mit 50n $KMnO_4$  bis zur schwachen Rosafärbung. 1 ml  $KMnO_4$ -Lsg. entspricht 0,00056 g CaO. Dauer der Best. 30—40 Minuten. Bei Veraschung wird der Veraschungsrückstand von 20 ml Milch mit 3—5 ml HCl (1:2) aufgenommen, mit 5—10 ml W. verd. u. auf 100 ml aufgefüllt. Weiter wird, wie oben beschrieben, verfahren, wobei ein eventueller Säureüberschuß mit  $NH_4OH$  abzustumpfen ist. Dauer der Best. 2—2,5 Stunden. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 5. 44—46. Mai 1948. Leningrad, Inst. für Kälte- u. Milchindustrie.) 146.7848

A. P. Gorbatschewa, *Über den Einfluß der Humifizierungsprozesse auf die Bestimmung der Diaminosäuren im Futter.* Bei der Best. der Diaminosäuren in konz. Futtern zeigen die Humifizierungsprozesse keinen wesentlichen Einfl. auf die erhaltenen Resultate. Die Absorptionsverluste halten sich in derselben Größenordnung bei der unmittelbaren Best. der Säuren im Futter wie bei der Best. in den herausgenommenen N-haltigen Stoffen. Ebenso erfolgt die qualitative Ermittlung der N-Verb. in konz. Futter mit der gleichen Zuverlässigkeit wie in den herausgenommenen N-Anteilen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 2. 23—27. 1948. All-unions wiss. Forschungsinst. für Tierhaltung.) 240.7850

Isadore A. Berg, Cincinnati, O., V. St. A., *Getreidenährmittelpräparat.* Grütze oder Flocken aus den verschiedensten Getreidearten können unter Zusatz von 1—4% Glycerin, Propylenglykol, Äthylenglykol u. a. Glykolen in haltbare Stücke von beliebiger Form gepreßt werden, die trotzdem mit dem Finger oder mit einem Löffel leicht zerkleinert werden können. Den Preßmassen können auch noch Zucker, Milchpulver, Fett- u. Aromastoffe, Kakaopulver, Lecithin usw. zugesetzt werden. Die M. wird unter fortwährendem, starkem Durchrühren mit der nötigen Menge Glycerin besprüht u. ist dann preßfähig. (A. P. 2 437 150 vom 16/9. 1944, ausg. 2/3. 1948.) 805.7665

Albert Green, Chislehurst, England, *Vitaminisieren von Mehl durch Zusatz von wasserlösl. Aneurin- oder Thiaminsalz.* Das Verf. wird derart durchgeführt, daß das Salz zunächst in Lsg. einer Teilmenge des Mehles zugefügt wird, worauf die Einnischung durch Versprühen u. Trocknen erfolgt. Wichtig für kleio- u. keimarme Mehle. Vorrichtung. Abbildung. (A. P. 2 441 409 vom 1/3. 1943, ausg. 11/5. 1948. E. Prior. 8/11. 1938.) 823.7671

General Mills, Inc., übert. von: Paul W. Salo, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Mais-trocknung.* Die zuvor gebleichten Körner werden bei 65—80° soweit getrocknet, daß der W.-Geh. noch 10—30% beträgt. Dann werden sie zweckmäßig zwischen Walzen zur Flockenform zerkleinert u. schließlich auf 5% W.-Geh. getrocknet. Das Prod. kann unmittelbar verwendet oder weiter zerkleinert werden. (A. P. 2 446 162 vom 12. 2. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 823.7687

American Maize-Products Co., übert. von: Robert L. Lloyd, Laurelton, N. Y., V. St. A., *Stabilisiertes Stärkeprodukt,* bestehend aus n. Mais-, Sorghum-, Tapioca- oder Kartoffelstärke mit einem Zusatz von 45% trockener gelatinierter Stärke. Der Stärkeaufschluß kann am besten auf Heißwalzen erfolgen. Das Prod. ist bes. geeignet bei der Herst. von Backwaren u. Fruchtbreien, wodurch die gleichmäßige Verteilung der Früchte gewährleistet u. die Hydrolyse der Stärke durch die Fruchtsäuren verhindert werden. (A. P. 2 442 658 vom 7/5. 1946, ausg. 1/6. 1948.) 823.7689

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Majel M. MacMasters, und Guido E. Hilbert, Peoria, Ill., V. St. A., *Nahrungsmittel.* Eine wss. 5—20%ig. Paste einer Handelsstärke aus Mais, Weizen, Kartoffeln, Reis usw. erhitzt man, um die Stärke zum Gelieren zu bringen, auf Temp. von 70—100°, kühlt auf 0 bis —20° herunter u. taut die gefrorene M. langsam wieder auf. Man trocknet nun die erhaltene poröse, schwammartige M. von großer Absorptionsfähigkeit bei Temp., bei denen Dextrinbildg. nicht eintritt, bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. von 2—15 Gew.%. Man erhält ein hartes, poröses, u. bes. wenn weniger als 10% Feuchtigkeit vorhanden sind, ein knuspriges Produkt. Dieses Prod. ist selbst eßbar, kann aber noch mit Geschmack- u. Farbstoffen sowie mit anderen Nahrungsmitteln vereinigt werden. Diese Stoffe können dem fertigen Prod. einverleibt aber auch bereits der Stärkepaste zugegeben werden. Ansätze, die nach dem oben beschriebenen Verf. verarbeitet werden können, bestehen z. B. aus: 39 (Gewichtsteilen) Maisstärke (I), 26 Zucker (II), 0,5 Salz (III), 0,7 Pfefferminzöl u. 661 W.; 41 I, 15 II, 1,5 III, 0,7 Anisöl u. 531 W.; 58 I, 65 Tomatensaft, 5 III u. 580 W.; 58 I, 43 gewalztem Schokoladenmilchpulver, 8 II, 3,5 III, 5 Vanille-

extrakt u. 642 W.; 39 I, 82 Bohnensuppenkonzentrat, 6 III u. 578 Wasser. (A. P. 2 442 928 vom 23/3. 1945, ausg. 8/6. 1948.) 813.7395

Algin Corp. of America, New York, N. Y., übert. von: Victor Charles Emile Le Gloahec, Rockland, Maine, V. St. A., *Milchprodukte* unter Zusatz von Alginaten. Das Verf. beruht darauf, daß bei der Bldg. der Alginat nur soviele Alkali- u. Erdalkalisalze verwendet werden, daß der pH-Wert der wss. Lsg. wenigstens 7 beträgt. Hierzu sind 3,1—3,5% Ca (als Metall berechnet) notwendig. Das Alkali-Ca-Alginat dient bes. als Stabilisator bei der Herst. von Eiskrem, Schokoladensirup, Milchsokolade, Malzmilch usw. (A. P. 2 445 750 vom 19/2. 1943, ausg. 27/7. 1948.) 823.7729

