

Nr. 17/18  
S. 853—952

1949. I.  
4. Mai

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

I. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

## Inhalt

Geschichte der Chemie .....		853	
A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	854	b) Organische Verbindungen .....	918
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie .....	855	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ....	—
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie ..	859	d) Medizinische und toxiologische Analyse ..	—
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .....	862	H. Angewandte Chemie .....	919
A <sub>4</sub> Grenzlichtforschung, Kolloidchemie ..	863	I. Allgemeine chemische Technologie .....	—
B. Anorganische Chemie .....	865	II. Feuerschutz, Rettungswesen .....	919
C. Mineralogische und geologische Chemie .....	866	III. Elektrotechnik .....	920
D. Organische Chemie .....	866	IV. Wasser, Abwasser .....	921
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie .....	866	V. Anorganische Industrie .....	921
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe ..	873	VI. Silicatchemie, Baustoffe .....	922
Kohlenhydrate .....	891	VII. Agrikulturchemie, Schädlingsbekämpfung	924
Glucoside .....	—	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallver- arbeitung .....	925
Alkaloide .....	893	IX. Organische Industrie .....	926
Terpen-Verbindungen .....	—	X. Färberei, Organische Farbstoffe .....	932
Natürliche Farbstoffe .....	894	XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plasti- sche Massen .....	934
Gallenäuren .....	—	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata .....	936
Sterine .....	—	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik ..	937
Hormone .....	—	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke .....	938
Vitamine .....	895	XV. Gärungsindustrie .....	939
Proteine .....	896	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	939
Andere Naturstoffe .....	898	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs- mittel, Wachse, Bohnermassen usw. ....	942
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin ....	899	XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier, Cellulose, Kunstseide usw. ....	943
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	899	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle .....	947
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung .....	901	XXI. Leder, Gerbstoffe .....	—
E <sub>3</sub> Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog. ....	902	XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw. ....	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	904	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spe- zialpräparate .....	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	905	XXIV. Photographie .....	952
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene .....	909		
F. Pharmazie, Desinfektion .....	912		
G. Analyse, Laboratorium .....	914		
a) Elemente und anorganische Verbindungen ..	915		
Bibliographie: 853, 855, 859, 862, 866, 899, 901, 904, 909, 912, 914, 919, 920, 922, 928, 938, 952.			
Buchbesprechungen: 866.			

## Namenregister

- Adams 858.  
Affi [901].  
Akimow 859.  
Albi Mfg. Co. Inc. 935.  
Alexandrowa 922.  
Allied Chemical & Dye Corp. 921.  
Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd. 928.  
Aluminum Co. of America 928.  
American Cyanamid Co. 935.  
American Rolling Mill Co. 928.  
Anderson, C. D. 858.  
Anderson, D. G. [912].  
Anderson, H. H. 904.  
Anderson, H. W. 903.  
Andreas Bay Trading Corp. 938.  
Angel 866.  
Anker 887.  
Applebey 853.  
Argus 884.  
Arhimo 919.  
Armour & Co. 941.  
Arnold, R. C. 868.  
Arnold, R. D. 861.  
Aron 900.  
Aronovsky 945.  
Arquie 902.  
Astbury 943.  
Aston 869.  
Attenburrow 879.  
Awerzger 866.
- Bachelet 916.  
Badman 886.  
Bailey, P. [901].  
Bailey, W. J. 881.  
Bain 896, 897.  
Banzer 910.  
Barth 884.  
Bartron 874.  
Baxter 874.  
Beaver 945.  
Beeck 868.  
Belouss 947.  
Bensson 940.  
Bergmann 858.  
Bernfeld 901.  
Bernstein 942.  
Bertaux 911.  
Bertho 893.  
Beyer 941.  
Biberschik 918.  
Biedermann 916, 917.  
Blessing 945.  
Block 899.  
Blodgett 922.  
Boast [862].  
Bogdanow 940.  
Boller 898.  
Bornecas 859.  
Rosazza [866].  
Bougault 879.  
Bowden 872.  
Boyd 857.  
Royer 902.  
Brandsma [928].  
Brattain 869.  
Breguet 893.  
Frennecke 911.  
Breusch [855].
- Brewer 876.  
Brintzinger 914.  
Brownell 866.  
Bruckner 889.  
Bruns, B. 855.  
Bruns, H. 921.  
Buck 900.  
Budnikow 922.  
Bürgin 942.  
Bürstenbinder 909.  
Burg 854.  
Burger 882.  
Busch 932.  
Butin 940.  
Byrylow 941.
- Cade [901].  
Callite Tungsten Corp. 928.  
Campardou 948.  
Campbell jr. 854.  
Caron 922.  
Caruthers 901.  
Carter 874.  
Cason 875, 876.  
Cattelain 879.  
Chabrier 879.  
Challenger 884.  
Chanin 948.  
Chard 883.  
Charles 860.  
Chatelain 867.  
Chemprotin Products 939.  
Chin 904.  
Ciba Pharmaceutical Products Inc. 938.  
Clark 922.  
Clarkson 871.  
Clermont 944.  
Coates 871.  
Cohen 903.  
Cohen-Bazire 903.  
Committee on Survey of Food and Nutrition Research of the Food and Nutrition Board [909].  
Comp. Nationale de Matières Colorantes & Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann 934.  
Coöperatieve Condensfabriek „Friesland“ 936.  
Cook, A. H. 887.  
Cook, R. R. 920.  
Cope 881.  
Corhart Refractories Co. 923.  
Corn Products Refining Co. 938.  
Coward 857.  
Crawford jr. 862.  
Cuban Dominican Sales Corp. 938.  
Cullinane 883.  
Cushing 901.  
Cyr 914.
- Danilow 853.  
Darpoux 903.  
Daubert 870.  
Dávila 909.  
Dawidow 940.
- Delsaux 935.  
Demarche 937.  
Dempsey, E. W. 906.  
Dempsey, T. G. 911.  
Dench 919.  
Deutsch, H. F. 896, 897.  
Deutsch, M. 857.  
Dietmann 913.  
Distillation Products, Inc. 913.  
Distillers Co., Ltd. 930, 936.  
Dixon 880.  
Doll 870.  
Dominlon Rubber Co., Ltd. 932.  
Donovan 862.  
Dorfman, A. S. 906.  
Dorfman, R. I. 906.  
Doughty 924.  
Drake 874.  
Drouhet 904.  
Druce [866]\*.  
Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 925, 931, 947.  
Durand 867.  
Duval 918.
- Eaker 874.  
Eastman Kodak Co. 952.  
Ebersson [904].  
Eckelmann 865.  
Eder [952].  
Edwards 904.  
Eichengrün 945.  
Eldridge 860.  
Elkin 863.  
Elliott, D. F. 879.  
Elliott, N. 860.  
Elöd 944.  
Elsner 918.  
Engelhardt 927.  
Epton 943.  
Erdmann-Jesnitzner 926.  
Erlenmeyer 884.  
Erne 884.  
Ernst 945.  
Errebo-Knudsen [909].  
Esch 853, 936.  
Estee 861.  
Expanded Rubber Co. Ltd. 936.  
Favre-Amiot 903.  
Fankuchen 870.  
Fedossejew 922.  
Feild 946.  
Finland 904.  
Fischer 892.  
Fisher 880.  
Fitzgerald 926.  
Flanary 920.  
Flerow 853.  
Flory 873.  
Fodor 889, 890.  
Fontaine 900.  
Forrest 895.  
Foster 880.  
Fox jr. 873.  
Fredericksen 882.  
Fredg 873.  
French 926.  
Frey 919.  
Frias 912.
- Fried [901].  
Gabriljan 948.  
Gaston 899.  
Gates 894.  
Gebler 947.  
Geiger 944.  
General Aniline & Film Corp. 936.  
General Motors Corp. 930.  
Geuer 917.  
Ghoshal 857.  
Gibson 884.  
Gill 932.  
Girdler Corp. 949.  
Gladkowski 866.  
Gleichmann 925.  
Glembotzki 925.  
Glendenin 855.  
Glockler 861, 862.  
Gluchowskaja 855.  
Golubew 948.  
Gonikberg 872.  
Goodacre 911.  
Gorbatschewa 941.  
Gottlieb 903.  
Green 922.  
Greenstein 872.  
Grison 870.  
Gruner 910.
- Hadert 934.  
Habel 913.  
Häg 873.  
Halsall 891.  
Hammer 905.  
Hanson 857.  
Harders-Steinhäuser 945.  
Harry [938].  
Hartman 859, 860.  
Hartmann 865.  
Haskell 904.  
Hatch 874.  
Hauk 927.  
Hauser, E. 938.  
Hauser, O. 935.  
Hausmann [855].  
Heeger 940.  
Heidt 854.  
Helmeke 900.  
Hemmendinger 855.  
Henkel 909.  
Henne 868.  
Henney [952].  
Henrici [904].  
Hewitt [912].  
Hickey 937.  
Higuchi 937.  
Hindenburg 945.  
Hirst 891.  
Hodgman [855].  
Hofmann [938].  
Holler 871.  
Holmberg 907.  
Hoover 897.  
Horsfield 948.  
Horvath 900.  
Howard 905.  
Huckaba 862.  
Huffer [855].  
Huudobro 909.  
Hutchison 860.
- Ilijan 948.  
Imelik 902.  
Imperial Chemical Industries Ltd. 925, 930.
- Inghram 855.  
International Nickel Co., Inc. 927.  
Issajewa 927.
- Jacobs 906.  
Jacobson 899.  
Jakowlewa 859.  
Iakutowitsch 859.  
Jarl 908.  
Jayme 945.  
Jebsen-Marwedel 922.  
Jenkins 920.  
Jensen 926.  
Johnstone 921.  
Jondeau 917.  
Jones, J. K. N. 891.  
Jones, W. H. 872.  
Jones, W. J. 872.  
Jossien 854.  
Jullien 910.  
Jung 911.
- Kabane 918.  
Kahler 865.  
Karrer 895, 896.  
Kassimirowa 855.  
Kassjura 866.  
Kaufman 870.  
Kaysner 943.  
Keefe [912].  
Kehren 943.  
Keler 923.  
Kemp [912].  
Kern 856.  
Keyes 862.  
Kip 861.  
Kirkwood 864.  
Kiss 889.  
Kitchen 882.  
Klemm 924.  
Klimow 949.  
Klosa 905, 910.  
Kölln 934.  
Koepech 913.  
Körm 897.  
Korsdun 853.  
Kovács 889.  
Krauss 921.  
Kremnew 863.  
Krischman 901.  
Krug 938.  
Krumpel [952].  
Küchmeister 906.  
Kulibin 925.  
Kurnossoff 859.  
Kusnetzow 915.  
Kuß 864.
- Lacher 872.  
Laibach 946.  
Lathrop 945.  
Laughlin 857.  
Laurell 907.  
Lautenschläger 914.  
Ledebew 940.  
Lecrivain 918.  
Lejeune 924.  
Lemée 937.  
Levine 886.  
Ley, De 901.  
Libbey-Owens-Ford Glass Co. 920.  
Lindner 914.  
Lipton, T. I., Ltd. 941.  
Lloyd 858.  
Loquin 903.  
Löffl 853.

Longenecker 915. Myschkin 348. Ray 884. Singleton, G. 941. Thau 853.  
 Loughborough 946. Mysels 942. Renberg 880. Singleton, W. R. Theumann 945.  
 Lübke 853. Rhodhamel jr. 911. 904. Tiffany 882.  
 Lukjanow 940. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 929. Riseman 864. Sinn 926. Timm [855].  
 Lummus Co. 950. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken 920. Roberts, E. 901. Skaggs 857. Tilmick 862.  
 McCartney 915. McClelland 890. McClosky 912. Robertson 869. 915. Slade [855]. Toptschijewa 867.  
 McCown 857. Nager 898. National Cash Register Co. 928. Röhms & Haas Co. 925. Slater 921. Trolitzki 925.  
 McGe 942. Neal [855]. Nelson 945. Rosess 863. Rössler 936. Slutzkaja 865. Tronina 859.  
 McKeighan 926. Nesselstrauß 926. Rosenblum 868. Rogers, C. H. [914]. Roders jr., F. T. 920. Rossi 877. Rothmund 895. Rundle 893. Runge 913. Ryss 865. Smidth, F. L., & Co. A/S 922. Smiles 853. Smiley 863. Ubbelohde 871.  
 McKie 853. Nickit 926. Nordin 947. Nordlund 908. Norris 855. Nostrup Inc. 923. Ohler 939. Olin Industries, Inc. 920. Sandoz Ltd. 933. Saviard 902. Saxon 857. Schaaf 914. Schäfer, C. 858. Schäfer, E. L. 907. Schatrowa 932. Scheinker 872. Schelenz 853. Scherb 856. Schilow 918. Schinz 877. Schmidt 921. Schnitzler 938. Schönenberger 913. Schotte 947. Schreiber, H. 899. Schreiber, R. L. 880. Schumb 865. Schwartz 944. Schwarz 938. Schwarzenbach 916. Schwyzer 896. Scott 902. Seegers 907. Seeliger 854. Segrétain 904. Septier 860. Seriff 869. Seymour 911. Shand [866]. Sharples Chemicals Inc. 939. Shell Development Co. 930. 932. 950. 951. Sheltakow 911. Shenk 874. Shockley 860. Shryock [853]. Shull 863. Sidhu 870. Siegbahn 857. Siggia 919. Silberstein 932. Simmons 899. Saint Freres, S. A. 923. Sâiceanu 859. Sanderson [919]. Sandoz Ltd. 933. Saviard 902. Saxon 857. Schaaf 914. Schäfer, C. 858. Schäfer, E. L. 907. Schatrowa 932. Scheinker 872. Schelenz 853. Scherb 856. Schilow 918. Schinz 877. Schmidt 921. Schnitzler 938. Schönenberger 913. Schotte 947. Schreiber, H. 899. Schreiber, R. L. 880. Schumb 865. Schwartz 944. Schwarz 938. Schwarzenbach 916. Schwyzer 896. Scott 902. Seegers 907. Seeliger 854. Segrétain 904. Septier 860. Seriff 869. Seymour 911. Shand [866]. Sharples Chemicals Inc. 939. Shell Development Co. 930. 932. 950. 951. Sheltakow 911. Shenk 874. Shockley 860. Shryock [853]. Shull 863. Sidhu 870. Siegbahn 857. Siggia 919. Silberstein 932. Simmons 899. Singleto, G. 941. Singleto, W. R. 904. Sinn 926. Skaggs 857. Slade [855]. Slater 921. Slutzkaja 865. Smidth, F. L., & Co. A/S 922. Smiles 853. Smiley 863. Smith, G. B. L. 942. Smith, G. H. 942. Smith, G. V. 926. Smith, M. E. 854. Smith, M. I. 912. Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey 925. Soc. Anon. de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor 933. 934. Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 949. Sørensen, J. S. 899. Sørensen, N. A. 899. Solomon-85. Soskin [909]. Souchay 916. Sourisseau 854. Sowden 892. Spring 911. Ssokolow 859. Stäglich 911. Stallberg-Stenhagen 877. Stair 919. Staley, A. E., Mfg. Co. 930. Stammers 890. Standard Oil Development Co. 930. 931. 950. 951. 952. Stangor 937. Stein 893. Stevenson 868. Stromme 905. Strong 915. Stuart 863. 864. Studer-Pécha 901. Süssenguth 907. Sullivan 911. Sun Oil Co. 931. Suomalainen 919. Sureau 902. Sutcliffe 945. Sutherland 874. Sutton 871. Sydoriak 861. Symmes 911. Taylor, G. 855. Taylor, N. W. 858. Texas Co. 950. Thau 853. Theumann 945. Tiffany 882. Timm [855]. Tilmick 862. Toptschijewa 867. Trolitzki 925. Tronina 859. Tscherenwatenko 922. Tyler 937. Ubbelohde 871. Union Oil Co. of California 949. U. S. Secretary of Agriculture 931. 941. United Wallpaper Inc. 946. Universal Oil Products Co. 929. 931. Valdes 909. Vanderwilt [922]. Viatte 893. Virtanen 901. Vogt 913. Wachramejew 866. Wagner, C. D. 868. Wagner, F. 912. Wald [919]. Walker 895. Walter [912]. Wankmüller 913. Wanntorp 908. Ware 907. Wawersig 910. Weber 912. Weck 912. Weibull 883. Weidner 860. Wein, J. 890. Wein, M. A. 911. Weiss 860. Weizmann 881. Welte 913. Welz 900. Wereschtschagin 872. Wetscher 908. Weyl 863. Wheland 866. White 926. Whitmer 860. Whitmore 873. Wilder 926. Wilk 912. Windischbauer [866]. Winogradow 949. Wislocki 906. Wojatschek 932. Wolfrom [899]. Wood 921. Woodward 857. Wyckoff [859]. Yarnold 872. Zaffarano 856. Zahn 944. Zepfer 925. Zucco 869.