Beatrice Creamery Co., übert. von: Gerald C. North und Lawrence Little, Chicago, Ill., V. St. A., *Weißkäsefabrikation*. Die in üblicher Weise dickgelegte Milch wird auf einem solchen Säuregrad gehalten, daß die beim Schneiden abfließende Molke zwischen 0,35 u. 0,45% Säure aufweist. Die Käsemasse wird dann 45 Min. auf etwa 45° erwärmt u. anschließend stark heruntergekühlt bis zum Gefrieren. Nach dem Wiederauftauen ist der Käse von lockerer Struktur. (A. P. 2 446 550 vom 4/10. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 823.7757

\* Sugar Creek Creamery Co. & Cherry-Burrell Corp., übert. von: Hermann C. Horne-man, Ralph V. Hussong, Sidney M. Quam und Bernard W. Hammer, *Buttergewinnung*. Sahne mit einem Fettgeh. von 30—40% wird auf 175—190° F (79—88° C) erhitzt, dann bei 25—26 in. Hg-Druck u. 130—135° F (54—57° C) pasteurisiert. Zum Schluß wird Dampf von 90 lbs. Druck durchgeleitet. Die Operationen werden so geregelt, daß weder eine Wasserzunahme, noch eine Wasserabnahme erfolgt. Dann wird heiß zentrifugiert, wobei ein Prod. mit 80—98% Fett entsteht. Dieses wird abgekühlt u. mit den üblichen Butterzusätzen versehen. Die auf diese Weise gewonnene Butter ist haltbarer als die nach dem üblichen Verf. hergestellte Ware. (A. P. 2 423 834, ausg. 15/7. 1947.) 805.7759

Betty Anderson and B. H. Weil, Literature Search on the Preservation of Food by Freezing. First Supplement. Special Report 25. Atlanta, Ga.: State Engineering Experiment Station, Georgia School of Technology. 1948. (VIII+264 S.) \$3.—

## **XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw.**

Julius B. Goldberg, *Forschungen auf dem Textilgebiet im Jahre 1947*. Berichtet wird über die Forschungsfortschritte, die im Jahre 1947 in den USA. auf dem Gebiet der Faserherst., der Verarbeitung von Fasern u. Garnen sowie des Färbens u. Ausrüstens erzielt worden sind. (Rayon Text. Monthley 29. Nr. 3. 47—49. März 1948.) 104.7950

H. Staudinger, *Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern und seine Bedeutung für die Seifen-, Wasch- und Reinigungsmittelindustrie*. Vortrag. Die Verschmutzungen u. Verunreinigungen können mol. mit den Fadenmoll. des Fasermaterials durch Nebenvalenzen verbunden sein, sie können aber auch mechan. zwischen die Fadenmoll. eingeklemmt (inkludiert) werden. Nähere Einzelheiten hierüber, bes. von physikal.-chem. Standpunkt aus werden gebracht. Es wird dann auf die Entfernung der Verschmutzung (Waschprozeß) näher eingegangen u. darauf hingewiesen, daß infolge des micellaren Baues die natürlichen u. synthet. Seifen sich am besten dazu eignen, da sie die Nebenvalenzbindungen zwischen Schmutzpartikelchen u. der Faser lösen u. sich an deren Stelle setzen. Im Zusammenhang mit dem Reinigungsproblem geht Vf. auf die Forschungsergebnisse hinsichtlich des Aufbaues natürlicher u. künstlicher Fasern ein u. bringt eine zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Forschungs-institutes für makromol. Chemie in Freiburg i. Br. in dem letzten Jahrzehnt auf diesem Gebiet. (Melliand Textilber. 29. 302—05. Sept. 1948.) 104.7950

Wolfgang Bobeth, *Das Verhalten der Textilfäden bei Walzenpressung*. Verss. über den Einfl. der Walzenpressung auf Textilfäden, die mit dem rechten Preßwalzenorgan des FREBA-App. durchgeführt wurden, haben ergeben, daß bei Fäden aus Cellulose Fadenverkürzungen, bei Fäden aus Eiweiß u. Metalldrähten Fadenverlängerung eintritt, wobei die Festigkeit im allg. absinkt, während die Dehnbarkeit zunimmt. In gleichem Sinne wie die Dehnbarkeit verhält sich die Fadenelastizität. Zur Erklärung dieser Vorgänge wird der chem. strukturelle Aufbau des Materials mit herangezogen. (Melliand Textilber. 29. 151—57. Mai 1948.) 104.7950

E. Kayser, *Über die Bleicherei*. I. Mitt. *Die Garnbleiche*. Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Entw. der Bleiche wird auf die Garnbleiche eingegangen. Behandelt werden die verschied. Baumwollbleichverf.: Koch-, Chlorbleiche, Zwischenbrühverf., Kombinations-Chlor-Sauerstoff-Bleiche, reine Sauerstoffbleiche u.

Einbadkombinationsbleiche. Anschließend wird die Bleiche von Zellwoll- u. Mischgarnen aus Zell- u. Baumwolle besprochen. (Melliand Textilber. 29. 353—54. Okt. 1948.) 104.7954

W. Kind, *Bleichversuche mit Peroxyd*. (Vgl. C. 1948. I. 1462.) Behandelt wird die schützende Wrkg. des Mg-Silicats auf die Festigkeitseigg. des Bleichgutes bei der Peroxydbleiche. Festgestellt wurde, daß mit steigender Zugabe von Mg-Silicat die faserschonende Wrkg. verbessert wird. (Melliand Textilber. 29. 133—35. April 1948.) 104.7954

—, *Neue Farbstoffe und Chemikalien. Hydroabietylalkohol*. Die HERCULES POWDER Co., Burlington, N. J., stellt aus Kolophonium *Hydroabietylalkohol* her, eine bei gewöhnlicher Temp. viscos, farblose, klebrige Fl., nicht mischbar mit W., beständig, auch hinsichtlich der Farbe gegenüber Licht- u. Luftinflüssen. In seinen Eigg. entspricht der Hydroabietylalkohol den anderen hochmol. Alkoholen, besitzt jedoch den Vorteil, daß er harzartig u. billiger in der Herst. ist. Er ist mischbar mit anderen Alkoholen, Ketonen, Estern, Äthern, KW-stoffen u. chlorierten KW-stoffen. Hydroabietylalkohol kann als Zusatz zu Chlorkautschuk, Polyamiden, hydrierten Ölen, Textilschichten u. anderem mehr verwendet werden. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 3. 103. März 1948.) 104.7958