## Chemisches Zentralblatt

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

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



Höchsten Anforderungen  
an Reinheit und Zuverlässigkeit entsprechen unsere

# Reagenzien und Laborchemikalien

CHEMISCHE FABRIK • DARMSTADT

## Chemisches Zentralblatt

Soeben ist erschienen:

### FORMELREGISTER 1944

Preis: DM 12.—

Bisher sind folgende Register als  
Ergänzungsbände erschienen:  
Formelregister 1943 (DM 12.—)  
Sachregister 1943 (DM 35.—) und  
Autorenregister 1944/II. (DM 8.—)

Vierteljahresbände siehe neben-  
stehend

Bestellungen an eine Buchhand-  
lung oder an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG  
BERLIN NW 7

## Chemisches Zentralblatt

In Kürze erscheint als  
nächster Ergänzungsband

### VIERTEL- JAHRESBAND 1946/1. Quartal

Bisher sind erschienen und  
noch lieferbar: Viertel-  
jahresbände 1945/2. 3. und  
4. Quartal

Preis je Band: DM 55.—

Bestellungen an eine Buchhand-  
lung oder an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG  
BERLIN NW 7

# Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr

Nr. 17/18

4. Mai

## Geschichte der Chemie.

**Ss. N. Danilow**, *Zur Erinnerung an A. M. Butlerow*. Gedenkworte aus Anlaß des 120. Jahrestages der Geburt des bekannten sowjet. Organikers BUTLEROW (1828—1886), eines Zeitgenossen MENDELEJEWS, der eine reiche Tätigkeit in Kasan u. späterhin in St. Petersburg entfaltetete. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) I—IV, eingeschaltet vor S. 1741. Okt. 1948.) 146.1

**K. W. Flerow** und **W. F. Kasimirowa**, *Zur Erinnerung an K. I. Debu*. Kurze Lebensbeschreibung des 1867 geborenen u. am 12. März 1942 verstorbenen bekannten sowjet. Chemikers u. Spezialisten auf dem Gebiet der landwirtschaftlichen Technologie. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1561—66. Sept. 1948.) 146.1

**George Taylor**, *Bernard Shirley Dyer. 1856—1948*. Nachruf auf den am 25. Februar 1856 in London geborenen u. am 12. Februar 1948 dort verstorbenen engl. Agrikulturchemiker **B. S. DYER**, dessen wissenschaftliche Lebensarbeit gewürdigt wird. (*J. chem. Soc.* [London] 1948. 896—98. Juni.) 149.1

**A. Thau**, *Franz Fischer †*. Nachruf auf den am 19. März 1877 geborenen u. am 1. 12. 1947 verstorbenen langjährigen Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung mit kurzer Beschreibung des Berufsweges u. der wichtigsten Facharbeiten. (*Gas- u. Wasserfach* 89. 232. Aug. 1948. Berlin.) 252.1

**M. P. Applebey**, *Ernald George Justinian Hartley. 1875—1947*. **E. G. J. HARTLEY** wurde am 1. Mai 1875 geboren u. starb am 22. Dezember 1947 in Frilford. Seine wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigen sich vor allem mit den Problemen des osmot. Druckes. (*J. chem. Soc.* [London] 1948. 899—901. Juni.) 149.1

**D. McKie**, *Philip Joseph Hartog. 1864—1947*. Nachruf auf **P. J. HARTOG** (geboren am 2. März 1864 in London, gestorben am 27. Juni 1947). Er arbeitete auf dem Gebiete der physikal. Chemie u. war ein Schüler von **BUNSEN** u. **M. BERTHELOT**. (*J. chem. Soc.* [London] 1948. 901—03. Juni.) 149.1

**J. Smiles**, *Alfred Walter Stewart. 1880—1947*. Nachruf auf den engl. Chemiker **A. W. STEWART** (geboren im September 1880 in Glasgow, gestorben am 1. Juli 1947), zuletzt Professor für physikal. Chemie an der Univ. Belfast, unter Würdigung seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit. (*J. chem. Soc.* [London] 1948. 396—98. April.) 149.1

**Ju. Korschun**, *Professor Iwan Ssergejewitsch Teletow*. Nekrolog auf den im Alter von 68 Jahren am 28. Mai 1947 in Charkow verstorbenen Chemieprofessor des dortigen landwirtschaftlichen Instituts **I. Ss. TELETOU**. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1873—76. Okt. 1948.) 146.1

**Curt Schelenz**, *100 Jahre Narkose*. Rückblick. (*Pharmaz. Zentralhalle Deutschland* 87. 170—73. Juni 1948. Westersfeld.) 306.2

**J. Chassar Moir**, *100 Jahre Anästhesie in der geburtshilflichen Praxis seit J. Y. Simpson*. Geschichtlicher Rückblick. (*Proc. Roy. Soc. Med.* 41. 28—30. Jan. 1948.) 149.2

**Karl Löffl**, *Die Öl-, Fett- und Seifenindustrie im 20. Jahrhundert*. Zusammenfassender geschichtlicher Rückblick. (*Seifen-Oele-Fette-Wachse* 74. 98—100. Mai 121—24. Juni. 145—47. Juli. 169—72. August 1948.) 149.2

**Anton Lübke**, *Von der Pottasche zur synthetischen Fettgewinnung*. Geschichtlicher Überblick. (*Seifen-Oele-Fette-Wachse* 74. 79. April. 100—02. Mai 1948.) 149.2

**W. Esch**, *Die technologisch-geschichtliche Entwicklung der Kunstleder*. (*Seifen-Oele-Fette-Wachse* 74. 45—46. Febr. 65—67. März. 89—91. April 1948.) 149.2

**Richard H. Shryock**, *American medical research, past and present*. New York: Commonwealth Found. 1947. (XIV+350 S.) \$ 2.50.

—, *Chymia, Annual Studies in the History of Chemistry*. Vol. I. Philadelphia: Univ. of Pennsylvania Press. 1948. (190 S.) \$ 3.50.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Seeliger, *Analogien und Modelle in der Physik*. Die mathemat. Disziplin bedient sich neben der reinen Logik, dem Werkzeug des Beweises, u. der Intuition, dem Werkzeug der Erfindung, sehr häufig der Analogie. Wird die Wahrscheinlichkeit zur Gewißheit, so kann ein qualitativer Analogieschluß zum quantitativen mathemat. werden. Aus den Arbeiten von MAXWELL, BOLTZMANN, CAMPBELL, MACH, VOLKMANN u. a. wird eine Anzahl recht heterogener Beispiele für Analogien u. Modelle in der Physik gebracht, wobei die Analogie teils als wichtiges Werkzeug, teils als integrierender Bestandteil der Theoriebldg. im Unterschied zum Gesetz, fungiert. Den Modellbegriff definiert der Vf. im besonderen als Hypostasierung einer speziellen Art von mechan. Analogien. Auch beim Übergang der vom Physiker lange Zeit bevorzugten mechan. Vorstellung zum elektrodynam. Weltbild, zur bewußt abstrakten Quantenphysik ist das Bedürfnis zu Modellen geblieben. In der Entw. der Wellen- u. Quantenmechanik ist die Analogie als heurist. Methode noch heute unentbehrlich. (Studium generale [Heidelberg] 1. 125—37. April 1948. Greifswald.) 203.10

Anton B. Burg und George W. Campbell jr., *Flüssiges Nitrosylchlorid als ionisierendes Lösungsmittel*. Da die DE. des fl. NOCl etwas höher als die des fl. NH<sub>3</sub> liegt, ist zu vermuten, daß darin gelöste Stoffe leichter ionisieren. Der Neutralisationsvorgang würde dann in  $\text{NO}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NOCl}$  bestehen. Es ist zu erwarten, daß das Cl-Ion wenig, dagegen das NO-Ion stark solvatisiert ist. Damit steht in Übereinstimmung, daß KCl unlösl., dagegen Nitrosylsalze wie  $\text{NOAlCl}_4$ ,  $\text{NOFeCl}_4$  u.  $\text{NOSbCl}_4$  leicht lösl. starke Elektrolyte in fl. NOCl sind. Dagegen sind  $(\text{NO})_2\text{SnCl}_6$ ,  $(\text{NO})_2\text{TiCl}_6$  u.  $\text{HNOSO}_4$  unlösl. u. zeigen dementsprechend keine Leitfähigkeit. In fl. NOCl löst sich NO, ohne Leitfähigkeit zu zeigen. Die mol. Leitfähigkeiten der genannten lösl. Salze liegen im Bereich von 106—168. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1964—65. Mai 1948. Los Angeles, Univ.) 205.21

Gabriel Sourisseau, *Bildung von bromiger Säure durch Brom in Silbersalzlösungen*. Schon von anderen Autoren ist gezeigt worden, daß bei der Einw. von Br auf Ag-Nitrat-Lsgg. Bromsäure neben unterbromiger Säure u. bromiger Säure gebildet wird. Vf. beschreibt eine Meth. der gleichzeitigen Best. der drei Anionen nebeneinander. — Lsgg. von verschied. Konzentrationsverhältnissen an Br u. Ag-Nitrat oder -Acetat werden in Zeitabständen analysiert. Die Kinetik des Prozesses läßt schließen, daß die Bldg. von Bromsäure aus unterbromiger Säure sich in wenigstens zwei Stufen vollzieht, von denen mindestens eine die bromige Säure als kurzlebige Zwischenprod. bildet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1605—07. 19/5. 1948.) 224.28

Marie-Louise Josien, *Zersetzung der unterjodigen Säure in Jodlösungen, die Silbersalze enthalten*. (Vgl. C. 1949. I. 462.) Bezugnehmend auf diese Arbeit berichtet Vf. über das Ergebnis von Verss., die in Anwesenheit von freier Essigsäure verschied. Konz. bis zu 2-fach mol. gemacht wurden. Die Ergebnisse der graph. Auswertung vom Standpunkt der Reaktionskinetik zeigen, daß die Rk. in zwei Stufen unterschiedlicher Reaktionsordnung abläuft. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1607—09. 19/5. 1948.) 224.28

Lawrence J. Heidt und Maynard E. Smith, *Quantenausbeuten der photochemischen Reduktion von Ceri-Ionen durch Wasser und ein Beweis für die Dimerisation von Ceri-Ionen*. Vff. bestimmten quantitativ die Photolyse von Ceriperchlorat in wss. Lsg. von Perchlorsäure bei Bestrahlung mit monochromat. UV der Wellenlänge 254 m $\mu$  unter Variation der Lichtintensität, sowie der Konz. von Cero- u. Ceriperchlorat. Die Quantenausbeute  $\Phi$  basiert nur auf dem durch Ceriperchlorat absorbierten Licht, die Lichtintensität beeinflußt die Quantenausbeute nicht. Ein Wachsen der Konz. von Ceroperchlorat, das heißt ein Abnehmen des Verhältnisses Cero- zu Ceroperchlorat verursacht ein Sinken von  $\Phi$ . Es wird angenommen, daß die Cero-Ionen Ceri-Ionen desaktivieren u. dadurch ein Absinken der Quantenausbeute verursachen. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, daß das von Cero-Ionen absorbierte Licht bewirkt, daß ein Teil von ihnen zur Ceristufe oxydiert wird u. dadurch keine Wrkg. mehr ausüben kann. Die Quantenausbeute  $\Phi^*$  dieser Rk. jedoch beträgt nur weniger als 1% der Gesamtabnahme der Quantenausbeute. Die photochem. Oxydation von Cero- zu Ceriperchlorat ist erkennbar an dem Orangefarben von Cerisulfat, der nur in belichteten Lsgg. auftritt, wenn sie mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt werden. Vff. stellten weiterhin fest, daß das Anwachsen der reinen Quantenausbeute  $\Phi$  von einer Zunahme der Konz. der Ceri-Ionen begleitet ist. Es wird angenommen, daß nur dasjenige Licht wirksam ist, das durch Ceridimere absorbiert wird. Die Abhängigkeit von  $\Phi$  von der Konz. der Cero- u. Ceri-Ionen ist durch die Gleichung gegeben:  $\Phi = y/(a + b \cdot c_2)$ , wobei y den Bruchteil der dimerisierten Ceri-Ionen,  $c_2$  die Konz. von Ceroperchlorat angibt u. a u. b Konstanten

sind. Aus einigen extremen Werten schließen Vff. daß auch trimere u. höhere polymere Ceri-Ionen bei der Rk. gebildet werden. Als Formeln der Dimeren werden angegeben:  $Ce-O-Ce^{6+}$ ,  $HO-Ce-O-CeOH^{4+}$  u.  $Ce-O-CeOH^{5+}$ . Die Bldg. von Ceridimeren in Ceriperchloratlsgg. wird auch durch EK.-Messungen gestützt (SHERILL, KING u. SPOONER, C. 1945. I. 870). Sie geht aber nicht aus Messungen des Extinktionskoeff. im Bereich von  $\lambda = 254 \mu$  hervor. Die Desaktivierung von durch Licht aktivierten Ceridimeren durch Cero-Ionen bei  $25^\circ$  ist 30 mal wirksamer als die Red. der Dimeren durch Wasser. Weiterhin werden die mol. Oxydationspotentiale der verschied. diskutierten Corsysteme mitgeteilt. Vff. leiten aus ihren Unters. ab, daß 2 wertiger Sauerstoff nur dann photochem. oxydiert werden kann, wenn das durch Licht aktivierte Ceriaggregat 2 Elektronen vom Sauerstoff zu absorbieren vermag, was bei obiger Arbeit nicht der Fall ist, so daß keine intermediäre Bldg. von Peroxyd beobachtet werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 247—81. Juli 1948. Massachusetts Inst. of Technol.) 200.30

L. Gluchowskaja und B. Bruns, *Die Bildung der Hydrate von Manganioxyd beim katalytischen Oxydieren von Wasserstoff*. Bei der Oxydation von CO an  $MnO_2$  ruft die Behandlung des Katalysators im Vakuum bei  $200-300^\circ$  eine starke Erhöhung der katalyt. Aktivität hervor. Die Entfernung des Hydratwassers bewirkt das Auftreten von neuen akt. Stellen an der Oberfläche des Katalysators. Obwohl die Oxydation von  $H_2$  der CO-Oxydation kinet. ähnlich verläuft (vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 19. [1945.] 262), bewirkt die Vakuumbehandlung des Katalysators bei dieser Rk. keinen Aktivitätszuwachs. Verss. ergeben, daß  $H_2O$  von  $MnO_2$  bei  $300^\circ$  nach den Gesetzen der reinen mol. Adsorption aufgenommen wird. Bei der  $H_2$ -Oxydation wird aber bedeutend mehr  $H_2O$  vom  $MnO_2$  aufgenommen, so daß angenommen werden kann, daß  $H_2O$  von der festen Phase des  $MnO_2$  als Hydratwasser gebunden u. bei nachträglichem Erhitzen auf  $300^\circ$  im Vakuum wieder abgegeben wird. Diese Aufnahme u. Abgabe von  $H_2O$  durch den Katalysator kommt bei der  $H_2$ -Oxydation schnell ins Gleichgewicht mit dem gebildeten Reaktionswasser, wodurch die Wrkg. der vorherigen Behandlung im Vakuum bei  $300^\circ$  aufgehoben wird. — Die Bldg. der Hydrate kann nicht auf Kosten der Wasseraufnahme aus der Dampfphase erfolgen, da die Hydrate bei der Reaktionstemp. unbeständig sind, so daß ihre Bldg. nur auf Kosten der Reaktionsenergie der  $H_2 + O_2$ -Vereinigung erfolgen kann. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 793—96. Juli 1948. Moskau, Staatsinst. für Stickstoffindustrie.) 288.31

F. L. Breusch, Lehrbuch der gesamten Chemie. Basel: Wepf & Co. 1948. (604 S.) Schw. Fr. 45.—

Erich Hausmann and Edgar P. Slack, Physics laboratory experiments. New York: Van Nostrand. (156 S.) \$ 2.50.

Charles D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics. 30th ed. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Pub. Co. 1948. (2686 S.) \$ 6.—

E. J. E. Huffer, Chemie. Ervaring en deductie. Roermond-Maaseik: J. J. Romen & Zonen. 1948. (216 S.) fl 5.80.

John Arrend Timm and Raymond Elwood Neal, Laboratory exercises in general chemistry. New York: McGraw-Hill. (236 S.) \$ 2.75.

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

Arthur Hemmendinger, *Der Zerfall von  $^8Be$* . Es wird die Neubestimmung der Zerfallsenergie des  $^8Be$  in 2  $\alpha$ -Teilchen vorgenommen u. als Zerfallsenergie  $116 \pm 10$  keV gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 806. 1/4. 1948. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Scientific Labor.) 387.85

L. D. Norris und M. G. Inghram, *Die Halbwertszeit von  $^{14}C$* . (Vgl. Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 772; 73. [1948.] 254.) Durch Best. der spezif. Aktivitäten an 2 massenspektroskop. analysierten Proben von  $^{14}C$  enthaltendem  $CaCO_3$  wurde als Halbwertszeit für  $^{14}C$   $5100 \pm 200$  Jahre gefunden. Die Proben enthielten 95,61 bzw. 95,72%  $^{12}C$ , 1,04 bzw. 1,05%  $^{13}C$  u. 3,35 bzw. 3,23%  $^{14}C$  (vgl. auch Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 111). (Physic. Rev. [2] 73. 350—60. 15/2. 1948. Oak Ridge, Tenn., Clinton Nat. Laborr.; Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) 286.85

A. K. Solomon und L. E. Glendenin, *Reichweite und Energie der  $\beta$ -Strahlung aus  $^{45}Ca$* . Wegen der Bedeutung des Isotops  $^{45}Ca$  für die biolog. Forschung werden die von WALKER, THOMPSON u. HOLT (C. 1940. I. 3886) angestellten Verss. wiederholt. Diese Autoren hatten gefunden:  $\beta$ -Strahlung mit maximalen Energien von 0,2 u. 0,9 MeV,  $\gamma$ -Strahlung mit maximaler Energie von 0,7 MeV u. die Halbwertszeit zu 180 Tagen. Das nunmehr zur Unters. gebrachte  $^{45}Ca$  ist durch die Rk.  $^{45}Sc(n, p)^{45}Ca$  erzeugt. Aus Absorptionsmessungen folgt der neue Wert  $64 \pm 1$  mg/qcm Al =  $260 \pm 5$  keV. Irgendeine härtere  $\beta$ - oder eine  $\gamma$ -Strahlung wurde nicht beobachtet. (Physic. Rev.

[2] 73. 415—16. 15/2. 1948. Boston, Mass., Harvard Med. School, Biophysical Labor.; Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 387.85

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Die Strahlungen des  $^{46}\text{Se}$  und des  $^{51}\text{Ti}$* . Das ( $85 \pm 1$ ) $\cdot 10^3$   $^{46}\text{Se}$  u. das ( $72 \pm 2$ ) $\cdot 10^3$   $^{51}\text{Ti}$  wurden auf ihre charakterist. Strahlungen mit Hilfe der Absorptions- u. Koinzidenzmeth. untersucht. — Beim  $^{46}\text{Se}$  wird im Gegensatz zu einigen anderen Autoren nur eine  $\beta$ -Teilchengruppe mit einer Reichweite von 0,076 g/qcm Al (etwa 0,29 MeV) gefunden; Anzeichen für eine härtere  $\beta$ -Strahlung in der Umgebung von 1,5 MeV werden nicht beobachtet. Die Maximalenergie der emittierten  $\gamma$ -Strahlen wird zu 1,0 MeV bestimmt. Aus der Anzahl der  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen je  $\beta$ -Teilchen, unabhängig von der  $\beta$ -Energie) u. der  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen ( $[0,62 \pm 0,06] \cdot 10^{-3}$  Koinzidenzen je  $\gamma$ -Strahl) wird geschlossen, daß auf jedes  $\beta$ -Teilchen 2  $\gamma$ -Strahlen emittiert werden. — Die  $\beta$ -Teilchengruppe beim  $^{51}\text{Ti}$  besitzt eine Reichweite von 0,09 g/qcm Al (0,32 MeV) u. eine maximale  $\gamma$ -Strahlenergie von 1,0 MeV. Die Koinzidenzexperimente ( $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen  $0,9 \cdot 10^{-3}$  je  $\beta$ -Teilchen;  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen  $[0,35 \pm 0,03] \cdot 10^{-3}$  je  $\gamma$ -Strahl) lassen vermuten, daß aus dem  $^{51}\text{Ti}$  ein angeregter  $^{51}\text{V}$ -Kern entsteht, der in Kaskaden 2 oder mehr  $\gamma$ -Strahlen aussendet. (Physic. Rev. [2] 73. 141—45. 15/1. 1948. Swarthmore, Pa., Bartol Foundation of the Franklin Inst.) 204.85

Allan C. G. Mitchell, Daniel J. Zaffarano und Bernard D. Kern, *Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen aus  $^{72}\text{Ga}$* . Die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlspektren aus  $^{72}\text{Ga}$  (14,1 h) werden mit dem Magnetlinsenspektrometer gemessen. Die Best. der Energie der in einer dünnen Pb-Schicht durch die  $\gamma$ -Strahlung ausgelösten Photoelektronen ergab für die  $\gamma$ -Strahlenergien 0,631; 0,835; 1,05; 2,18 u. 2,50 MeV; schwächere Linien zeigen die Existenz von  $\gamma$ -Strahlenergien von 1,31, 1,47, 1,57 u. 1,81 MeV an. Das  $\beta$ -Spektr. wird als sehr komplex befunden. Es ist möglich, das Spektr. in sieben Gruppen mit Endpunktsenergien von 3,17, 2,57, 1,74, 1,45, 1,00, 0,74 u. 0,56 MeV aufzulösen. Das wahrscheinliche Term-schemata für den Zerfall von  $^{72}\text{Ga}$  wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 73. 1424—29. 15/6. 1948. Bloomington, Ind., Indiana Univ.) 387.85

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Strahlungen von  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{122}\text{Sb}$  und  $^{118}\text{In}$* . Durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen wird  $^{182}\text{Ta}$  (100 d) erzeugt u. die beim Zerfall auftretende  $\gamma$ - u.  $\beta$ -Strahlung untersucht. — Absorptionsgrenze der  $\beta$ -Strahlung liegt bei 0,112 g/qcm Al = 0,36 MeV. Energie der  $\gamma$ -Strahlung 1,16 MeV. Aus  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen wird geschlossen, a) daß nur ein  $\beta$ -Spektr. vorliegt, b) daß der  $\beta$ -Übergang zu einem angeregten  $^{182}\text{W}$ -Kern führt. Vff. weisen darauf hin, daß die von RALL u. WILKINSON (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 321) erhaltene  $\beta$ -Strahlenergie von 0,53 MeV zuverlässiger sein dürfte als die von ihnen aus Absorptionsmessungen gewonnenen.  $^{122}\text{Sb}$  wurde durch 2std. Neutronenbestrahlung von metall. Sb erhalten. Die kurze Expositionszeit verhindert das Auftreten der noch vorhandenen 60d-Aktivität. Die Absorptionsgrenze liegt bei 0,806 g/qcm Al =  $1,77 \pm 0,1$  MeV, während aus  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen noch folgt 0,478 g/qcm Al =  $1,19 \pm 0,07$  MeV. Es wird daraus geschlossen, daß 2  $\beta$ -Spektren vorliegen, die um  $0,58 \pm 0,11$  MeV differieren. Das Zerfallsschema wird angegeben. — Das  $^{118}\text{In}$  wurde durch Bestrahlung von metall. Indium mit langsamen Neutronen aus einer Ra-Be-Neutronenquelle von 600 mCurie erhalten. Absorptionsgrenze 0,22 g/qcm = 0,7 MeV, in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten. (Physic. Rev. [2] 73. 340. 15/2. 1948. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Foundation of the Franklin Inst.) 387.85

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Die  $\beta$ -Strahlen von  $^{122}\text{Sb}$* . Inhaltlich ident. mit einem Teil der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 656. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 194.85

C. E. Mandeville und Morris V. Scherb, *Eigenschaften des radioaktiven  $^{182}\text{Ta}$* . Inhaltlich ident. mit einem Teil der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 656. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 194.85

M. V. Scherb und C. E. Mandeville,  *$\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung von  $^{76}\text{As}$* . Die 26h-Aktivität des  $^{76}\text{As}$  wurde durch Bestrahlung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit langsamen Neutronen erzeugt. Die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlung wird mit Absorptions- u. Koinzidenzmethoden untersucht. — Die Absorptionsgrenze der  $\beta$ -Strahlung liegt bei 1,34 g/qcm Al = 2,76 MeV. Aus Koinzidenzmessungen wird geschlossen, daß das 2,76 MeV- $\beta$ -Spektr. zum Grundzustand des  $^{76}\text{Se}$  führt. — Durch Koinzidenzabsorptionsmessungen der durch die  $\gamma$ -Strahlung aus  $^{76}\text{As}$  ausgelösten Sekundärelektronen, deren Absorptionsgrenze bei 0,84 g/qcm Al liegt, folgt für die Energie der  $\gamma$ -Strahlung aus  $^{76}\text{As}$  2 MeV. Außerdem werden noch  $\beta$ -Strahlungen von 0,94 u. 2,16 MeV aufgefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 418—19. 15/2. 1948. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Found. of the Franklin Inst.) 387.85



W. S. Cowart, M. L. Pool, D. A. McCown und L. L. Woodward, *Künstlich radioaktives <sup>73</sup>Se und <sup>75</sup>Se*. Durch Beschuß von Ge mit  $\alpha$ -Teilchen wurde ein 7,1b-akt. Isotop erzeugt, das dem <sup>73</sup>Se zugeordnet wird. <sup>73</sup>Se ist Positronenstrahler mit 1,29 MeV u. emittiert eine Röntgenstrahlung von 1,17 Å. Da die  $K_{\alpha_1}$ -Linie von As bei 1,173 Å liegt, wird geschlossen, daß das <sup>73</sup>Se unter K-Einfang in <sup>73</sup>As übergeht. Das  $(127 \pm 2)^{\text{a}}$ -akt. <sup>75</sup>Se wurde durch Deutonenbeschuß von Arsentriselenid erzeugt. Es wird die K-Strahlung von As gefunden, was auf K-Einfang von <sup>75</sup>Se u. Übergang in stabiles <sup>75</sup>As hindeutet. Absorptionsmessungen in Pb liefern für die ebenfalls vorhandene  $\gamma$ -Strahlung 0,22 u. 0,43 MeV. (Physic. Rev. [2] 73. 1454—57. 15/6. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ.) 387.85

L. S. Skaggs, J. S. Laughlin, A. O. Hanson und J. J. Orlin, *Der durch Elektronen herbeigeführte Zerfall von <sup>63</sup>Cu, <sup>107</sup>Ag und <sup>109</sup>Ag*. Die Elektronen eines 22-MeV-Betatrones werden herangezogen, um den Zerfall von <sup>63</sup>Cu, <sup>107</sup>Ag u. <sup>109</sup>Ag durch direkte Einw. von Elektronen der Energie 13—17,5 MeV zu untersuchen. Die Stromdichte beträgt in 45 cm Entfernung vom LENARD-Fenster  $10^{-7}$  Amp/qcm. Ein Paket gleichartiger Cu- bzw. Ag-Folien wird in den  $\beta$ -Strahl in dieser Entfernung gebracht. Für Energien  $>$  Schwellenenergie der Kernrk. sollten nun sowohl durch die Elektronen als auch durch die sek. in den Metallen erzeugte Röntgenstrahlung Kernrk. eintreten. Da die Röntgenstrahlung bei diesen Elektronenenergien bevorzugt in der Strahlrichtung ausgesandt wird, so müßte die Aktivität mit der Lage der Folie im Folienpaket linear ansteigen. Der experimentelle Befund bestätigt dies. — Die Reaktionsquerschnitte ergeben sich (in  $10^{-29}$  qcm) für <sup>63</sup>Cu bei 13 MeV zu 1,4, bei 16 MeV zu 16 u. bei 17,5 MeV zu 32, für <sup>107</sup>Ag bei 16 MeV zu 54 u. für <sup>109</sup>Ag bei 16 MeV zu 79. Die durchschnittlichen Querschnitte für den durch die Röntgenstrahlung ausgelösten Photozerfall sind 400 mal größer als für den „Elektrozerfall“. (Physic. Rev. [2] 73. 420. 15/2. 1948. Chicago, Ill., Michael Reese Hosp. u. Urbana, Univ. of Illinois, Dep. of Physics.) 387.85

S. N. Ghoshal, *Anregungskurven der ( $\alpha, n$ ), ( $\alpha, 2n$ ) und ( $\alpha, 3n$ )-Reaktionen beim Silber*. Es werden die Anregungskurven des mit  $\alpha$ -Teilchen bestrahlten Ag mit dessen radioakt. Folgeprod. der Halbwertszeiten 65 min, 5,2 h u. 2,7 d bis zu 37 MeV aufgenommen. Die Aktivitäten wurden im Massenspektrographen als <sup>110</sup>In, <sup>109</sup>In u. <sup>111</sup>In identifiziert. Die Rk. <sup>107</sup>Ag( $\alpha, n$ ) <sup>110</sup>In ( $e^+ 1,7$  MeV; 65 min) hat einen Schwellenwert von 11 MeV; die Anregungskurve geht bei 17,5 MeV durch ein Maximum u. steigt nach einem Zwischenminimum bei 25 MeV entsprechend der Rk. <sup>109</sup>Ag( $\alpha, 3n$ ) <sup>110</sup>In wieder an. Der Schwellenwert für die Rk. <sup>109</sup>Ag( $\alpha, 2n$ ) <sup>111</sup>In ( $\gamma 0,2$  MeV; 2,7 d) liegt bei 15 MeV. Aus dem Verlauf der Anregungskurve, die bei 13,5 MeV für die Rk. <sup>107</sup>Ag( $\alpha, 2n$ ) <sup>109</sup>In ihren Schwellenwert besitzt, schließt Vf. auf eine Rk. <sup>107</sup>Ag( $\alpha, 3n$ ) <sup>108</sup>In, die auch durch Testvers. mit Beschießen durch  $\alpha$ -Teilchen verschied. Energiegruppen wahrscheinlich gemacht wird. (Physic. Rev. [2] 73. 417—18. 15/2. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) 204.85

E. E. Motta und G. E. Boyd, *Erzeugung neuer Tc(Ma)-Aktivitäten aus isolierten Mo-Isotopen*. Angereicherte Mo-Isotope werden mit Deutonen bestrahlt u. folgende Aktivitäten erhalten: a) <sup>100</sup>Mo + d (kurzzeitig bestrahlt) ergibt 80<sup>sec</sup>-Ma. Halbwertszeit:  $80 \pm 10$  Sek. u. eine langlebige Komponente von 14—15 Min. Emission geladener Teilchen von  $2,3 \pm 0,5$  MeV u.  $\gamma$ -Strahlung von  $0,6 \pm 0,1$  MeV. Wahrscheinliche Rk.: <sup>100</sup>Mo(d, 2n) <sup>100</sup>Mo oder <sup>100</sup>Mo(d, n) <sup>101</sup>Mo. — b) <sup>92</sup>Mo + d (5 Min. bestrahlt) liefert eine  $4,5 \pm 0,5$  Min.-Aktivität. Emission von Positronen mit  $4,3 \pm 0,5$  MeV u.  $\gamma$ -Strahlung von  $1,3 \pm 0,3$  MeV. Die Zerfallskurve zeigt auch noch eine längerlebige Komponente mit 2,7 Stdn. Halbwertszeit. Die Aktivität wird dem <sup>92</sup>Mo oder <sup>93</sup>Mo zugeschrieben. [Physic. Rev. [2] 73. 1470—72. 15/6. 1948. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Labor.; Washington, D.C., Carnegie Inst., Dep. of Terrestrial Magnetism.) 387.85

Kai Siegbahn und Martin Deutsch, *Das Zerfallsschema von <sup>124</sup>Cs*. Das Zerfallsschema von ELLIOTT u. BELL (C. 1948. II. 1150) wird im vollen Umfang bestätigt. Als beste Werte für die Energie der  $\gamma$ -Strahlung erhalten Vf.  $0,566 \pm 0,01$  MeV,  $0,603 \pm 0,01$  MeV,  $0,798 \pm 0,015$  MeV. (Physic. Rev. [2] 73. 410. 15/2. 1948. Stockholm, Acad. of Sci., Nobel Inst. for Physics; Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Nuclear Sci. and Engng.) 387.85