M. A. Lesser und J. Cotter, *Neuzeiliche Verwendung des Glycerins*. Überblick über die Verwendung von Glycerin in der Textil- u. Veredlungsindustrie (Weichmacher für Schlichten, Zusatz zu Druckpasten). Ferner wird es bei dem FRENCY-LIPSON-Verf. zum Schrumpf- u. Knitterfestmachen auf dem Wollgebiet angewandt. Es folgt dann eine kurze Patentbesprechung über die Verwendung des Glycerins als Zusatz zum Spinnbad oder als Spinnbad selbst bei der Herst. von künstlichen Fäden (Protein- u. Acrylonitrilfasern). Weitere Anwendungsmöglichkeiten des Glycerins werden angeführt. (Rayon Text. Monthly 29. 83. Jan. 1948. Ref. nach Kunstseide u. Zellwolle 26. 152. Juni 1948.) 104.7958

Jack H. Dollinger, *Textile Verwendung von Glykolfettsäureestern*. Beschrieben werden nicht ion. oberflächenakt. Stoffe sowie deren Verwendung in der Textilindustrie. Es handelt sich um Mono- oder Diester der Äthylen- u. Polyäthylenglykole mit Fettsäuren, wie Laurin-, Stearin- u. Ölsäure. Die Markenbezeichnungen dieser Verbb. (CARBIDE AND CARBONS CHEM. Co.), deren Zuss. im einzelnen nicht angegeben werden, sind: *Carbowax 1000, 4000, 6000* (die Zahl gibt das Mol.-Gew. der Verb.an) u. „*Polyäthylenglycol 400*“. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 4. 98—99. April 1948.) 104.7960

Dorothy S. Lyle und Marian R. Butler, *Mit Harz ausgerüstete Textilien in der Naß- und Trockenreinigung*. Untersucht wurden 7 aus den verschiedensten Faserstoffen hergestellte u. mit den verschiedensten Harzen ausgerüstete Textilien. Die Durchführung der Verss. erfolgte in 4 Betrieben. Gereinigt wurde mit Bzn. unter Verwendung einer fl. Seife (ohne zusätzliches W.), Bzn. u. fl. Seife (mit Wasserzusatz), Perchloräthylen u. fl. Seife sowie organ. Lösungsm. ohne Seifenzusatz. Die Ergebnisse der Unters. bes. hinsichtlich der Schrumpfung bei der Naßbehandlung der Textilien sind in mehreren Tabellen zusammengestellt u. werden in 6 Schaubildern kurvenmäßig wiedergegeben. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 5. 57—58. Mai. Nr. 6. 66—68. Juni 1948.) 104.7960

—, *Silicone*. Kurzer Hinweis über die Anwendung von Siliconeprodd. in der Textilindustrie. Die Vorteile dieser Ausrüstungsmittel werden angeführt. Bes. besprochen wird *Silicone DC 1107*. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 235. Okt. 1948.) 104.7960

A. Landolt, *Die Verbesserung der Eigenschaften von Fasern und Färbungen unter Verwendung von hydrophoben Melamin-Formaldehyd-Verbindungen*. Hydrophobe Kunstharze werden charakterisiert u. die Herst. von Formaldehyd-Melamin-Harzen wird besprochen. Aus Methylolmelaminmoll. wird W. bzw. Formaldehyd abgespalten, wobei sich Methylen- u. Sauerstoffbrücken ausbilden. „*Produkt H*“ (I) ist ein hydrophobes Deriv. von Trimethyloltriaminotriazin, welches sich in 2—3 Teilen kochenden W. auflöst. I löst sich in Säuren u. wird von Sulfaten, Ferrocyanaten u. Rhodanaten sowie höhermol. Sulfonsäuren gefällt. Die sauren Lsgg. von I besitzen kationakt. Eigenschaften. Die Quellfestigkeit von Cellulosefasern wird durch Behandlung mit I (Imprägnieren, Trocknen u. Härten) erhöht, wie Vf. an Mikroschnittsbildern beweist. Durch Anfärben der Schnitte mit Benzylrot B ergibt sich, daß die hydrophoben Harze bis in die Fasermitteln diffundieren. Die Naßreißfestigkeit von Cellulosekunstseiden wird erhöht, die Scheuerfestigkeit herabgesetzt, jedoch weniger als bei der Behandlung mit Formaldehyd oder Dimethylolharnstoff. Verbessert werden ferner die Schrumpffestigkeit von Geweben beim Waschen im Seifenbad, die Wassertropfbeständigkeit u. die Licht-

u. Wetterechtheit von Küpenfärbungen. Die verminderte Wasseraufnahme bedingt eine Abnahme der Farbstoffbindung. Die Wirksamkeit von I beruht auf Rk. mit Hydroxylgruppen verschied. Hauptvalenzketten unter Bldg. von Äthergruppen (Quervernetzung). Durch Behandlung von Wolle mit schwach sauren Lsgg. von I wird diese schrumpft, die Quellung nimmt ab, u. die Resistenz der Schuppenschicht ist erhöht. (J. Soc. Dyers Colourists 64, 93—99. März 1948. Ref. nach Textil-Rdsch. [Schweiz] 3, 108—14. 152—59. Mai 1948. Ciba A. G., Basel.) 285.7960

Je. Kabanowa, *Zweibadverfahren der kombinierten Gewebeeimprägnierung*. Die Imprägnierung wird in einem sechsräumigen App. vorgenommen. Im 1.—3. Raum wird mit Tannenextrakt (35 g/l) bei 70—80°, im 4. Raum mit Tannenextrakt u. 16% ig. Seifenlg. (40 g/l) bei 80—85°, im 5. Raum mit Lsgg. von Kupfervitriol (40 g/l) u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (10 g/l) bei 80—85° gearbeitet, während der 6. Raum leer bleibt oder mit Washwasser beschickt wird. Die wasserabstoßenden Eigg. des Gewebes sind gut. Die im 2-Bad- bzw. 4-Bad-Verf. aufgenommenen Metallmengen waren 0,298 bzw. 0,211% Cu u. 0,152 bzw. 0,111% Cr. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7, Nr. 5. 37. Mai 1947.) 240.7964

F. V. Davis, *Einige chemische Gesichtspunkte der Anwendung von Velan PF bei Baumwollgeweben*. Die Hydrolyse von Baumwollgeweben nach Behandlung mit Velan PF setzt Formaldehyd frei, welcher zur Best. des Velans dienen kann. Diskussion der sauren Hydrolyse von reinem Stearamidomethylpyridiniumchlorid u. der chem. Rkk. mit Cellulose. Krit. Unters. über die quantitative Best. von Velan. (J. Soc. Dyers Colourists 63, 260—63. Aug. 1947. Chorley, Royal Ordnance Factory, chem. Insp. Dep.) 285.7970

W. Niebergall, *Die Kälteanwendung in der Kunstfaserindustrie*. Ausführungen über Kälteanlagen, über Kältestellen u. Kälteapp. sowie über die Anwendung der Kälte bes. in der Viscoseindustrie. Behandelt wird die Best. des Gesamtkältebedarfs einer Kunstseidenfabrik, die Einschaltung der Kälteanlage in die allg. Kraft- u. Wärmerwirtschaft. Besprochen werden ferner Kompressionskältemaschinen u. Absorptionskälteanlagen. (Kunstseide u. Zellwolle 26, 190—95. Sept. 218—23. Okt. 1948.) 104.8048