D. Saxon, *Das  $\beta$ -Spektrum von <sup>198</sup>Au*. Eine organ. Au-Lsg. wird in der mit schwerem Wasser gefüllten Pile mit Neutronen bestrahlt. Die Halbwertszeit für <sup>198</sup>Au wird zu  $2,66 \pm 0,01$  d bestimmt. Die Energie der  $\beta$ -Strahlung ergibt sich zu  $0,960 \pm 0,005$  MeV. Diese Werte werden mit denen anderer Autoren verglichen, wobei sich keine Übereinstimmung ergibt. Die Frage, ob das  $\beta$ -Spektr. einfach oder komplex ist, bleibt offen. (Physic. Rev. [2] 73. 811—12. 1/4. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) 387.85

Paul E. Lloyd, R. Ronald Rau, Carl D. Anderson und Raymond V. Adams, *Elektronenschauer in 9500 m Höhe*. Von einer Reihe von Nebelkammerphotographien, die in einem Flugzeug in 9500 m Höhe ausgeführt wurden, sind bisher 1172 auf die Häufigkeit des Auftretens einzelner Teilchen u. von Elektronenschauern hin analysiert worden. Die Magnetkammer hatte einen Durchmesser von 17 cm, die Feldstärke betrug 1500 Gauß, die Kammer wurde durch 2 GEIGER-Zähler, einen oberhalb u. einen unterhalb der Kammer, ausgelöst. Einzelspuren traten 2,7 u. 13,3 mal so häufig auf wie in 4500 u. 2500 m Höhe. Die entsprechenden Werte für Elektronenschauer sind für 2–4 fache Schauer: 9 u. 83, für 5–10 fache: 21 u. 200, für 11–100 fache: 29 u. 210. (Physic. Rev. [2] 73. 650. 15/3. 1948. California Inst. of Technol.) 194.100

Raymond V. Adams, Paul E. Lloyd, R. Ronald Rau und Carl D. Anderson, *Die Energieverteilung von Höhenstrahlenmesonen und -protonen in 9500 m Höhe*. Die Impulsverteilung einzelner Höhenstrahlenteilchen wurde in einer 17cm-Nebelkammer, in der ein Magnetfeld von 7500 Gauß herrschte, in 9500 m Höhe gemessen. Die Kammer wurde von GEIGER-Zählern ausgelöst, einem oberhalb u. einem unterhalb der Kammer. Es wurden nur Einzelteilchen gemessen, um Elektronenschauer auszuschließen. Von 175 auswertbaren Spuren im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^6$  u.  $1,5 \cdot 10^7$  Gauß·cm ist das Verhältnis zwischen positiven u. negativen Spuren 2 : 1, im Gegensatz zum Verhältnis 1 : 1 in Meereshöhe. Der Überschuß an positiven Teilchen besteht fast ausschließlich aus Protonen; ihr Energiespektr. schneidet auf der Seite der kleineren Impulse bei  $1,2 \cdot 10^6$  Gauß·cm scharf ab. In 9500 m Höhe machen sie etwa  $\frac{1}{3}$  der Einzelteilchen im fraglichen Impulsbereich aus. (Physic. Rev. [2] 73. 650. 15/3. 1948. California Inst. of Technol.) 194.100

Martin A. Pomerantz, *Die Eigenschaften von Höhenstrahlen in sehr großen Höhen*. Es wurde eine Reihe von Freiballonaufstiegen durchgeführt, um Daten über die Durchdringung von Höhenstrahlenteilchen zu erhalten. Die geeichte App. gibt die Meßergebnisse radiotelegraph. zur Bodenstation weiter. Einige Aufstiege erreichten Höhen über 30 km, in einem Fall fast 40 km. Durch geeignete Zählerkombinationen wurden Intensitäts-Höhenkurven u. Höhenstrahlen-Absorptionskurven erhalten. Die wichtigsten Resultate sind folgende: 1. Alle Intensitäts-Höhenkurven konvergieren an der Obergrenze der Atmosphäre. 2. Bei Zwischenschaltung einer Bleischicht von 4–6 cm Dicke zeigen die Kurven ein Maximum. Die Resultate für die Gesamtstrahlung u. für Strahlung von 7,5 cm Blei Durchdringungsvermögen stehen mit früheren Unterss. im Einklang. (Physic. Rev. [2] 73. 651. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 194.100

Clemens Schaefer und Ludwig Bergmann, *Die Bestimmung der elastischen Konstanten optischer Gläser aus der Lichtbeugung an hochfrequent schwingenden Glaswürfeln*. Von 150 opt. Gläsern wurden die elast. Konstanten (Elastizitätsmodul, Torsionsmodul, Querkontraktionskoeff. u. die Poissonsche Konstante) nach einem dynam. Verf. bestimmt, dessen Vorzüge im Fehlen von Nachwirkungserscheinungen, in der Möglichkeit, in einer einzigen Messung ein in sich geschlossenes Syst. der elast. Konstanten zu erhalten, sowie in der großen Schnelligkeit der Unters. liegen. Die Anordnung besteht aus Lichtquelle, Monochromator, Polarisator, Lichtblende, Objektiv, Glaswürfel als Probestück, Analysator u. Kamera. Der Glaswürfel steht auf einer waagrecht gelagerten Piczoquartzplatte, 1,8–2,3 mm dick. Die Hochfrequenzspannung wird von einem Röhrengenerator in Dreipunktschaltung geliefert. Das durch den in Schwingungen versetzten Glaswürfel gehende Licht wird abgelenkt. Bei seiner Vereinigung im Brennpunkt einer Linse entsteht eine charakterist. Beugungsfigur, das „Elastogramm“, aus einer großen Anzahl von Interferenzpunkten, die auf zwei zum unabgelenkten zentralen Lichtpunkt zentr. Kreisen angeordnet sind. Wie aus den beiden Radien, der Anregungsfrequenz, der D. u. der Lichtwellenlänge die Konstanten errechnet werden, ist von FUES u. LUDLOFF (1935) angegeben. Die gemessenen Werte sind in einer ausführlichen Tabelle mitgeteilt. Es kann aus Mangel weiterer Daten bzgl. Zus. nur gesagt werden, daß der Querkontraktionskoeff. — er liegt erwartungsgemäß zwischen 0 u.  $\frac{1}{2}$  — mit der D. fast linear ansteigt, während Elastizitäts- u. Torsionsmodul eine fallende Tendenz zeigen. (Ann. Physik [6] 3. 72–81. 1948.) 322.145

Nelson W. Taylor, *Der Mechanismus des Brechens von Glas und ähnlichen spröden Stoffen*. (Vgl. C. 1948. I. 1443.) Die Bruchfestigkeit von Glas, Kunstharz u. ähnlichen Stoffen ist nicht eine eindeutige Größe, sondern weitgehend von Temp., Feuchtigkeitsgeh. u. O-Geh. der umgebenden Atmosphäre, Einwirkungszeit der Belastung, Struktur des Atomgitters, der Konstante von YOUNG u. einigen anderen Faktoren abhängig. Die mathemat. Beziehungen zwischen der Bruchfestigkeit u. einigen dieser Faktoren werden ausführlich abgeleitet, ebenso einige Werte für Kunstharze u. Celluloseacetat. (J. appl. Physics 18. 943–55. Nov. 1947. St. Paul, Minn., Minnesota Mining & Mfg. Co., Res. Dep.) 121.145

L. D. Ssokolow, *Untersuchung des Widerstandes gegenüber plastischer Verformung bei hohen Deformationsgeschwindigkeiten*. Stauchungsverss. an Al-Zylindern bei einer mittleren Schlaggeschwindigkeit von 10 m/sec. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 697—700. Mai 1948.) 421.145

D. G. Kurnossow, N. M. Tronina und M. W. Jakutowitsch, *Über die Verteilung der Volumendeformation von Metallkristallen bei ihrer Deformation mittels Schleifen*. Die Zn-Ein- u. Vielkristallen beim Schleifen erteilte Deformation verteilt sich bei kleinen Deformationen im wesentlichen über das ganze Kristallvolumen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics.] 18. 197—206. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.) 421.145

E. Ss. Jakowlewa und M. W. Jakutowitsch, *Restspannungen in zementierten, unterhalb der Temperatur  $A_2$  gehärteten Stahlplättchen*. Unters. von Stahlplättchen nach der Meth. von STÄBLEIN (Stahl u. Eisen 52. [1932.] 1). (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics.] 18. 207—10. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.) 421.145

G. W. Akimow, *Struktur und Festigkeit der Metalle*. Allg. gehaltene populärwissenschaftliche Darstellung. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 8. 8—15. Aug.) 146.148

Constantin Sălceanu und Marius Borneas, *Versuche zur Bestimmung der elastischen Gleichartigkeit von Metallen*. Frühere Verss. (vgl. C. 1947. 1448), die auf der Best. des logarithm. Dekrements beruhen, wurden von den Vff. durch Verss. mit einem Torsionspendel (Pendeldurchmesser 40 cm) fortgesetzt. Gemessen wurden die Unterschiede der Schwingungszeiten bei verschied. Zugbelastungen der Drähte von 0,05—0,1 mm Durchmesser aus Stahl, Fe, Ag, Al u. Cu. Da die Zeitunterschiede in der Größenordnung von 0,01 Sek. liegen, wurde eine besondere Meßeinrichtung gebaut, die bei gleichen Schwingungsweiten die Schwingungszeiten elektr. mißt. Der Fehler betrug bei 30 Schwingungen nur  $\pm 0,01$  Sekunde. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1422—24. 3/5. 1948.) 393.148

N. F. Mott and I. N. Sneddon, *Wave mechanics and its applications*. New York: Oxford. (403 S.) \$ 10,—.  
Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal structures*. New York: Interscience. (454 S.) \$ 8,—.

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

H. Margenau, *Theorie der Hochfrequenzentladungen in Gasen*. I. Mitt. *Methoden für die Berechnung der Geschwindigkeitsverteilungen von Elektronen*. Die ältere Theorie des Verh. freier Elektronen in Wechselfeldern, die also Zusammenstöße vernachlässigt, versagt für Drucke von etwa 1 mm Hg (bei denen die freie Weglänge etwa gleich den Elektronenwegen wird) u. bei Frequenzen von der Größenordnung  $10^{10}$  Hz. Die Berücksichtigung von Stoßprozessen zwingt zur Einführung einer Verteilungsfunktion der Elektronengeschwindigkeiten, die sich zunächst in Form einer allg. nicht lösbaren Integro-Differentialgleichung darbietet. Die Diskussion geht von der Annahme einer „fast“ isotropen, das heißt „fast“ nur von der Geschwindigkeit selbst abhängenden Verteilungsfunktion aus. Die Lösungen für elast. u. unelast. Stöße werden angeschrieben, wobei sich für letztere verschied. Ausdrücke ergeben, je nachdem man die Zahl der Stoßarten endlich oder unendlich ansetzt. Die Lösungen erlauben eine Diskussion der grundsätzlichen Unterschiede zwischen Gleichstrom- u. Hochfrequenzentladungen u. des PASCHEschen Gesetzes: bei gleichem Strom wird die Brennspannung als Funktion des Druckes oder der Frequenz ein Minimum, wenn die Frequenz des Wechselfeldes von der Größenordnung der Stoßhäufigkeiten der Elektronen ist. (Physic. Rev. [2] 73. 297—308. 15/2. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 298.163

H. Margenau und L. M. Hartman, *Theorie der Hochfrequenzentladungen in Gasen*. II. Mitt. *Harmonische Komponenten der Verteilungsfunktion*. (I. vgl. vorst. Ref.) Um den Geltungsbereich der in der I. Mitt. gemachten Annahme einer „fast“ isotropen Geschwindigkeitsverteilung zu diskutieren, wird die dort gefundene Verteilungsfunktion in LEGENDRESche Polynome in bezug auf die Geschwindigkeitsrichtung u. FOURIER-Funktionen in bezug auf die Frequenz entwickelt. Unter Vernachlässigung der Elektronendiffusion u. unter Voraussetzung konstanter Elektronendichte lassen sich dann sukzessive Näherungen u. für jede Näherung der Geltungsbereich angeben. Die Rechnung wird für Gleich- u. Wechselstrom gesondert durchgeführt, die Ergebnisse werden verglichen. (Physic. Rev. [2] 73. 309—15. 15/2. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 298.163

L. M. Hartman, *Theorie der Hochfrequenzentladungen in Gasen*. III. Mitt. *Der Hochfrequenzdurchbruch*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die n. Theorie der freien Elektronen, die Stoßprozesse nicht berücksichtigt, liefert zu hohe Durchbruchfeldstärken. Unter den Voraussetzungen der ersten beiden Arbeiten (gleichförmiges Feld, unendlich großes Entladungsgefäß, keine negativen Ionen u. konstante Elektronendichte) läßt sich nun zeigen, daß der Einfl. eines Wechselfeldes genügend hoher Frequenz genau derselbe wie der einer erhöhten Temp. ist. Therm. u. Hochfrequenzentladungen entsprechen sich also in ihrem Mechanismus. Die Rechnung wird für Ne u. He bei Frequenzen von  $3 \cdot 10^9$  Hz durchgeführt u. liefert trotz der Einfachheit des Modells eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Abweichungen liegen im erwarteten Sinne der gemachten Vernachlässigungen. (Physic. Rev. [2] 73. 316—25. 15/2. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 298.163

H. Margenau, *Theorie der Hochfrequenzentladungen in Gasen*. IV. Mitt. *Bemerkung zum Ähnlichkeitsprinzip*. (III. vgl. vorst. Ref.) Das von STEENBECK für Gleichstromentladungen aufgestellte Ähnlichkeitsprinzip wird auf Hochfrequenzentladungen erweitert. Dies bedeutet, daß in „ähnlichen“ Entladungen die gleiche Energieverteilung der Elektronen an sich entsprechenden Orten herrscht. Die Bedingungen werden angegeben, unter denen sich ein Ähnlichkeitsprinzip formulieren läßt, ebenso die Invarianten bei Hochfrequenzentladungen. Wahrscheinlich vorteilhafte Anwendungen des Prinzips werden besprochen. Eine bedenkenlose Benutzung ist generell nicht möglich. (Physic. Rev. [2] 73. 326—28. 15/2. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 298.163

Daniel Charles und Albert Septier, *Bestimmung der Stromstärke in einer „Elektronenkanone“*. Die emittierte Stromstärke einer Kathode ist nur für einige geomet. einfache Anordnungen von Kathode u. Anode streng rechner. zu ermitteln. Um für eine vorgegebene rotationssymm. Anordnung, aus ebener Kathode, WEHNELT-Zylinder u. Anode bestehend, den Kathodenstrom zu bestimmen, kann ein graph.-rechner. Verf. angewendet werden. Dieses geht von der Potentialverteilung im Raume zwischen den Elektroden aus u. ermittelt über die Stromdichte die Variation der Stromstärke

längs eines Kathodenradius. Der Gesamtstrom ist dann durch  $\int_0^R 2 \alpha r \cdot J(r) dr$

(R = Halbmesser der Kathode) gegeben. Ein Vgl. von Rechnung u. Experiment ergab bis auf einige % übereinstimmende Werte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2058 bis 2060. 21/6. 1948.) 225.165

John A. Eldridge, *Die Kraft zwischen Magneten in einem Stoff*. Vf. zeigt, daß die Kraft F zwischen zwei magnet. Polen der Stärken  $m_1$  u.  $m_2$  in einem Stoff der Permeabilität  $\mu$  u. im gegenseitigen Abstand r nicht  $F = m_1 \cdot m_2 / \mu \cdot r^2$ , sondern  $F = m_1 \cdot m_2 \cdot \mu / r^2$  beträgt. (Physic. Rev. [2] 73. 1229. 15/5. 1948. Iowa State Univ.) 319.167

W. Shockley, *Energieberechnungen für ferromagnetische Elementarbereiche*. BITTERSche Streifensysteme, von WILLIAMS u. BOZORTH experimentell untersucht, werden vom Vf. durch Energiebetrachtungen der die Streifensysteme erzeugenden ferromagnet. Elementarbereiche zu deuten versucht. (Physic. Rev. [2] 73. 1246. 15/5. 1948. Bell Telephone Labor.) 319.167

L. Marton, *Beobachtung ferromagnetischer Elementarbereiche*. Eine Darst. ferromagnet. Elementarbereiche auf der Oberfläche magnetisierter Werkstoffe durch Aufbringen ferromagnet. Koll. (BITTERSche Streifen) wird zum Ausgangspunkt gewählt. Zur Beobachtung des Streufeldes zwischen solchen Bereichen wird mit elektronenopt. Mitteln wird der „Schliereffekt“ benutzt, wobei nur die an einer scharfen Kante (Rasierklinge) gestreuten Elektronen die Bildebene erreichen. Auf dem elektronenmikroskop. Bilde ist die Spur dieser Streuelektronen regelmäßig im Abstand von wenigen Zehntel  $\mu$  unterbrochen. Das Bild wird als die Folge des Streufeldes einzelner Elementarbereiche gedeutet. (Physic. Rev. [2] 73. 1475. 15/6. 1948. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) 319.167

C. A. Hutchison und N. Elliott, *Die magnetische Suszeptibilität von Uranoxalat*. Im Temp.-Bereich zwischen 78 u.  $328^\circ$  K wird die Suszeptibilität von  $U(C_2O_4)_2 \cdot 3 H_2O$  gemessen. Sie folgt zwischen 240 u.  $328^\circ$  K dem CURIE-WEISSschen Gesetz  $X \cdot (T - \Theta) = C$  mit  $\Theta = +165^\circ$  K. Aus C errechnet sich ein Ionenmoment für  $U^{++++}$  von 3,60 BOHRschen Magnetonen, theoret. in Übereinstimmung mit einem  $^3H_4$ -Zustand, während man bisher immer einen  $^3F_2$ -Zustand angenommen hat. Im Elektronenaufbau der inneren unvollständig besetzten Schalen besteht daher Verwandtschaft mit den seltenen Erden. Die Abweichungen vom CURIE-WEISSschen Gesetz bei tiefen Temp. werden durch die Wrkg. des Krystallfeldes um das  $U^{++++}$ -Ion erklärt. (Physic. Rev. [2] 73. 1229. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) 319.167

C. A. Whitmer, R. T. Weidner und P. R. Weiss, *Magnetische Resonanzabsorption in verdünnten Chromalaunen*. Die Unterss. der magnet. Resonanzabsorption von

Ammonium-Chrom-Alaun durch WEISS, WHITMER, TORREY u. HSIANG (C. 1949. I. 767) werden mit verbesserten Hilfsmitteln wieder aufgegriffen u. die Unters. auch auf Kalium-Chrom-Alaun u. auf dessen Verdünnungen (1:5) in Aluminium-Ammonium- bzw. -Kalium-Alaun ausgedehnt. Wieder kamen Einkristalle zur Unters., wobei die Richtung des magnet. Gleichfeldes sowohl senkrecht zur (111)-, (100)- wie auch (110)-Ebene eingerichtet wurde. Die Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Stärke des Gleichfeldes zeigen eine Reihe von Resonanzmaxima, die in allen drei Fällen die gleichen sind u. sich durch die Verdünnung nur wenig verschieben. Die Verdünnung wirkt in Richtung einer besseren Aufspaltung der Maxima, da die Breite der Absorptionslinien mit ihr abnimmt. Bei den Kalium-Chrom-Alaunen ist die Aufspaltung der Resonanzmaxima geringer als bei den Ammonium-Chrom-Alaunen. Die Abhängigkeit der Resonanzabsorption von der Verdünnung ist nicht mit der Annahme einer ausschließlichen Erklärung durch Spin-Spin-Wechselwrg. zu beschreiben. (Physic. Rev. [2] 73. 1468—70. 15/6. 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Phys. Dep.) 319.167

Robert D. Arnold und Arthur F. Kip, *Paramagnetische Resonanzabsorption von Kupfersulfat*. Es wird die paramagnet. Resonanzabsorption von Einkristallen u. von Pulvern aus  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  untersucht. Hinsichtlich des zur maximalen Absorption notwendigen Gleichfeldes wird eine schwache Anisotropie gefunden in der Weise, daß das Resonanzfeld in der magnet. Achse 3080 Oe, senkrecht dazu nur 2860 Oe beträgt. Der Wert für das Pulver steht damit in qualitativer Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 73. 1247. 15/5. 1948. Massachusetts Inst. of Technol.) 319.167

Arthur F. Kip und Robert D. Arnold, *Ferromagnetische Resonanzabsorption in einem Eiseinkristall*. Die ferromagnet. Resonanz im Kurzwellengebiet wird an einem Fe-Einkristall untersucht. Der für maximale Resonanzabsorption notwendige Wert des magnet. Gleichfeldes ist sehr stark abhängig von dem Winkel, den dieses Feld mit den kristallograph. Hauptachsen bildet, u. zwar ist er in der (110)-Achse bei allen Frequenzen größer als in der (100)-Achse. (Physic. Rev. [2] 73. 1247. 15/5. 1948. Massachusetts Inst. of Technol.) 319.167

S. G. Sydoriak, *Anomale magnetische Suszeptibilitäten von Zinkeinkristallen bei 4,2° K*. Die bekannte Feldstärkenabhängigkeit des Suszeptibilitätsunterschiedes parallel u. senkrecht zur hexagonalen Achse von Zinkeinkristallen bei tiefen Temp. zeigte sich bei 4,2° K noch sehr viel ausgeprägter. Zwischen Feldstärken von 1300 u. 3000 Oe wechselte der Wert  $(X_{\parallel} - X_{\perp})$  18 mal das Vorzeichen. Bei der Annahme von  $X_{\perp} = -0,150 \cdot 10^{-6}$ , unabhängig von der magnet. Feldstärke, ändert sich  $X_{\parallel}$  mit der Feldstärke laufend zwischen para- u. diamagnet. Werten. (Physic. Rev. [2] 73. 1247. 15/5. 1948. Yale Univ.) 319.167

Sherman W. Rabideau und George Glockler, *Die polarographische Reduktion von Gadolinium*. Unters. bezweckten die Ermittlung des Halbwellenpotentials von Gd u. die polarograph. Nachprüfung eines eventuell 2wertigen Zustandes. Die Vers. fußten auf Beobachtungen von NODDACK u. BRÜCKL, die bei polarograph. Red. von 0,01 mol. Lsgg. verschied. seltener Erden bei Abwesenheit eines Fremdelektrolyten zweistufige Kurven erhalten hatten, aus denen sie auf eine Red. in einen 2wertigen Zustand u. eine darauf folgende weitere Red. zu Metall geschlossen hatten. Die Unters. wurden bei Ggw. verschied. Fremdelektrolyten  $[0,1\text{nLiCl}, 0,1\text{nKCl}, 0,1\text{n}(\text{CH}_3)_4\text{NJ}]$  mit variierten Zusätzen an HCl durchgeführt. — Ergebnisse: Die Beobachtungen von NODDACK u. BRÜCKL (zweistufige Kurven) konnten nicht bestätigt werden; Erhöhung des Säuregh. verschiebt das Halbwellenpotential nach negativeren Werten; der Diffusionskoeff. von  $\text{Gd}^{\text{III}}$  wurde bei 25° mit  $4,0 \cdot 10^{-6}$   $\text{qcm} \cdot \text{sec}^{-1}$  berechnet, bei der Red. von Gd mit der Hg-Tropfelektrode werden 3 Elektronen gebunden; die Diffusionsstromkonstante von  $\text{Gd}^{\text{III}}$  bei 25° in einem Fremdelektrolyten (0,1nLiCl oder 0,1nKCl) wurde zu 3,7 ermittelt; das Halbwellenpotential von 4,0 mmol.  $\text{Gd}^{\text{III}}$ -Lsg. in einem Fremdelektrolyten (0,1nLiCl oder 0,1nKCl) beträgt -1,77 Volt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1342—44. April 1948. Iowa State Univ.) 428.173

C. R. Estee und George Glockler, *Reduktion von Neodym mittels der Quecksilbertropfelektrode*. Unters. bezweckten die Ermittlung der polarograph. Verh. von Nd, worüber Veröffentlichungen bisher nicht vorliegen, u. des Halbwellenpotentials bei der Red. von  $\text{Nd}^{\text{III}}$ . Die Vers. wurden durchgeführt in Lsgg. von  $\text{NdCl}_3$  u.  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_2$  ohne u. mit Fremdelektrolyten  $[\text{LiCl}, (\text{CH}_3)_4\text{NJ}, \text{KCl}$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}]$ , zum Teil unter Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Ergebnisse: In wss.  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. wurde eine einfache Kurve gefunden; dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Forscher; gleichartige Kurven wurden bei Ggw. von Fremdelektrolyten  $[\text{LiCl}, (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  u.  $\text{KCl}]$  gefunden;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eignet sich nicht als Fremdelektrolyt; die Red. verläuft stets von  $\text{Nd}^{\text{III}} \rightarrow \text{Nd}^0$ ; das

Halbwellenpotential ist abhängig von der Konz. u. dem Säuregeh.; in Lsgg. der oben genannten Fremdelektrolyte u. bei einem zusätzlichen Geh. von 2 mmol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Liter (+0,01% Gelatine) ist die Diffusionsstromstärke der Konz. an Nd proportional; das Halbwellenpotential liegt bei Anwendung einer gesätt. Kalomelektrode bei -1,83 Volt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1344-47. April 1948. Iowa State Univ.) 428.173

Andrew Timnick und George Glockler, *Das Halbwellenpotential von Samarium*. Die Ergebnisse früherer Unterss. anderer Forscher stehen zum Teil in Widerspruch miteinander, verschiedentlich wurden zweistufige Kurven beschrieben. Die Unterss. hatten den Zweck, die Diffusionsstromstärke u. das Halbwellenpotential von Sm in Lsgg. seines Chlorids u. Sulfats festzustellen u. weiterhin den Einfl. von Konz., pH-Wert u. Fremdelektrolyten zu ermitteln. Verss. wurden durchgeführt in Lsgg. von SmCl<sub>3</sub> u. Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit u. ohne Fremdelektrolyten [1mol. KCl, 0,1mol. KCl, 0,1mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ, 0,1mol. LiCl], wobei diese darüber hinaus bei einzelnen Verss. einen Zusatz von Gelatine erhielten. — Ergebnisse: Die Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsgg. stabilisiert das Halbwellenpotential; in einer Lsg., enthaltend 1 mmol. Sm-Ion, 0,001nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ u. 0,01% Gelatine, wurde ein zweistufiges Polarogramm aufgestellt; die Halbwellenpotentiale gegenüber einer gesätt. Kalomel-elektrode liegen bei -1,80 u. -1,96 Volt; die Diffusionsstromstärke beträgt 6,0 u. 13,0 μAmp u. entspricht dem Reduktionsverlauf Sm<sup>III</sup> → Sm<sup>II</sup> u. Sm<sup>II</sup> → Sm<sup>0</sup>; in 4,0 mmol. Lsg. ist das Verh. unregelmäßig. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1347-50. April 1948. Iowa State Univ.) 428.173

Warren Benfield Boast, *Principles of electric and magnetic fields*. New York: Harper. (418 S. m. Abb. u. Diagr.) 8 4,75.

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

Charles E. Huckaba und Frederick G. Keyes, *Die Dichte wäßriger Wasserstoffperoxydlösungen*. Mit einer Genauigkeit von 0,02% bestimmten Vff. die DD. von wss. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. bei 0° im gesamten Mischungsbereich. Reines wasserfreies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wiegt bei 0° 1,4709 g/cm. Die neu gemessenen Werte liegen durchweg höher als die bisher genauesten (MAASS u. HATCHER, C. 1921. I. 555). Diese Verbesserung beruht auf der Verhinderung der katalyt. Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sie wurde erreicht durch Verwendung von Pyknometern, die aus Pyrexglasrohren geblasen waren u. deren innere Oberfläche zuvor durch Behandlung mit heißer rauchender Schwefelsäure, Waschen mit Leitfähigkeitswasser u. staubgeschütztes Trocknen gereinigt war. Die zum Glasblasen benutzte Luft war staubfrei. Nach der Herst. wurden die Pyknometer noch einmal über Nacht mit heißer rauchender Schwefelsäure behandelt, mit Leitfähigkeitswasser gespült, wenige Min. mit 10%ig. Flußsäure geätzt u. erneut mit Leitfähigkeitswasser gewaschen. — In analoger Weise u. mit der gleichen Genauigkeit wurden die Temp.-koeff. der D.-Änderungen zwischen 0° u. 20° dilatometr. gemessen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2578-81. Juli 1948. Cambridge, Mass.) 239.181

B. Donovan, *Die spezifische Wärme eines linearen Ionengitters*. Es wird die spezif. Wärme eines eindimensionalen Gitters bei mäßig hohen Temp. berechnet, wobei sowohl elektrost. als auch abstoßende Kräfte berücksichtigt werden. Die Reihenentw. nach THIRRING, bei der die Kenntnis der Dichte der Normalschwingungen des Gitters nicht notwendig ist, wird zur Berechnung benutzt u. die sich ergebenden Werte der spezif. Wärme werden mit den durch graph. Integration des Frequenzspektr. erhaltenen verglichen. Bei dem Verf. nach THIRRING wird die spezif. Wärme in eine Reihe entwickelt, wobei die Glieder Summationen der 2n. Potenzen der Normalfrequenzen enthalten. Bei Werten für n > 4 werden die Berechnungen äußerst mühsam. Mit vier Gliedern erhält man jedoch schon zuverlässige Ergebnisse über einen beträchtlichen Temp.-Bereich. Bei tieferen Temp. wird das Verf. weniger genau, da die Gliederzahl dann nicht ausreicht. Für diesen Fall wird ein Näherungsverf. angegeben. Weiterhin können Schlüsse auf das dreidimensionale Gitter gezogen werden. (Proc. phys. Soc. 60. 325-41. 1/4. 1948. London, Imperial Coll.) 205.182

Bryce L. Crawford jr. und Robert G. Parr, *Einfache Ausdrücke für die Molwärme von Gasen*. Zur Berechnung der Molwärme eines Gases aus den Schwingungsfrequenzen wird für den Temp.-Bereich von 250-1500° K die Formel Cp<sup>0</sup> = A<sub>0</sub> + A<sub>1</sub>T + A<sub>2</sub>T<sup>2</sup> gegeben, wobei Cp<sup>0</sup> die Molwärme beim Druck Null bedeutet u. die Konstanten sich in einfacher Weise als Summe der Funktionen der Schwingungsfrequenzen ergeben, deren Werte tabuliert sind. Am CO<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird die sehr einfache Berechnung erläutert. (J. chem. Physics 16. 233-36. März 1948. Minneapolis, Minn., Univ.) 205.182

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

L. Ja. Kremnew, *Grundvoraussetzungen für die Entstehung hochstabiler konzentrierter Emulsionen*. Es werden die stabilisierenden Eigg. der Gemenge von Na-Oleinat u. aliphat. Alkoholen untersucht, wobei reines Bzl. die disperse Phase liefert. Im Gegensatz zu SCHULMAN u. COCKBAIN (C. 1941. I. 2640) wird eine hohe Stabilität dieser Emulsionen gefunden, wenn die 1%ig. Na-Oleinat-Lsg. ein wenig (0,1%) Cetylalkohol enthält. Die Zähigkeit wurde mit OSTWALDS Viscosimeter (in KROITS Versuchsanordnung), die Oberflächenspannung nach dem Verf. des maximalen Druckes der Bläschen u. Tropfen im App. von REHBINDER bestimmt. Die Oberflächenspannungsergebnisse ergaben keine eindeutigen Resultate, die Spannung übertraf jedoch bald das  $\sigma$  der Ausgangsseifenlösung. Die Zähigkeit des Gemenges ist anomal u. zeigt eine sehr charakterist. Temp.-Abhängigkeit. Die hohe Stabilität der Emulsionen ist durch die thixotrope Wiederherst. der Strukturen im Emulgierungsprozeß zu erklären, wodurch die Entmischung wirksam verhindert wird. Bei 1%ig. Konz. des (Cetyl-) Alkohols werden die Strukturen rasch regeneriert, unterhalb 0,1% erfolgt keine Struktur-bldg., bei 0,06% ist keine stabilisierende Wrkg. mehr zu beobachten. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 18—25. Jan./Febr. 1948. Leningrad, Technol. Lensowet-Inst.) 261.193