S. W. Barker und R. Alleston, *Die Anwendung des kontinuierlichen Spinnens von Kunstseide*. Ausführungen über die Kontinuerverf. bei der Herst. von Kupfer-, Viscose- u. Acetatseide bzw. Zellwolle. Behandelt wird auch die maschinellapparative Seite dieser Arbeitsweisen unter besonderer Berücksichtigung des NELSON-Spinnverf. u. dessen maschineller Ausführung. (J. Textile Inst. 39, Nr. 1. P 1—20. Jan. 1948. Ref. nach Melliand Textilber. 29, 339. Okt. 1948.) 104.8048

R. Haller, *Über die Aufnahme von Kupfersalzen durch vegetabilische Gespinnstfasern*. In der Abhandlung wird die Absorption von Cu-Salzen bes. durch Kunstfasern beschrieben. Der Vorgang verläuft in 2 Stufen, wobei die Faser bei 70° Cu in Form von Komplexsalzen absorbiert, während bei 100° Red. zu rotem Cu erfolgt. Das mittels der üblichen FEHLINGSchen Lsg. gebildete komplexe Cu-Salz besitzt koll. Eigenschaften. (Melliand Textilber. 29, 168—69. Mai 1948.) 104.8048

Kurt Hess und Helmuth Hepp, *Über die Xanthogenierung von Alkalicellulose*. III. Mitt. *Das Verhalten von Natroncellulose II im Vergleich zu Natroncellulose I*. (II. vgl. Cellulosechemie 13, [1932.] 84.) Die Arbeit beschäftigt sich mit der Sulfidierung der Na-Cellulose I (I) u. II (II). Verfolgt wird das Ziel, den Eintritt des CS<sub>2</sub> in das Gitter der Na-Cellulose im Verlaufe n. Reaktionszeiten zu erzwingen u. dabei den Reaktionstypus sicherzustellen. Die Umsetzung der Volumphase im Faserverband erfolgte durch Erhöhung der Aktivierungsenergie durch Temp.-Steigerung. Der Verlauf der Sulfidierung wurde durch Best. der aufgenommenen Dithiocarbonatgruppen des lösl. gewordenen Faseranteils u. durch Röntgenaufnahmen in Abhängigkeit von der Zeit bis zu 10 Stdn. bei Temp. zwischen 0 u. 80° festgelegt. Zum Vgl. wurde eine Sulfidierung von I bei 18—20° durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente Rohramie. Beschrieben wird die Herst. der I u. II, die Best. der lösl. Anteile u. des Xanthogenierungsgrades. Die Löslichkeit konnte durch Zerschneiden der Faser erhöht werden. Die Röntgendiagramme der einzelnen Versuchsprod. werden eingehend diskutiert u. Stellung zum Ordnungsgrad des Gitters der Xanthatcellulose genommen. Hingewiesen wird auf das stöchiometr. Verhältnis beim Cellulosexanthogenat u. die Sulfidierung der Na-Cellulose als micellarheterogene Rk. erkannt. Auf die Bedeutung der Biostruktur der Faser für die Sulfidierung wird aufmerksam gemacht. Schließlich wird noch ein Vgl. der Viscososen aus I u. II angestellt. Da I mit CS<sub>2</sub> unter n. Bedingungen nur an der Micelloberfläche, II aber über die Gesamtmasse des Micells sulfidiert wird, so ergeben sich Viscososen, die sich durch die Verteilung der Sulfthiocarbonatgruppen (III) unter-

scheiden. Viscosen aus I enthalten neben Celluloseketten mit gleichmäßiger Verteilung von III auch Ketten ohne Substituenten, während in Viscosen aus II nur Ketten mit annähernd gleichmäßiger Substitutionsverteilung vorkommen. Viscosen aus I enthalten etwa  $\frac{1}{3}$  III mehr als eine solche aus II. (Tabellen u. Röntgendiagramme.) (Melliand Textilber. 29. 305—10. Sept. 343—48. Okt. 1948.) 104.8048

H. de W. Smith und H. R. Childs, *Physikalische Eigenschaften von Celluloseacetatgarnen*. (Vgl. C. 1948. I. 1245.) Behandelt werden die Absorptions- u. Desorptionsverhältnisse der Acetatseide. Auch Angaben hinsichtlich des spezif. Gew. werden gemacht. Schließlich werden die technolog. Eigg. der Acetatfaser besprochen u. die Untersuchungsbefunde mit denen der Viscosefaser verglichen. Die Ergebnisse sind in Kraft-Dehnungs-Diagrammen zusammengestellt. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 6. 52—54. Juni 1948.) 104.8048

Leonard Shapiro, *Beständige Ausrüstungen auf Zellwolle*. (Vgl. C. 1948. I. 958.) Besprochen werden krumpf- u. knitterfeste Ausrüstungen, wasserabweisende u. Flammenschutzmittel, substantive Weichmacher, Mittel gegen die Bldg. von Stockflecken sowie thermoplast. Harzemulsionen u. alkalilösl. Celluloselösungen. (Amer. Dyestuff Reporter 37. Nr. 1. P 16—20. P 29. 12/1. 1948. Ref. nach Melliand Textilber. 29. 352. Okt. 1948.) 104.8048

E. W. Rugeley, *Beitrag zur Forschung auf dem Gebiet der Vinyonfaser*. Allg. gehaltene Ausführungen. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 5. 68—70. Mai 1948.) 104.8052

J. M. Swalm, *Herstellungsgang der Vinyonfaser*. Schemat. Wiedergabe des Herstellungsverf. der Vinyon N-Faser (Polyvinylchlorid u. Polyacrylonitril). Beschrieben werden das Verschneiden des Harzes, die Filtration, das Verspinnen, das Strecken, Zwirnen u. Stabilisieren sowie das Aufmachen der Faser auf kon. Kreuzspulen. (Zeichner. Wiedergabe des Verfahrens.) (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 7. 68—69. Juli 1948.) 104.8052

—, *Kettschlichte für die Nylonweberei*. Neue Schlichte für Nylon auf Polymethacrylsäurebasis (PMA) der DU PONT DE NEMOURS CO. INC. Die Eigg. u. die Anwendung dieser Schlichte werden eingehend beschrieben. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 6. 75—77. Juni 1948.) 104.8052

Paul Wengraf, *Deutsche Patente, die mit der Herstellung von Kondensationsprodukten vom Nylontyp in Verbindung stehen*. (Vgl. C. 1948. I. 1368.) Patentszusammenstellung. (Rayon Text. Monthly 29. Nr. 3. 71—74. März. Nr. 4. 77—78. April. Nr. 5. 65—66. Mai 1948.) 104.8052