C. G. Shull, P. B. Elkin und C. L. Roess, *Physikalische Untersuchungen über die Mikrostruktur von Gelen*. Am Beispiel von 10 verschiedenartigen SiO<sub>2</sub>- u. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gelen wird geprüft, wie weit die verschied. gegenwärtig zur Verfügung stehenden Verf. zu zuverlässigen u. eindeutigen Aussagen über den Feinbau dieser Gele führen. Die benutzten Verf. sind a) die Aufnahme der Adsorptions- u. Desorptionsisothermen für N<sub>2</sub> bei tiefen Temp. (~195°) über einen weiten Druckbereich, woraus sich mit der Gleichung von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER die spezif. Oberfläche der Gele u. ihre Porenweite berechnen läßt. b) Feststellung von Teilchengrößen auf Grund der Röntgenstreuaufnahmen mit der Kleinwinkelkamera, aus denen sich ebenfalls Beziehungen aus spezif. Oberfläche u. Porenweite ergeben. Man erhält gute Proportionalität zwischen dem mittleren Porendurchmesser, wie er sich aus dem spezif. Vol. der Mikro-poren, der spezif. Oberfläche u. dem nach der Theorie der Capillarkondensation berechneten Porendurchmesser ergibt. Ferner bestehen eindeutige Beziehungen zwischen mittlerer Teilchengröße u. spezif. Oberfläche sowie dem Verhältnis Teilchengröße/Porenweite u. dem Porositätsfaktor. Daraus wird gefolgert, daß diese Beziehungen — mindestens für die untersuchten Stoffe — für die Gültigkeit der gemachten Grundannahmen sprechen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1410—14. April 1948. Beacon, N. Y.) 116.195

E. C. Marboe, W. D. Smiley und W. A. Weyl, *Adhäsionserscheinungen zwischen Metallen, geschmolzenem Glas und Salzen*. Ausgehend von den Theorien von WEYL über die Adhäsion von geschmolzenen Salzen u. geschmolzenem Glas an Tiegeln aus Pt u. keram. Material wurde experimentell gefunden, daß die Bldg. capillarakt. Gruppen im Glas seine Adhäsion an den Gefäßwänden bedeutend herabsetzt. Prakt. werden diese Gruppen durch Rkkt. zwischen Alkalihalogeniden u. Schwermetallionen erzeugt. (Glass Ind. 29. 320—21. Juni 1948. State College, Pa., Glass Science Res. Foundation.) 121.198

W. A. Weyl, *Einfluß von Schwermetallen auf die Oberflächeneigenschaften von Glas*. Die Unterschiede in den Ionen von Pb, Sr u. Edelgasen, die dieselbe Größe u. Ladung besitzen u. sich trotzdem verschieden verhalten, werden theoret. durch verschieden starke Deformations- u. Polarisationsfähigkeit erklärt. Hierzu wird das unterschiedliche Verh. von PbO u. SrO im Glas abgeleitet. (Glass Ind. 29. 320. Juni 1948. State College, Pa., Pennsylvania State Coll.) 121.198

H. A. Stuart, *Über eine molekulare Theorie der Viscosität von Lösungen mit kleinen Molekülen*. Da Verss. zu einer brauchbaren Theorie der Viscosität von Lsgg. mit kleinen Moll. selbst auf Grund einer entsprechend modifizierten hydrodynam. Betrachtungsweise nicht gelangen, wurde eine geeignetere mol. Theorie für die innere Reibung von Lsgg. entwickelt. Hiernach läßt sich die Viscosität von verd. mol. Lsgg. additiv aus dem Beitrag der Lösungsmittelmoll. u. einem aus der Wechselwrkg. der gelösten Moll. mit denen des Lösungsm. herrührenden Gliede, das als Wechselwirkungsviscosität  $\eta_{12}$  bezeichnet wird, darstellen, zu denen bei höheren Konz. noch ein weiteres, die gegenseitige Wrkg. der gelösten Moll. unter sich berücksichtigendes Glied hinzukommt.  $\eta_{12}$  kann dabei aus Viscositäts- und Dichtemessungen der Lsgg. u. des verwendeten Lösungsm. ermittelt werden. Das hydrodynam. völlig unerklärliche Auftreten von Lsgg. mit negativen Viscositätszahlen (s. nachst. Ref.) wird nach der entwickelten mol. Viscositätstheorie ohne weiteres verständlich als „Gleitungseffekt“, der

in zunehmendem Maße auftritt, wenn die gelösten Moll. u. oder die zwischenmol. Kräfte kleiner werden, u. der bei sehr kleinen Moll. dann bewirkt, daß diese gegebenenfalls zwischen den größeren Lösungsmittelmoll. hindurchgleiten, so daß ihr Beitrag zum Impulstransport geringer als der der ursprünglich an ihrer Stelle befindlichen Lösungsmittelmoll. wird u. daher die Viscosität der Lsg. geringer als die des Lösungsm., die spezif. Viscosität  $\eta_{sp}$  also negativ wird. Auf Grund der neuen theoret. Ableitungen lassen sich ferner auf Grund von  $\eta_{sp}$ -Messungen als Funktion der Temp. und der Konz. nähere Einblicke in die mol. Struktur u. die mannigfachen Assoziationserscheinungen der untersuchten Lsg. gewinnen. Eingehend wird der Einfl. von Schwarmbildungen wie VAN ARKELscher u. stöchiometr. Assoziation, Gleitung, Solvation, Immobilisierung, Molekülverbb., Mischungseffekten, innerer Schmierung u. Netzstruktur auf die Viscositätserscheinungen behandelt. Obgleich die mol. Theorie der spezif. Viscosität in der vorliegenden speziellen Form streng nur auf kleine Moll. anwendbar ist, wird abschließend versucht, das entwickelte mol. Bild auch auf Lsgg. mit großen Fadenmoll. zu übertragen u. die bei diesen bisher ebenfalls nur qualitativ brauchbaren hydrodynam. Theorien zu ergänzen. (Z. Naturforsch. 3a. 196—204. April 1948. Hannover, Brehmhof 2.) 300.204

Eduard Kuß und H. A. Stuart, *Über die spezifische Viscosität von Lösungen mit blättchenförmigen Molekülen und ihre Temperaturabhängigkeit*. Messungen der spezif. Viscosität  $\eta_{sp}$  in Abhängigkeit von der Temp. an 29 verschied. Benzolderiv. in verschied. Lösungsmitteln, vor allem Nitrobenzol (I) u. Xylol. Es ergab sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\eta_{sp}$  bzw.  $[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c_v} = \frac{\eta_{sp}}{c} \frac{Q_1}{Q_2}$  ( $[\eta]$  die sogenannte

Viscositätszahl,  $c_v$  = Volumenkonz.,  $c$  = Gewichtskonz.,  $Q_1 = D.$  des betreffenden Stoffes u.  $Q_2 = D.$  der Lsg.) u. der Größe u. Form der gelösten, starren, blättchenförmigen Moleküle.  $[\eta]$  fällt im allg. mehr oder weniger stark bei steigender Temp., vor allem in I-Lösungen. Bei Trinitrobenzol u. p-Dichlorbenzol wurde eine Zunahme der  $\eta$ -Werte mit der Temp. beobachtet. Bei Trimethylbenzol u. Dimethylnaphthalin wurden negative  $[\eta]$  erhalten.  $[\eta]$  ist teilweise sehr stark vom Lösungsm. abhängig. Dabei ergaben sich jedoch keine Beziehungen zwischen deren Lösungsvermögen u. dem  $[\eta]$ -Einfl. des Lösungsm. einerseits sowie zwischen Größe der Temperaturabhängigkeit u. der Stärke der Veränderlichkeit mit dem Lösungsm. andererseits. Diese verschiedenartigen u. überraschenden Ergebnisse sind hydrodynam. unverständlich u. werden auf Grund der neuen STUARTSchen Molekulartheorie (s. vorst. Ref.) diskutiert. Auf Grund derselben werden aus den Meßwerten die sogenannte Wechselwirkungsviscosität  $\eta_{12}$  (s. vorst. Ref.) sowie die für diese maßgebenden Konstante der Impulsgröße u. Wechselwirkungsenergie errechnet. (Z. Naturforsch. 3a. 204—10. April 1948.) 300.204

John G. Kirkwood und Jacob Riseman, *Die wahren Viscositäten und Diffusionskonstanten von flexiblen Makromolekülen in Lösungen*. Vff. entwickelten eine neue Theorie für die wahren Viscositäten u. Diffusionskonstanten flexibler Makromoll. in Lsgg. auf der Basis des KUHNschen statist. Knäuelmolekülmodells, jedoch mit behinderter innerer Rotation. Wenn der Polymerisationsgrad nach 0 strebt, geht die Viscositätsgleichung in die bekannte STAUDINGERSche Gleichung über, u. es besteht volle Proportionalität zum Mol.-Gew., wie es die Theorie von KUHN (Z. physik. Chem. Abt. A 161. [1932.] 1), HUGGINS (C. 1939. II. 1258) u. KRAMERS (J. chem. Physics 14. [1946.] 415), bei welcher jegliche hydrodynam. Wechselwrkg. der Elemente der Polymerenkette vernachlässigt ist, auch für flexible Hochpolymere in Lsgg. fordert. Tatsächlich stören aber die einzelnen Elemente sich insofern gegenseitig, als die peripheren Kettenglieder die inneren teilweise abschirmen u. ihre hydrodynam. Wechselwrkgg. mit der äußeren Fl. dadurch herabsetzen. Bei hohen Mol.-Geww. kann schließlich die Abschirmung so wirksam werden, daß der Widerstandsbeitrag der inneren Glieder zum äußeren Fluß vernachlässigbar gering wird. Für hohe Mol.-Geww. verläuft daher die wahre Viscosität proportional zur Quadratwurzel des Mol.-Gew., entsprechend der Theorie von DEBYE (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 486) u. BRINKMAN (Physica 13. [1947.] 447). Quantitativ besteht jedoch zwischen der nach dieser Theorie errechneten Viscosität u. der nach den Vff. ein Unterschied durch einen Zahlenfaktor von 0,46, was Vff. auf die Idealisierung des DEBYESchen Modells bzgl. der gleichmäßig verteilten, der Gliederzahl der Kette entsprechenden hydrodynam. Widerstandszentren zurückführen. Auch für die Reibungskonstante flexibler Makromoll. ergibt sich für geringe Polymerisationsgrade Proportionalität zum Mol.-Gew., die asymptot. sich der Proportionalität zur Quadratwurzel des Mol.-Gew. für hohe Polymerisationsgrade nähert in Übereinstimmung mit Ableitungen auf Grund des DEBYESchen Modells. Die abgeleiteten Gleichungen wurden auf Viscositätsmessungen von Polystyrollsgg. in



Bzl. (I) u. Butanon (II) angewendet u. die verschied. mol. Parameter daraus errechnet. Hierbei zeigte sich, daß der mittlere Abstand zwischen Anfangs- u. Endglied der Kettenmoll. sich in II als kleiner ergibt als in I. Es wird vermutet, daß das polare II auf das nichtpolare Polystyrolmoll. thermodynam. Kräfte ausübt, welche bewirken, daß es eine weniger ausgedehnte Gestalt einnimmt u. daher weniger Kontakt mit den Lösungsmittelmoll. erhält als bei dem unpolaren I. Nach all dem können also Viscositätsmessungen nicht ohne empir. Eichung durch andere Methoden für mol. Gewichtsbestimmungen herangezogen werden, da die wahre Viscosität nicht nur vom Mol.-Gew., sondern auch von den Strukturparametern der Makromoll. abhängig ist. (J. chem. Physics 16. 565—73. Juni 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr., Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor.) 300.204

## B. Anorganische Chemie.

I. G. Ryss und M. M. Slutzkaja, *Über das Gleichgewicht der Hydrolyse der Tetrafluoroborsäure*. Eine Lsg. von 8 Mol HF + 2 Mol  $H_3BO_3$  in 1000 g W. wurde unverd. u. in verschied. Verdünnungen (bis hinab zu 0,06 Mol/1000 g W.) in paraffinierten Kolben bei Zimmertemp. gehalten u. nach 72 respektive 50½ Stdn. zur Feststellung des erreichten Gleichgewichts analysiert. Die Gleichgewichtskonstante  $K = M_0/4 \cdot (1-\varphi)^2/\varphi$  (wobei  $M_0$  = Anfangskonz. des HF in Moll,  $\varphi$  = erhaltene Menge  $BF_4'$ ) ist  $\sim 2,2-2,8 \cdot 10^{-3}$ , steigt jedoch bei höheren Konzentrationen. Die Reaktionsgleichung ist nur durch  $BF_4' + H_2O \rightleftharpoons BF_3OH' + HF$  darzustellen, mehr als 1 Mol HF entsteht nicht.  $H[BF_3OH]$  ist eine starke Säure, welche die Dissoziation der HF stark herabsetzt. Bei 60,7° ist das Gleichgewicht in 100, bei 90° in 15 Min. erreicht ( $M_0 = 0,08$ ). Die Unmöglichkeit der alkalimetr. Titration der  $HBF_4$  wird kurz erklärt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 689—91. 1/9. 1947. Dnepropetrowsk, Metallurg. Stalin-Inst.) 261.271

F. Kahler, *Zur Kenntnis des Bildungsmechanismus des Magnesiumoxydsulfatzementes*. An Hand von chem. u. physikal. Messungen werden die Vorgänge studiert, die sich beim Mischen von akt. MgO, welches aus kryst.  $MgCO_3$  gewonnen ist, u.  $MgSO_4$ -Lsgg. abspielen. Die hohe Reaktionsfähigkeit des akt. MgO wird nicht nur auf die Oberflächenvergrößerung durch den Dissoziationsvorgang, sondern auch auf die Erhöhung des Energieinhaltes durch Gitterstörung zurückgeführt. Feinstrukturaufnahmen von Präpp. während der Verfestigung zeigen keine Gitterneubildungen; diese kann daher nicht auf das Entstehen neuer chem. Verb. zurückgeführt werden. Konduktometr. Messungen haben ergeben, daß der Erhärtungsvorgang in mindestens 2 Stufen vor sich geht. In der ersten Stufe zerfallen unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten die Gitterblöcke in Mosaik unter Bldg. einer vorübergehend übersättigten  $Mg(OH)_2$ -Lsg., während in einer zweiten Stufe sich  $Mg(OH)_2$  u. vielleicht auch  $MgSO_4$  in Nebenvalenzbindung an die Fehlstellen der Mosaik anlagern. W. greift langsam weitere Mengen von MgO unter Bldg. von neuem  $Mg(OH)_2$  an; das entstandene Gel koaguliert unter den Erscheinungen der inneren Austrocknung u. bewirkt unter Neubldg. des Gesamtverbandes die eigentliche Verfestigung. Die Wrkg. der Salzkomponente beruht im wesentlichen auf einer Vergrößerung der Auflsg. des  $Mg(OH)_2$ , das den Brückenstellen entstammt. Beim Einbringen von MgO in W. kann dieser Vorgang keinen so großen Umfang annehmen; der Zement erreicht zwar eine gewisse Festigkeit, doch liegt diese weit unter den sonst erreichbaren Werten. (Radex-Rdsch. 1948. 102 bis 106. Aug. Radenthein.) 419.296

Helmut Hartmann und Willfried Eckelmann, *Das Lanthanocyanamid, seine Darstellung und Eigenschaften*. In Anlehnung an eine Arbeit von FRANCK u. HEIMANN (Z. angew. Chem. 44. [1931.] 372) wird reines Lanthanocyanamid als farblose kryst. Substanz durch Einw. von HCN auf Lanthanoxyd bei 860° dargestellt. Die Analyse ergibt die Formel  $La_2(CN_2)_3$ . D. bei 13°: 3,98 g/ml. Verbrennungswärme bei konstantem Druck u. 20° wird zu  $511 \pm 3$  kcal/Mol bestimmt u. die Bildungswärme aus den Elementen zu  $229 \pm 3$  kcal/Mol berechnet. Der Reaktionsmechanismus  $La_2O_3 + 6HCN = La_2(CN_2)_3 + 3CO + 3H_2$  wird diskutiert. (Z. anorg. Chem. 257. 183—94. Nov. 1948. Braunschweig, TH, Inst. für anorgan. Chem.) 236.313

Walter C. Schumb und Clarence K. Morehouse, *Wasserfreie niedere Bromide des Hafniums*. Aus wasserfreiem  $HfBr_4$  wurde im Heiß-Kalt-Rohr durch Mischung des  $HfBr_4$ -Dampfes mit  $H_2$  über metall. Al bei 600—650° wasserfreies  $HfBr_3$  hergestellt. Dieses ist blauschwarz u. ist dem  $ZrBr_3$  in seinen chem. u. physikal. Eigg. sehr ähnlich. Beim Erhitzen im Vakuum über 300° disproportioniert sich die Verb. in schwarzes nicht flüchtiges  $HfBr_2$  u.  $HfBr_4$ . Bei Temp. über 400° zers. sich das Dibromid

wiederum in metall. Hf u. HfBr<sub>4</sub>. Die niederen Hafniumbromide reagieren mit W. unter Bldg. von H<sub>2</sub> u. Oxydation des Hf<sup>II</sup> u. Hf<sup>III</sup> zu Hf<sup>IV</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2696—97. Nov. 1947.) 338.320

J. G. F. Druce, *Rhenium, Dyt-Manganese. The element of Atomic Number 75.* Cambridge: University Press. 1948. (VII+92 S) 10 s. 6 d. — Eine das gesamte Schrifttum über dieses Element berücksichtigende Monographie mit vollständigem Literaturverzeichnis und Index der behandelten Substanzen. 10.344

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Awerzger und F. Angel, *Die Magnesitlagerstätte auf der Millstätter Alpe bei Radenthein (Kärnten).* Überblick über die Art, Lage u. Unterteilung des Radentheiner Magnesitvorkommens. Auf Grund der neuesten geolog. Erkenntnisse errechnet sich der gesamte Lagerstätteninhalt auf rund 20 Millionen t; diese Menge reicht aus, die Produktion der nächsten 70 Jahre zu befriedigen. (Radex-Rdsch. 1948. 91—95. Aug. Radenthein.) 419.384

K. G. Kassjura, *Ausbeutung der Bauxitgruben im nördlichen Ural.* An Hand einiger Profile u. Tabellen wird die Entw. des Abbaues der nordural. Bauxitlagerstätten von 1939—46 geschildert. Die angewendeten Abbauverf. werden diskutiert u. einige bergtechn. Einzelheiten besprochen. Die etwa mit 40° einfallende, an eine Diskordanz geknüpfte Bauxitlagerstätte hat rund 5 m Mächtigkeit, der Abbau hat heute eine Saigertiefe von rund 160 m erreicht. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 12. 14—18. Dez. 1947.) 195.384

A. K. Gladkowski, *Über die Genese der Uralbauxite.* Aus den paläontolog. Unterss. der Bauxitlagerstätten von Koserjetschensk folgert Vf., daß die devonen Bauxite marinen Ursprungs sind. Nach seiner Ansicht sind die mesozoischen Bauxite Umlagerungsprodd. dieser älteren Bauxite, wobei die nochmalige Ablagerung in limnischer Facies stattgefunden hat. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 2. 71—80. März/April.) 195.384

W. A. Wachramejew, *Über das Alter der mesozoischen Bauxite des Urals, Kasachstans und des Jenissei-Gebiets.* Vf. diskutiert die geolog.-stratigraph. Verhältnisse der als mesozoisch angenommenen Bauxitlagerstätten u. kommt zum Resultat, daß die Bauxitbldg. nicht wie bisher angenommen, sich auf den Jura beschränkt, sondern daß diese Vorgänge bis in geolog. jüngere Zeiten angedauert haben. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 2. 57—70. März/April.) 195.384

V. L. Bosazza, *The Petrography and Petrology of South African Clays.* London: Percy Lund and Humphries. 1948.

S. James Shand, *Eruptive Rocks, Their Genesis, Composition, Classification, and Their Relation to Ore-Deposits.* 3rd ed. New York: John Wiley and Sons. 1947. (488 S. m. 51 Fig.) \$ 7.50.

Alois Windischbauer, *Die natürlichen Heilkräfte von Bad Gastein.* Wien: Springer. 1948. (116 S.) Fr. 10,—.

## D. Organische Chemie.

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

G. W. Wheland, R. M. Brownell und E. C. Mayo, *Sterische Hinderung der Resonanz.* III. Mitt. *Säurestärken von einigen Nitro- und Cyanphenolen.* (II. vgl. C. 1941. I. 1147.) Als Grund für die große Säurestärke von Phenolen, die in p-Stellung eine Nitro- oder Cyangruppe tragen, wird einmal eine elektrost. Wrkg. des Dipolmoments der Gruppe auf das ionisierbare Proton, zum anderen eine Resonanz der gewöhnlichen mit einer unbeständigen chinoiden Struktur (IIa bzw. IIIa) angenommen. Zur Bestätigung der Abschätzung, daß beide Effekte ungefähr die gleiche Größenordnung besitzen, haben Vf. die pK<sub>a</sub>-Werte von Phenol (I), 3,5-Dimethylphenol (VI), 2,6-Dimethylphenol, p-Nitrophenol (II), 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol (IV), 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol, p-Cyanphenol (III), 3,5-Dimethyl-4-cyanphenol (V) u. 2,6-Dimethyl-4-cyanphenol gemessen. Bei IV wird die Coplanarität der Nitrogruppe mit dem Benzolkern u. damit die Resonanz weitgehend verhindert, bei V kann wegen der Linearität der Cyangruppe solche Resonanzhinderung nicht eintreten. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steigen die pK<sub>a</sub>-Werte von II zu IV, während bei III u. V der Einfl. gering ist. Die gesamte Verringerung der pK<sub>a</sub>-Werte von I zu II beträgt 3 Einheiten, die allein durch den elektrost. Effekt bewirkte Verkleinerung von VI zu III 1,9 Einheiten, also von der gleichen Größe wie die durch den Resonanzeffekt verursachte. Methylgruppen in

o-Stellung zur Hydroxylgruppe bewirken ein leichtes Absinken der Säurestärke, Vff. nehmen als Grund wieder eine direkte elektrostat. Wrkg. oder einen Resonanzeffekt (Hyperkonjugation) an. — Eine App. zur potentiometr. Messung von pK<sub>a</sub>-Werten ist beschrieben. — IV, durch Nitrierung von 3,5-Dimethylphenol u. Abtrennung der Isomeren durch Coadest. mit Petroleum vom Kp.<sub>760</sub> 265—280°, aus CCl<sub>4</sub> F. 107,6 bis 108,3°. — 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol, durch Kondensation des Na-Salzes von Nitromalonaldehyd mit Diäthylketon, unbeständig bei höheren Temp., F. 170,5—170,6°.

3,5-Dimethyl-4-cyanphenol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, aus 3,5-Dimethylphenol durch Überführung in 3,5-Dimethyl-4-oxybenzaldehyd nach GATTERMANN u. Dehydratisierung des Oxims dieser Verb. mit Acetanhydrid, aus Bzl. F. 177,5—177,7°. — 2,6-Dimethyl-4-cyanphenol (nach THIELE u. EICHWEDE, Liebigs Ann. Chem. 311. [1900.] 363), aus PAE. F. 124,0—124,4°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2492—95. Juli 1948. Chicago, Univ.) 218.400

Pierre Chatelain, Über die Erklärung des Polarisationszustandes des von flüssigen Kristallen gestreuten Lichtes durch Orientierungsschwankungen. In früheren Arbeiten des Vf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 652; 222. [1946.] 229; 224. [1947.] 130) wurde gezeigt, daß der Polarisationszustand des in einer einheitlich orientierten anisotrop-fl. Schicht von p-Azoxyanisol gestreuten Lichtes stark anomal ist, indem die senkrecht zur Schwingungsrichtung des Primärlichtes schwingende Streulichtkomponente wesentlich intensiver ist als die Parallelkomponente. Um dieses Phänomen zu deuten, werden in dieser Arbeit die Polarisationsverhältnisse des Streulichtes unter folgenden Annahmen berechnet: Die Längsachsen der Moll. schwanken um die Vorzugsrichtung der orientierten Schicht um Winkel  $\Theta$ , als deren Verteilungsfunktion  $f(\Theta) = \alpha \cdot c \cdot e^{-\beta\Theta^2}$  angesetzt wird; die Bewegungen der einzelnen Moll. sind völlig unabhängig voneinander. Mit Hilfe der am Krystall gemessenen Polarisierbarkeiten des Mol. u. der beiden Brechungsquotienten der anisotrop-fl. Schicht können die temperaturabhängigen Konstanten  $\alpha$  u.  $\beta$  u. damit der Polarisationszustand des Streulichtes bestimmt werden. Man erhält tatsächlich für die Senkrechtkomponente größere Intensitäten als für die Parallelkomponente, doch ist die quantitative Übereinstimmung mangelhaft. Eine Verbesserung der Theorie müßte die wechselseitige Kopplung der Moll. berücksichtigen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 136—38. 12/7. 1948.) 292.400

René Durand, Untersuchungen über Hydrootropie. Bestimmung der Löslichkeit des Heptans, Hexans und Cyclohexans in wäßrigen Lösungen einiger Fettsäuresalze. In Fortsetzung einer vorhergehenden Unters. des Vf. wird die Beziehung für die Löslichkeit  $\sigma$  eines KW-stoffes in Abhängigkeit von der Normalität N des hydrotropen Stoffes  $\sigma = AN^b$  für Heptan, Hexan u. Cyclohexan für eine Reihe von Na-Salzen der Fettsäuren geprüft u. bestätigt gefunden. Man findet dabei einen hohen Wert für die Konstante b für Hexan in Na-Capronat u. -Caprinat, von Heptan in Na-Salz der Cyclohexancarbonsäure (I) u. von Cyclohexan in Na-Önanthant u. I, was für eine gewisse Strukturanalogie zwischen dem KW-stoff u. dem Säurerest des hydrotropen Stoffes spricht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 409—10. 2/2. 1948.) 116.400

K. W. Toptschijewa und G. M. Pantschenkow, Die Untersuchung der Kinetik der Disproportionierung des Wasserstoffes von Benzenen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Aluminiumsilicatkatalysatoren. Vff. beziehen sich auf frühere Arbeiten, die die unter dem Einfl. von synthet. Aluminiumsilicaten erfolgende Disproportionierung von H der ungesätt. Benzene unter Bldg. von gesätt. KW-stoffen u. H-armen höheren Polymeren zum Gegenstand haben. Die 6 Al-Silicat-Katalysatoren vorliegender Arbeit wurden durch Zusammenmischen der Gele von Al(OH)<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> gewonnen: 100(%) SiO<sub>2</sub> + 0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 90 SiO<sub>2</sub> + 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 84 SiO<sub>2</sub> + 16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 70 SiO<sub>2</sub> + 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 SiO<sub>2</sub> + 50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 SiO<sub>2</sub> + 100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Von dem durch therm. Cracken erhaltenen Bzn. wird die Fraktion vom Kp. 100—150° bei 400, 350 u. 260° u. verschied. Strömungsgeschwindigkeiten der Einw. der Katalysatoren unterworfen. Es zeigt sich, daß reines SiO<sub>2</sub> unwirksam ist. Bei den folgenden 4 Katalysatoren gehorcht die Rk. einer Gleichung I. Ordnung:  $K = v \cdot 2,303 \lg J_0/J_x$  ( $v$  = Vol.-Geschwindigkeit,  $J_0$  = ursprüngliche Jodzahl,  $J_x$  = Jodzahl des Reaktionsprod.). Reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist wirksam; doch kommt eine Gleichung I. Ordnung nicht in Frage. Am aktivsten bei allen Temp. ist der aus 70% SiO<sub>2</sub> + 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehende Katalysator. Was die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temp. betrifft, so ist die VAN'T HOFFSCHE Gleichung gültig, folglich liegt die Rk. im kinet. Gebiet. Die Größe der Aktivierungsenergie schwankt im Mittel um 4300 cal u.

hängt nicht von der Zus. des Katalysators ab, mit Ausnahme des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators, dessen Aktivierungsenergie  $\sim 7000$  cal beträgt. Die Ermittlung der Größe des vorexponentiellen Gliedes in der ARRHENIUSschen Gleichung, das die Zahl der akt. Zentren auf der Katalysatoroberfläche bestimmt, gibt ein Maximum, das dem Verhältnis  $70\% \text{SiO}_2 : 30\% \text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht; diese Zus. hat die Verb.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ , die dem Mineral Montmorillonit nahe kommt. Es ist augenscheinlich, daß bei den weniger wirksamen Katalysatoren der Grad der Erfüllung der Oberfläche mit Moll. dieser Art klein, u. umgekehrt bei den stark akt. Katalysatoren groß ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 509—12. 21/2. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ.) 260.400

O. Beeck, J. W. Otvos, D. P. Stevenson und C. D. Wagner, *Katalytische Isomerisation von Propan, das  $^{13}\text{C}$  enthält*. Propan, das  $17\%$   $^{13}\text{C}$  in Endstellung enthält, lagert sich durch die katalyt. Wrkg. von feuchtem  $\text{AlBr}_3$  zu einem isomeren Propan, das  $^{13}\text{C}$  in Mittelstellung enthält, um. Die Geschwindigkeit dieser Isomerisation entspricht der von Normal- zu Isobutan unter den gleichen Bedingungen. Nach 600 Stdn. bei Zimmertemp. konnten keine Propanmoll., die 2  $^{13}\text{C}$ -Atome enthielten, festgestellt werden, obgleich die Isomerisation nach 65 Stdn. die Hälfte des Gleichgewichtes erreicht hatte. Nebenrkt. wurden nicht beobachtet. (Physic. Rev. [2] 73. 537. 1/3. 1948. Shell Development Co.) 397.400

O. Beeck, J. W. Otvos, D. P. Stevenson und C. D. Wagner, *Isomerisation von Propan mit  $^{13}\text{C}$  in Endstellung*. Die Isomerisation von Propan mit  $^{13}\text{C}$  in Endstellung, für das die Bezeichnung Propan-1- $^{13}\text{C}$  vorgeschlagen worden ist, wurde bei Zimmertemp. mit Hilfe von  $\text{AlBr}_3$  als Katalysator erforscht. Es wurde gefunden, daß das Verhältnis der Isomerisation von Propan-1- $^{13}\text{C}$  zu Propan-2- $^{13}\text{C}$  mit dem Verhältnis der Isomerisation von n-Butan zu Isobutan unter gleichen Bedingungen übereinstimmt. Das Gleichgewicht der Verteilung von Propan-1- $^{13}\text{C}$  zu Propan-2- $^{13}\text{C}$  entsprach dem erwarteten Wert von 2. Das Ergebnis, daß keine Moll. gebildet werden, die 2  $^{13}\text{C}$ -Atome enthalten, zeigt unzweideutig den rein intramolar. Charakter der Isomerisationsreaktion. Schließlich wurde festgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation der C-C-Bindung durch Elektronenstoß im Massenspektrometer sich um rund 5% für die  $^{13}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$ -Bindung vermindert u. um denselben Betrag für die  $^{12}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$ -Bindung gegenüber der des gewöhnlichen Propanes erhöht. Bei der Herst. von Propan-1- $^{13}\text{C}$  erhält man mit 30% Ausbeute ein Propan mit der berechneten Verteilung von Isotopen u. Isomeren. In 2 Zahlentafeln werden die errechneten relativen Konz. der 4 isotop. Propane u. die berechneten Werte der relativen Intensitäten angegeben. (J. chem. Physics 16. 255—56. März 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 397.400

Charles Rosenblum, *Benzolbildung bei der radiochemischen Polymerisation von Acetylen*. Nachprüfung der schon früher (vgl. C. 1937. II. 364; 1938. I. 3607. 4306) gefundenen Bldg. von Bzl. bei der Polymerisation von  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Etwa 20% des zur Rk. gelangenden  $\text{C}_2\text{H}_2$  führen nachweislich zur Benzolbildg., die gleichzeitig mit der des cuprenähnlichen Polymers erfolgt. Der Mechanismus der radiochem. Polymerisationsrkt. wird daher in einer Folge bimolekularer Rkt. zwischen n. Moll. ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) u. solchen in angeregtem Zustande ( $\text{C}_2\text{H}_2^*$ ) nach folgendem Schema gesehen:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2^* \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_2^* + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_3^*$ . Neben der weiteren Polymerisation  $(\text{C}_2\text{H}_2)_3^* + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_4^* + \text{usw.}$  tritt im trimeren Zustande auch teilweise als Nebenrkt. Cyclisation des Trimeren zu Bzl. ein. (J. physic. colloid Chem. 52. 474—78. März 1948. Rahwag, N. J., Merck u. Co., Inc.) 300.400