Rayonier Inc., übert. von: Paul H. Schlosser und Kenneth R. Gray, Shelton, Wash., V. St. A., *Herstellung von Viscose*. Zur Erleichterung der Filtration von Viscoselgg. wird der zur Herst. von Viscose bestimmten Lsg. von Alkalicellulose in irgendeinem Zustande ihrer Verarbeitung eine kationaktive Sulfoniumverb. in Mengen von 0,01 bis 0,2% zugesetzt. Bes. geeignet dazu sind z. B.: Dodecylmethyläthylsulfoniumjodid oder -sulfat, Dodecyldiäthylsulfoniumäthylsulfat, Cetyl-dimethylsulfoniummethylsulfat, Cetyl-äthylmethylsulfoniummethylsulfat, Decylmethyläthylsulfoniummethylsulfat, Dodecylhexylmethylsulfoniummethylsulfat, Didodecylmethylsulfoniummethylsulfat, 9-Octadecenylmethyl-äthylsulfoniummethylsulfat, Octadecylmethyläthylsulfoniummethylsulfat u. (2-Äthylheptyl)-methyläthylsulfoniummethylsulfat. (A. P. 2 428 387 vom 16/7. 1943, ausg. 7/10. 1947.) 805.8049

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: James G. Wiegierink, Ridley Park, Pa., V. St. A., *Trocknung von nassen Spinnfäden*. Die Fäden werden über Walzen aus porösem Material, z. B. Porzellan oder Papierpreßmasse, geleitet. Diese saugen die Fl. aus den Fäden ab, um sie infolge ihrer Oberflächenstruktur schnell wieder zu verdunsten, so daß eine kontinuierliche Trocknung stattfindet. Das Verf. kann auch zur Trocknung von fortlaufenden Bahnen aus Papier, Textilien usw. angewandt werden. (A. P. 2 436 028 vom 19/2. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 805.8049

American Viscose Corp., Wilmington, übert. von: Orlando A. Battista, Claymont, Del., V. St. A., *Formung von Viscose*. Man mischt Viscose mit einem Gelierungsbeschleuniger (Stanni- u. Stanno-, Al-, Sb-, As-Verbb., Acetessigester, ZnSO<sub>4</sub>), gibt die Mischung in eine Form u. koaguliert durch Erhitzen. — Man gibt zu Viscose der NaCl-Zahl 5 0,5 Gew.-% Na-Stannat u. preßt sie durch die 100° heiße Ziehpresse. Die Viscose ist in 2 $\frac{1}{2}$  Min. verfestigt. Der gezogene Stab wird kontinuierlich in heißem W. gewaschen. (A. P. 2 440 323 vom 18/12. 1943, ausg. 27/4. 1948.) 811.8049

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: Dan B. Wicker, Dunbar, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxyden*. Das



Verf., das bes. zur Aufarbeitung des bei der Herst. von Viscosekunstseide in den sauren Spinnbädern anfallenden, überschüssigen Na-Sulfats angewendet werden kann, führt man so durch, daß man das Na-Sulfat zum Na-Sulfid red., das Reduktionsprod., das noch etwas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, mit einem Metallammoniumkomplexsalz, z. B. Cuprammoniumhydroxyd, entsprechend der Gleichung  $2 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4 + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{NaOH} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CuS} + 8 \text{NH}_4\text{OH}$  unter Bldg. von NaOH u. CuS umsetzt u. das in der Natronlauge unlösl. CuS abtrennt. Die restliche wss. Aufschlammung, ein Gemisch von Na-Hydroxyd u. -Sulfat, wird eingedampft, das ausgefallene Na-Sulfat abfiltriert u. zur Red. zurückgeführt. Das in der Natronlauge noch vorhandene Na-Sulfat wird in einem Krystallisationsgefäß zur Krystallisation gebracht u. ebenfalls zurückgeführt. Der Rückstand besteht aus einer konz. Natronlauge, die z. B. zur Herst. von Viscose geeignet ist. Das oben erhaltene Cu-Sulfid wird zu Cu-Oxyd u. SO<sub>2</sub> oxydiert, das CuO mit dem aus der Natronlauge erhaltenen wss. Ammoniak in das Cuprammoniumhydroxyd übergeführt, das ebenfalls erneut verwendet wird. Das SO<sub>2</sub> wird weiter zum SO<sub>3</sub> oxydiert u. dieses durch Einleiten in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übergeführt. (A. P. 2 439 404 vom 10/11. 1945, ausg. 13/4. 1948.) 813.8049

\* United States of America, übert. von: Harold P. Lundgren, *Orientierte regenerierte Eiweißprodukte*. Korpuskular- oder Fasereiweißstoffe können sich mit koll. Reinigungs-mitteln (Alkalisalzen von Alkyl-, Aryl- oder Alkyl-naphthylsulfonaten) verbinden. Mittels chem. Analyse u. physikochem. Messungen zeigt Vf., daß der Komplex eine hochpolydisperse asymm. Micelle darstellt. Korpuskulareiweißstoffe (Eieralbumin) entwickeln sich während der Komplexbildung. Der ursprüngliche Eiweißstoff kann — jedoch mit einer neuen physikal. Struktur — regeneriert werden, indem man ihn zunächst mit einem geeigneten Salz, wie MgSO<sub>4</sub>, fällt u. dann mit einem geeigneten Lösungsm., wie 60%ig. wss. Aceton, welches die schwachen Bindungen des Reinigungsmittlereiweißstoffes aufzuheben u. das Reinigungsmittel zu lösen vermag, behandelt. Die sich ergebende schwache Faser kann durch Ausziehen bis zu mehreren hundert Prozent nach dem Plastifizieren mit heißem W. oder Dampf verfestigt werden. (A. P. 2 425 550, ausg. 12/8. 1947.) 812.8049

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Chase B. Jones und Dale K. Mecham, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung und Verarbeitung von Dispersionen aus Keratinen*. Man dispergiert Keratinstoffe aus Federn, Hufen, Horn, Wolle usw. in nahezu neutralen wss. Legg. von Monoäthylthioglykol u. Guanidinhydrochlorid bei ca. 40° u. verarbeitet das dispergierte Gut auf *künstliche Fasern, Filme oder plast. Massen*. (A. P. 2 447 860 vom 7/11. 1944, ausg. 24/8. 1948.) 819.8049

Armstrong Cork Co., Lancaster, Pa., übert. von: Martin K. Bare und Warren Stubblebine, Manheim Township, Lancaster County, Pa., V. St. A., *Tallölverarbeitung*. Man mischt Tallöl, trocknendes Öl u. Harz (Kolophonium, Kopal, Kauri- oder Kongo-gummi), oxydiert die M. zu einem Gel, das mit den üblichen Füllstoffen gemischt u. auf Linoleum, Fußboden- oder Wandbelag verarbeitet oder als Füllmasse für Schuhe verwendet wird. — Man erhitzt 62,5 (Gewichtsteile) Leinöl, 25 rohes Tallöl, 12,5 Kolophonium, 1 PbO, 0,016 Mn-Resinat unter Bewegung u. Oxydation 30 Stdn. im BEDFORD-Oxydierer u. erhält nach Abkühlen einen zähen elast. Zement. Es soll nicht mehr als 30% Tallöl in der M. sein, u. trocknendes Öl + die halbe Menge Tallöl sollen 70—80% des Gesamtgewichts der M. betragen. (A. P. 2 439 377 vom 31/7. 1943, ausg. 13/4. 1948.) 811.8061

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

B. A. Sacharow und T. N. Nikolajewa, *Katalytische Verbrennung der Auspuffgase vom Verbrennungsmotor an feuerfesten Materialien*. Die bei 300 u. 500° mit einem Gas-Luft-Gemisch (enthaltend 6,3% CO + H<sub>2</sub> bei einem Verhältnis CO: H<sub>2</sub> = 1,76: 1 u. O<sub>2</sub>: [CO + H<sub>2</sub>] = 3: 1) durchgeführten Verss. zeigten, daß gewöhnliche Schamotte nach dem Tränken mit verschied. Oxyden (Pd, Cu-Mn u. Fe-Mn) den Verbrennungsgrad von Auspuffgasen erhöht, wobei im Gebiet der laminaren Strömungsgeschwindigkeit die Verbrennung bei mäßiger Kontaktschichtlänge u. mittlerer Temp. vollständig ist. Beim Übergang zur turbulenten Strömung treten Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren auf, wobei die Aktivität in folgender Reihe abnimmt: Cu-Mn, Pd, Fe-Mn. Eine Erhöhung der Katalysatorschicht verringert die Unterschiede zwischen den verschied. Katalysatoren u. ist der Temp.-Erhöhung äquivalent. Schamotte, mit Fe-Mn-Oxyden aktiviert, führt bei mittleren Temp. zur vollständigen Verbrennung des Auspuffgases u. ist genügend billig, um techn. benutzt zu werden. Auch andere Abfallgase können an diesem Katalysator nachverbrannt werden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci.,

URSS. Cl. Sci. techn.] 1948. 79—86. Jan. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.8128

N. P. Tschishewski und D. M. Tschernyschew, *Über die Brennbarkeit des Kokeses*. Eine Beziehung zwischen physikal. u. physikal.-chem. Eigg. des Kokeses u. seinem metallurg. Verh. im Hochofen wird abgeleitet. Der komplexe Koeff. K wird wie folgt durch das freie Vol. zwischen den Koks-körnern  $V_{fr}$  die gesamte Koks-oberfläche S u.

die Brennbarkeit des Kokeses R gegeben:  $K = \frac{V_{fr} + 1}{S \cdot R}$ . (Известия Академии Наук

СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci., URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 23—27. Jan. Inst. für Mineralbrennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 288.8144

Hugh W. Field, *Neuartige Produkte der Erdölindustrie*. Ausführliche Übersicht über die Fortschritte in der Veredelung der Erdölprodd. während des Krieges u. die Umstellung der Vorfäinerungsindustrie auf Friedensproduktion. Behandelt werden: 1. Die Herst. hochklopfester Motortreibstoffe durch Alkylierung, Polymerisation, Isomerisierung, Aromatisierung u. Spalten; die tägliche Herst. dieser Treibstoffe stieg vom Kriegsbeginn von ca. 6400 cbm 100 Octan-Bzn. auf über 80 000 cbm 100/130 Octan-Bzn. bei Kriegsende; 2. synthet. Kautschuk; 3. Kunststoffe; 4. Netzmittel; 5. Weichmacher; 6. Schmiermittel. 6 Abb. (Kurven u. schemat. Darstellungen). (J. Franklin Inst. 243. 95—116. Febr. 1947. The Atlantic Refining Co.) 241.8186

G. K. Maximowitsch, *Einige Besonderheiten bei der Anwendung der verschiedenen Fördermethoden in dem Erdölgebiet von Aserbeidshan*. Bei der Förderung von Erdöl aus Sanden üben die Sättigung des Sandes mit Gas, Erdöl u. W., die Permeabilität der Sande sowie die Eigg. der Erdöle selbst bei den verschied. Fördermethoden verschieden starke Einfl. aus u. bedingen damit die Höhe des Ausbringens an Erdöl. Beim speziellen Vork. in Aserbeidshan (Asnepht) sind 2 verschied. Erdölhorizonte vorhanden, beim unteren beträgt die Permeabilität 200 bis 300 Darcy, geht aber teilweise bis auf einige 10 herunter. Das Erdöl besitzt in dem unteren Horizont eine Viscosität von 10—12° Engler bei 20° C, im oberen Horizont eine solche von etwa 4° Engler bei 20° C. Für den Einfl. auf das Ausbringen an Erdöl müssen aber die Eigg. der Öle unter den in den Horizonten obwaltenden Umständen (erhöhter Druck, Gassättigung) berücksichtigt werden. — Für die Förderung werden folgende 4 Verf. näher diskutiert: 1. Förderung unter Aufrechterhaltung des Druckes in der Erdöl liefernden Zone, 2. flächenmäßige Bewässerung, 3. „Marietta“-Verf. (Spülung der Lagerstätten mit großen Gas-mengen von Injektionsbohrungen aus), 4. die sogenannte „forcierte Förderung“ aus entwässerten Schichten. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 8. 6—15. Aug. 1947.) 295.8190

L. A. Kusnetzow, Je. Je. Maidjuk, M. I. Peissik, M. I. Ssubbota, S. M. Tatasaranski und I. A. Schmelew, *Derzeitige Lage und voraussichtliche Entwicklung der Methode der Untersuchung von Bodengasen*. Bericht über eine wissenschaftlich-techn. Tagung in Moskau vom 3.—12. April 1947. Hinweis auf einen Laboratoriumsapp. mit rotierendem Hg zur Best. von brennbaren u. nichtbrennbaren Komponenten von Bodengasen (außer schweren u. leichteren KW-stoffen) sowie auf einen Feldapp. zur Best. der KW-stoffe (Verbrennung zu CO<sub>2</sub>, dessen Absorption in Baryt-lauge u. Titration mit HCl) u. auf einen Feldapp. zur Trennung der schweren u. leichten KW-stoffe (Adsorption der schweren KW-stoffe an Aktivkohle). Bei den im stationären Zirkulationsapp. bestimmten Proben bestand die schwere Fraktion nach Abtrennung der Luft zu wenigstens 60%, oft zu 97—98% aus nichtbrennbaren Gasen (Stickoxyde), deren Bldg. auf die Tätigkeit von Bodenbakterien in den oberen Schichten zurückgeführt wird. In tieferen Bodenschichten (40—250 m) wurden schwere nichtbrennbare Bestandteile nicht gefunden. Eine Beziehung des Vork. schwerer nichtbrennbarer Gase zur Erdölköflichkeit kann vorhanden sein, ist aber noch ungeklärt. Bei der Probenahme ist zu beachten, daß Bodengase außer KW-stoffen auch andere brennbare Gase oder Dämpfe (Äther) enthalten können, die vor der Best. der KW-stoffe entfernt werden müssen. Die Bodenproben sollen aus mindestens 5—10 m Tiefe entnommen werden. Notwendig ist die Erforschung der Diffusion von KW-stoff-Gasen durch enge Gesteinsspalten in höhere Schichten. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 7. 8—12. Juli 1947.) 295.8250

K. G. Orkin, *Über die Ausarbeitung einheitlicher Methoden und von Standardapparaten für die Analyse erdölführender Bodenproben (Bohrproben)*. Es wird kurz eine Reihe von physikal. Prüfmethoden (Porosität, Permeabilität, Festigkeit) u. chem. Unterss. (Ölgeh., W.-Geh., Öldest., W.-Geh. der Öle, chem. Zus. u. Carbonatgehalt der Bohrkern)

beschrieben. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 7. 36—42. Juli 1947.) 295.8252

E. L. Ruh und J. L. Rossette, *Apparat zur Destillation von Anilin*. Beschreibung u. Zeichnung eines App. zur Dest. von *Anilin*, das zur Best. des Anilinpunkts von Petroleumprodd. am Tage des Gebrauchs dest. werden muß. (Analytic. Chem. 19. 938. Nov. 1947. Bayonne, N. J., Standard Oil Development Co.) 101.8252

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Frank William Rose und Frederick Walter Steuber, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von aktiven Katalysatoren* unter Verwendung von inertem festem Wärmeträgermaterial, bes. *Cracken* von schweren oder hochsd. *Petrokumfraktionen*. Dabei wird mit einem in Bewegung befindlichen festen Katalysatorbett gearbeitet u. das Wärmeträgermaterial in direkten Wärmeaustausch mit dem KW-stoff-Gemisch gebracht. — Als Wärmeträger dient z. B. Korund, geschmolzener Quarz,  $ZrO_2$ , Sand. — Geeignete Katalysatoren sind Tone, wie Montmorillonitton,  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ -Gele,  $SiO_2 \cdot ZrO_2$ -Gele oder Zr-Phosphat,  $SiO_2 \cdot UO_3$ -Gele. — Beim Cracken werden Temp. von 750—1100° F (400—590° C) u. Drucke von 100 lbs./sq. in. verwendet. Die Regeneriertemp. der genannten Katalysatoren soll nicht über 1100° F steigen. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 441 170 vom 14/6. 1945, ausg. 11/5. 1948.) 808.8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: William E. Spicer und Jerry A. Pierce, Baton Rouge, La., V. St. A., *Gewinnung von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken von KW-stoff-Ölen, unter Verwendung von natürlichen Tönen, wie *Bentonit*. Dieser wird mit 0,5—1,5 Teilen  $H_2SO_4$  (100%ig.) in Form einer verd. 12%ig.  $H_2SO_4$  behandelt, um einen beträchtlichen Teil  $Al_2O_3$  aus dem Ton herauszulösen. Danach werden wieder 0,1—5 Gew.-%  $Al_2O_3$  u. außerdem 0,1—5% MgO eingebracht. — Z. B. wird 1 Teil *Bentonit* mit 0,75 Teilen  $H_2SO_4$  (100%ig.) in Form einer 12%ig.  $H_2SO_4$  6 Stdn. gekocht. Danach wird der Ton gewaschen u. mit einer Al-Sulfat-Lsg. behandelt, worauf etwa 1 Gew.-%  $Al_2O_3$  mit  $NH_4OH$ -Lsg. auf dem Ton niedergeschlagen wird. Der Ton wird nun gewaschen, getrocknet u. in Kügelchen geformt. Damit wird z. B. Texas-Gasöl bei 850° F (455° C) gecrackt. — Werden in den Ton nach der  $H_2SO_4$ -Behandlung mit dem Zusatz von  $Al_2O_3$  gleichzeitig etwa 0,5% MgO eingebracht, so behält der Katalysator eine größere Aktivität bei Einw. von Wasserdampf. (A. P. 2 431 206 vom 20/11. 1946, ausg. 18/11. 1947.) 808.8197

\* *United Gas Improvement Co.*, übert. von: Edwin L. Hall und Howard R. Batchelder, *Gewinnung von Rückstandsteer aus Teer-Wasser-Emulsionen*, welche sich aus dem Kondensat bei der Herst. von brennbaren Gasen durch Pyrolyse von KW-stoff-Ölen abscheiden. Z. B. wird ein naphthenhaltiges Petroleumöl in der Dampfphase bei Temp. oberhalb 1300° F (704° C) gespalten. Dabei wird durch Kondensation in Ggw. von W. eine Teer-W.-Emulsion erhalten, welche noch Teerrückstände enthält. Die Emulsion wird erhitzt u. in ein Verdampfungsgefäß geleitet, in welchem der Druck niedrig gehalten wird, um die destillierbaren Anteile schnell zu verdampfen, wobei eine Polymerisation des Rückstandsteers weitgehend vermieden wird. Der Teer hat eine Viscosität von 1500—30 000 Sek. SAYBOLT-Universal bei 210° F (99° C). (A. P. 2 423 424, ausg. 1/7. 1947.) 808.8197

\* *Standard Oil Development Co.*, übert. von: Charles E. Hemminger, *Entfernung der anorganischen Verunreinigungen aus Mineralölen*, bes. Entfernung von Salzen aus Rohölrückständen vor dem katalyt. Cracken des Rückstandes unter Verwendung eines Fraktioniergefäßes, in welches die Rückstände etwa in der Mitte eingeleitet werden, während die Dämpfe aus einem Crackgefäß nahe am Boden zugeführt werden u. beim Aufwärtssteigen im Gegenstrom mit dem getropften Rohöl strömen. Die Gase u. gecracktes Gasolin gehen im obersten Teil des Fraktioniergefäßes über, während das Rohöl, welches die gecrackten Öle enthält, oberhalb der Zuführungsstelle der gecrackten Dämpfe entfernt wird. Das abgelassene Rohöl wird bei 200—400° F (93—204° C) filtriert, u. das Filtrat wird erhitzt u. in die Umwandlungszone geleitet. Das filtrierte Öl wird vorher mit einem in Kreislauf befindlichen Gasöl gemischt; das Gemisch wird verdampft u. in die mit einem Flüssigkeitskatalysator arbeitende Umwandlungszone geleitet. Das dampfförmige gecrackte Material wird durch einen Cyclonabscheider geleitet, um den Katalysator zu entfernen, u. die Dämpfe werden danach in den Fraktionierturm geleitet zum Zwecke des Fraktionierens, Erhitzens u. Verdünnens der Rohölcharge. — East-Texas-Rohöl wird in die Fraktionierkolumne geleitet, u. gecrackte Dämpfe von 950° F (510° C) zugeführt. Neben Gasen u. Gasolin wird ein Gasöl vom Kp. 450—600° F (232—316° C) abgetrennt. Das abgelassene Rohöl wird bei 900—1050° F (482—566° C) gecrackt. (A. P. 2 425 532, ausg. 12/8. 1947.) 808.8201

\* Pure Oil Co., übert. von: Donald C. Bond, *Raffinieren von mercaptanhaltigen Ölen*. Zur Entfernung des Hauptanteils an Mercaptanen wird das Öl mit einer 5—20%ig. Lsg. extrahiert, welche 18,3 NaOH, 18,7 Naphthensäuren, 6,3 Kresol u. 56,7 W. enthält. Um die restlichen Anteile an Mercaptanen zu entfernen oder zur Raffinierung eines Öles, welches nur etwa 0,03% Mercaptanschwefel enthält, wird das Öl mit Luft unter erhöhtem Druck in Ggw. eines Oxydationskatalysators behandelt. Das mit Luft gesätt. Öl wird zu diesem Zweck mit wss. NaOH umgesetzt, welche eine geringe Menge des Oxydationskatalysators, z. B. Pyrogallol, Hydrochinon, Anthragallol, Gallussäure, Tanninsäure enthält. — Gasolin, welches 0,03% Mercaptanschwefel enthält, wird mit 25 Vol.-% einer Lsg. zusammengebracht, welche die obige Zus. aus NaOH, Naphthensäuren, Kresol u. W. hat. Der S-Geh. sinkt auf 0,011%. Durch anschließende Behandlung mit Luft sinkt der S-Geh. auf 0,002%. (A. P. 2 427 250, ausg. 9/9. 1947.) 808.8201

William J. Hale, Midland, Mich., V. St. A., *Flüssiges Kohlenwasserstofftreibmittel für Brennkraftmaschinen*, welches gegebenenfalls bis zu 10% A. oder eines Gemisches von A. u. W. enthält, mit einem Zusatz von  $\frac{1}{100}$ —3% einer *Schwermetallverb. des Chlorophyllins*, z. B. des Fe, Cu, Ni, Mn, Cr, Mo, W oder Cu, welche im wesentlichen frei von Harzen u. Wachsen ist. Die Schwermetallverb. wirkt als Antioxydationsmittel u. als Antiklopffmittel. — Das Chlorophyllin wird aus *Chlorophyll* erhalten, einem Gemisch von Chlorophyll a u. b. Chlorophyll a ist der *Phytylester der 9-Oxo-10-methylcarboxy-1.3.5.8-tetramethyl-2-vinyl-4-äthyl-Mg-phorbil-7-propionsäure*, u. die b-Modifikation enthält an Stelle der 3-Methylgruppe eine 3-Formylgruppe. Um zum *Chlorophyllin* zu kommen, werden aus diesen Verb. die Phytylgruppe u. die Methylgruppe am 10-C-Atom aus der Methylcarboxygruppe entfernt. (A. P. 2 445 778 vom 27/6. 1945, ausg. 27/7. 1948.) 808.8201

Koppers Co., Inc., übert. von: William O. Keeling, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gewinnung von reinem Benzol aus Rohbenzol* durch Zusatz eines Gemisches von Propan u. Isopropylalkohol unter Druck. Danach wird gerührt, u. bei allmählichem Sinken des Druckes verdampft das Propan. Dabei sinkt die Temp. sehr rasch, u. Bzl. kryst. in feinkörniger Form aus. Die Krystalle werden durch Schleudern von der Mutterlauge getrennt, geschmolzen u. danach destilliert. Aus der Mutterlauge wird ein azeotropes Gemisch von Bzl. u. Isopropylalkohol destilliert. Das erhaltene Gemisch wird mit W. verd. u. danach azeotrop destilliert. Dabei erhält man Bzl. u. eine wss. Lsg. von Isopropylalkohol. Letztere wird auf konz. Alkohol verarbeitet. Der zurückgewonnene Isopropylalkohol wird zur Reinigung des Rohbenzols wiederverwandt. — Zeichnung. (A. P. 2 438 368 vom 9/4. 1945, ausg. 23/3. 1948.) 808.8203

Pan American Refining Corp., New York, übert. von: Francis T. Wadsworth, Texas City, Robert L. Lee, La Marque, und Preston L. Brandt, Galveston, Tex., V. St. A., *Raffinieren von synthetischem Toluol*, welches aus Petroleumnaphtha durch katalyt. Hydroformieren gewonnen wurde u. den Kp. 90—120° besitzt. Die Dämpfe des synthet. Toluols werden mit einer 5—50 Gew.-%ig. Lsg. von *Toluolsulfonsäure* in Toluol bei 100—150° in innige Berührung gebracht u. danach fraktioniert. Man erhält dabei ein nitrierfähiges u. lichtbeständiges Toluol. — Zeichnung. (A. P. 2 446 679 vom 11/5. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 808.8203

Standard Oil Co., Delaware, übert. von: Harris D. Hineline, Mount Vernon, N. Y., V. St. A., *Flüssiges Schmiermittel*, bestehend aus einem *KW-stoff-Schmieröl*, einem *Mischpolymerisat von Isobutylen* u. einer geringen Menge *Butadien* u. aus einem Vulkanisierungsmittel, z. B. Schwefel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Beschleunigers, z. B. Tetramethylthiuramdisulfid, ferner Chlorschwefel, p-Chinondioxim u. Dinitrosocymol sowie Homologen davon. — 98(Teile) *20 W-Schmieröl* werden mit 2 eines *Mischpolymerisats* aus 98,5 *Isobutylen* u. 1,5 *Isopren* 20—30 Min. lang bei 100° erhitzt, wobei Lsg. eintritt. Danach werden 0,25 Dinitrosocymol, in 5 cem Bzl. gelöst, zugegeben u. das Bzl. verdampft. Das Gemisch bleibt 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen. (A. P. 2 446 927 vom 1/1. 1943, ausg. 10/8. 1948.) 808.8221

P. J. Jones, Petroleum Production. Vol. IV. Condensate Production and Cycling. New York: Reinhold Pub. Co p. \$5.—.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 24, für den Verlag: H. Kacasser, Berlin. Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanien-Allee 35, Fernsprecher: Potsdam 5970. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postcheckkonto: Berlin 35021. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/3-4 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, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 273/4022. — Nr. 59. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.