Albert L. Henne und Robert C. Arnold, *Hydrofluorierung in Gegenwart von Borfluorid*. Während die Anlagerung (I) von Fluorwasserstoff an asym. halogenierte Olefine ohne Schwierigkeiten erfolgt (HENNE u. PLUEDDELMANN, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1272), bereitet sie bei vinylartig gebundenem Halogen beiderseits der Doppelbindung Schwierigkeiten, jedoch kann auch hier I glatt erfolgen, wenn kleine Mengen Bortrifluorid anwesend sind. Außer I tritt öfter auch Halogenwasserstoffabspaltung ein, so daß sich mit steigender  $\text{BF}_3$ -Menge folgende Reihe ergibt:  $\text{R}-\text{CH}=\text{CX}_2 \rightarrow \text{RCH}_2-\text{CX}_2\text{F} \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CFX} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{X} \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CF}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ . Das Verf. ist geeignet für stark halogenierte oder die  $\text{CF}_3$ -Gruppe tragende Olefine, bei anderen wird sowohl I wie Verharzung durch  $\text{BF}_3$  katalysiert. Zur Deutung wird die Bldg. von  $\text{HF} \rightarrow \text{BF}_3$  angenommen, wodurch der ion. Charakter des HF verstärkt u. die I des gebildeten Protons an das mehr negative C des Olefins begünstigt wird. Übereinstimmend damit bringen Aceton u. Ae. als Katalysatoren den entgegengesetzten Effekt hervor, da sie durch Bindung von HF die Protonenbildg. herabsetzen. Die Reaktionsfreudigkeit hängt jedoch nicht allein vom Ausmaß der Polarisation der Doppelbindung, sondern auch von der absoluten Elektronendichte um diese ab. Bei

verschied. Versuchsbedingungen werden folgende I untersucht: 1.2.2-Trichloräthylen zu 1.2.2-Trichlor-2-fluoräthan u. 1.2-Dichlor-2.2-difluoräthan. — 1.2-Dichloräthylen zu 1.2-Dichlor-2-fluoräthan. — 1.1-Dichlor-2.2-difluoräthylen zu 1.1.1-Trifluor-2.2-dichloräthan. — 1.2-Difluor-1.2-dichloräthylen zu 1.1.2-Trifluor-1.2-dichloräthan. — 1-Fluor-1.2.2-trichloräthylen zu 1.1-Difluor-1.2.2-trichloräthan u. 1.1-Difluor-2.2-dichloräthylen. — Tetrachloräthylen zu 1-Fluor-1.1.2.2-tetrachloräthan u. 1-Fluor-1.2.2-trichloräthylen. — 1-Chlor-2.2-difluoräthylen zu 1-Chlor-2.2.2-trifluoräthan. — 1.1.1-Trifluor-2.3.3-trichlorpropylen zu 1.1.1.3-Tetrafluor-2.3.3-trichlorpropan u. 1.1.1.3-Tetrafluor-2.3-dichlorpropylen. — 1.1.1.3-Tetrafluor-3-chlorpropylen zu 1.1.1.3.3-Pentafluor-3-chlorpropan. —  $\alpha$ -Chlorpropylen zu 1-Fluor-1-chlorpropan u. 1-Chlor-2-fluorpropan. — 1.2- $\alpha$ -Dichlorpropylen zu 1.2-Dichlor-2-fluorpropan u. 1-Chlor-2-difluorpropan. (J. Amer. chem. Soc. 70. 758—60. Febr. 1948. Columbus, O., State Univ., Dep. of Chem.) 166.400

R. S. Rasmussen und R. Robert Brattain, *Ultrarote Absorptionsspektren der C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>-Monoolefine und von 2-Methyl-2-buten*. Nachdem in mehreren Arbeiten der Literatur bereits die Spektren dieser Olefine veröffentlicht sind, werden hier noch einmal die Spektren aller Olefine zwischen 2 u. 15  $\mu$  aufgenommen, um sie auf gemeinsame Merkmale u. deren Anwendung zur Strukturanalyse neuer Verb. zu untersuchen. Z. B. sind die Banden zwischen 10 u. 12  $\mu$  typ. für Olefine u. unterscheiden sich in ihrer Frequenz deutlich je nach den Substituenten beiderseits der Doppelbindung. Die Spektren von Äthylen u. Propylen werden analysiert, die Zuordnung der Schwingungen mit älteren Arbeiten verglichen u. ausführlich diskutiert. Frequenztabellen u. Abb. der Spektren. (J. chem. Physics 15. 120—30. März 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 345.400

R. S. Rasmussen und R. Robert Brattain, *Ultrarote Absorptionsspektren einiger C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Diene*. Die ultraroten Absorptionsspektren zwischen 2 u. 15  $\mu$  von 1.3-Butadien, 1.2-Butadien, Isopren, cis- u. trans-1.3-Pentadien werden in der Gasphase gemessen. Wegen der relativ hohen Atomzahl dieser Moll. sind die Spektren bereits sehr kompliziert u. werden deshalb nur kurz auf äußerliche, den Olefinen u. Dienen gemeinsame Merkmale diskutiert. Frequenztabellen u. Abb. der Spektren. (J. chem. Physics 15. 131—35. März 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 345.400

R. S. Rasmussen, R. Robert Brattain und P. S. Zucco, *Ultrarote Absorptionsspektren einiger Octene*. Die ultraroten Absorptionsspektren zwischen 2 u. 15  $\mu$  von 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen, 2-Methyl-1-hepten, 6-Methyl-1-hepten, 2.4.4-Trimethyl-1-penten werden in der Gasphase u. in der Fl. gemessen. Kurze Diskussion der für Olefine typ. Banden u. der Unterschiede im Spektr. dieser Stoffe. Frequenztabellen u. Abb. der Spektren. (J. chem. Physics 15. 135—40. März 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 345.400

W. W. Robertson, F. A. Matsen und A. J. Seriff, *Der Einfluß der O-Deuteration und Substitution auf das ultraviolette Absorptionsspektrum von Phenol*. Die Substitution von Deuterium für Wasserstoffatome, die an O-Atome im Phenolmol. gebunden sind, bewirkt eine Änderung des Spektr., die eine Funktion der M. sein sollte. Die Massenänderung beeinflusst den Grundzustand u. die Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände sowie die Lage der O-O-Banden. O-Deuteration vermindert die Frequenz der O-O-Bande um 3  $\text{cm}^{-1}$ . Die Schwingungsfrequenzen nehmen bei der Deuteration im erwarteten Sinne ab, die Verschiebungsgröße ist anomal. Eine weitere Anomalie besteht in einer Aufspaltung der Phenolbande O + 783 in die Banden O + 772 u. O + 789  $\text{cm}^{-1}$  im Deuterophenol. Diese Aufspaltung tritt auch bei Kombinationschwingungen auf u. zeigt, daß die Phenolbande bei O + 563  $\text{cm}^{-1}$  zu Unrecht als Grundschwingung angesehen wurde; die richtige Zuordnung ist O + 783—222. — O-Substitution von CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> sowie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bewirkt außer dem erwähnten Masseneffekt eine Veränderung der Elektronenstruktur des Mol. durch induktive u. Resonanzeffekte. Diese hat eine Änderung der Kraftkonstanten u. der Lage des angeregten Zustandes zur Folge. Die Verschiebung der Lage der O-O-Bande scheint im Einklang zu stehen mit den Eigg. der Substituenten. (Physic. Rev. [2] 73. 652—53. 15/3. 1948. Texas Univ.) 194.400

E. L. Pace und J. G. Aston, *Thermodynamische Daten des Hexafluoräthans aus calorischen und spektroskopischen Messungen*. Vff. messen beim Hexafluoräthan Cp von 11,51—190,40° K; den Tripelpunkt zu 173,10° K; den Dampfdruck für die Fl. zu  $\log p = -1125,329/T - 2,33917 \log T - 0,00109858 T + 14,22568$ , für den kryst. Zustand zu  $\log p = -2227,0/T - 0,0915 \log T - 0,05161 T + 24,307$ ;  $K_p \cdot 760 = 194,87^\circ \text{K}$ ; die Umwandlungswärme bei 100—110° K zu  $892,9 \pm 1,7 \text{ cal/Mol}$ ; die

Schmelzwärme zu  $641,7 \pm 1,5$  cal/Mol; die mol. Verdampfungswärme am Kp. zu 3859,7 cal; die Dampfdichte u. den 2. Virialkoeffizient bei  $298,16^\circ$  K zwischen 0,47 u. 0,99 at; die Entropie für 1 Mol Fl. am Tripelpunkt zu  $46,29 \pm 0,14$  u. für ideales Gas bei 1 at  $176,61$  ( $194,87$ )<sup>o</sup> K zu  $67,92$  ( $69,88$ ) + 0,20; ferner die Entropie berechnet aus mol. Dimensionen, aus RAMAN-Spektr. der Fl. u. Ultrarotspektr. des Gases. Es ergibt sich in ungefährer Übereinstimmung mit RUSSELL, GOLDING u. YOST (C. 1945. II. 1297), daß bei freier Rotation der  $CF_3$ -Gruppe eine Potentialschwelle von 4350 cal/Mol überwunden werden muß. (J. Amer. chem. Soc. 70. 566—70. Febr. 1948. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.) 166.400

D. H. Rank und E. L. Pace, *Das Ramanspektrum von Hexafluoräthan*. Es wurden das RAMAN-Spektr. von fl.  $C_2F_6$  bei  $195^\circ$  K aufgenommen u. die Polarisationsgrade qualitativ gemessen. Die dazu benutzten Einrichtungen werden beschrieben. Eine kurze Zuordnung der gefundenen Frequenzen wird gegeben. (J. chem. Physics 15. 39—40. Jan. 1947. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.) 238.400

Arnold G. Meister, *Kraftkonstanten und Zuordnung der Ramanfrequenzen von Methylbromacetylen und Methyljodacetylen*. Mittels eines modifizierten Valenzkraft-Potentialansatzes werden die Bindekräfte  $fc_{-Br}$  zu  $4,352 \cdot 10^5$  dyn/cm in *Methylbromacetylen* u.  $fc_{-J}$  zu  $3,571 \cdot 10^6$  dyn/cm in *Methyljodacetylen* berechnet. Auf Grund der Rechnungen ergibt sich die Notwendigkeit, die Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Molekülschwingungen gegenüber früheren Autoren abzuändern. (Physic. Rev. [2] 73. 1234. 15/5. 1948. Illinois Inst. of Technol.) 238.400

Jean Doll und Emmanuel Grison, *Krystallographische Untersuchung von Nitroguanidin*. Von DAVIS, ASHDOM u. COUCH (J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 1063) war angegeben worden, daß Nitroguanidin in zwei Formen  $\alpha$  u.  $\beta$  vorkommt, die sich sowohl durch ihren Habitus wie durch ihre opt. Eigg. unterscheiden sollten. Bei der Krystallisation auf verschied. Wege wurden ebenfalls Nitroguanidine von verschied. Habitus erhalten: in dem einen Fall bildeten sich lange flache Nadeln, im anderen Fall kleine Rhomben. Durch krystallograph. Unters. wurde einwandfrei festgestellt, daß beide Formen absolut ident. sind. Die folgenden Brechungsindices wurden gemessen:  $n_\alpha = 1,530 \pm 0,005$ ,  $n_\beta = 1,715 \pm 0,005$ ,  $2v = 106^\circ$ , opt. negativ. Für  $n_\gamma$  errechnet sich 1,86. Durch Drehaufnahmen ergaben sich für die rhomb. Elementarzelte die Dimensionen  $a = 17,47$ ,  $b = 24,50$ ,  $c$  (Nadelachse)  $= 3,59$  Å,  $a : b : c = 0,7130 : 1 : 0,1465$ , während auf goniometr. Wege für das Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,7111 : 1 : 0,1471$  gefunden wurde. Raumgruppe ist  $Fdd-C_{2v}^{19}$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 679—80. 23/2. 1948.) 110.400

H. S. Kaufman, I. Fankuchen und H. Mark, *Röntgenstrahlenuntersuchung von Cyclooctatetraen*. Cyclooctatetraen ist eine goldgelbe Fl. (D. 0,938), die bei  $-7^\circ$  in fast farblosen nadelförmigen Krystallen (D.  $1,04 \pm 0,2$ ) krystallisiert. Die Pulver- u. Einkrystalldiagramme wurden in besonderen Kameras für tiefe Temp. mit nickelgefilterter Cu-Strahlung erhalten. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm ist bemerkenswert einfach u. ähnelt dem Liniensyst. eines kub. Stoffes. Da die Krystalle jedoch doppelbrechend sind, wurde eine tetragonale Zelle mit pseudokub. Charakter betrachtet. Obgleich sich damit alle Linien zuordnen lassen, zeigte die Beobachtung der Intensitäten von Einkrystallaufnahmen, daß die tetragonale Zelle unhaltbar war. Dies führte zur Wahl einer orthorhomb. pseudotetragonalen Zelle mit  $a \approx b \approx 7,8$  Å u.  $c = 10,7$  Å, die sowohl die DEBYE-SCHERRER-Linien als auch die Einkrystallexe zuzuordnen erlaubte. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu  $a = 7,76$  Å,  $b = 7,80$  Å,  $c = 10,66$  Å. Die gefundenen systemat. Auslösungen werden von den orthorhomb. Raumgruppen  $Aba$  u.  $Abam$  gefordert. In beiden Fällen liegen die Molekülzentren in Punkten eines flächenzentriert orthorhomb. Gitters u. das Mol. muß mindestens eine zweizählige Symmetrieachse besitzen. Im Falle von  $Abam$  würde das Mol. außerdem eine Symmetrieebene haben. Die letztere Raumgruppe wird für die weniger wahrscheinliche gehalten. (J. chem. Physics 15. 414—15. Juni 1947. Brooklyn, N.Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn, Inst. of Polymer Res.) 272.400

B. F. Daubert und S. S. Sidhu, *Röntgenstrukturuntersuchungen an Glyceriden*. VII. Mitt. *Beugungsanalysen mit synthetischem 1.3-Dielaidin*. (VI. vgl. SIDHU u. DAUBERT, C. 1948. II. 179.) Zur Ergänzung einer früheren Arbeit (DAUBERT u. LUTTON, C. 1948. II. 178) werden Angaben über eine Röntgenstrahlenunters. am synthet. *1.3-Dielaidin* gemacht. Das Untersuchungsmaterial wird einmal durch direkte Synth. aus Monotrylglycerin u. Elaidinsäurechlorid über das noch nicht bekannte *1-Trityl-2.3-dielaidin* (F. 36,5—37°) u. Verseifen des letzteren (VERKADE u. VAN DER LEE, C. 1937. II. 559) zu *1.3-Dielaidin* dargestellt (F.  $54,0$ — $54,5^\circ$ , Mol.-Gew. 619, berechnet

621; JZ. 81,6, berechnet 81,8). Zum ändern erfolgt die Synth. durch Elaidinierung von 1,3-Diolein (F. 21,5°) mit HNO<sub>2</sub> bei Zimmertemp.; F. 55°. Beide *Di-elaidin* werden zum gleichen 1,3-*Distearin* (F. 79,0°) hydriert. Messung der Röntgenstrahlenbeugung nach der Meth. von SIDHU u. DAUBERT (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2603). Beugung u. F. bestätigen die Beobachtungen von CARTER u. MALKIN (C. 1948. II. 574), daß vom synthet. 1,3-*Di-elaidin* 2 Krystallformen bestehen, die als β- u. β'-Form bezeichnet werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1848—49. Mai 1948. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Physics.) 294.400

Charles E. Clarkson und Thomas Malkin, *Eine Röntgenstrahlen- und thermische Prüfung von Glyceriden*. IX. Mitt. *Die Polymorphie einfacher Triglyceride*. (VIII. vgl. CARTER u. MALKIN, C. 1948. II. 574.) Unter Anknüpfung an die früheren Veröffentlichungen wird, gestützt auf Röntgenaufnahmen u. Schmelzpunktsbest. im Capillarröhrchen, dargelegt, daß die einfachen, das heißt einsäurigen gesätt. *Triglyceride* ebenso wie die früher untersuchten gemischtsäurigen Vertreter in 4 festen Formen auftreten, nämlich in einer „glasigen“ Form, in einer α-, einer β'- (krystallin, monotrop) u. einer stabilen krystallinen β-Form. Abgesehen von den Triglyceriden mit mittellanger C-Kette (C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>), entsteht aus der Schmelze bei rascher Abkühlung hauptsächlich die glasige Form, die beim Erwärmen folgende Übergänge erkennen läßt: α → β', β' → β, in einigen Fällen bei geradzahligen Glyceriden α → β. Die Übergänge erfolgen rasch bei Glyceriden mit geradzahligen Fettsäuren u. bei symm. gemischtsäurigen Glyceriden, aber langsam bei Glyceriden aus ungeradzahligen Fettsäuren u. bei unsymm. gemischtsäurigen Glyceriden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Fettsäure ab. Beimengungen vermindern die Umwandlung. — In eingehender Erörterung wird der Einwand von LUTTON (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 524) sowie von LONGENECKER u. DAUBERT (Ann. Rev. Biochem. 14. [1945.] 126), daß bei Glyceriden eine „glasige“ Modifikation nicht anzunehmen sei, als abwegig zurückgewiesen. FF. der geprüften Glyceride in der Reihenfolge der β-, β'-, α- u. glasigen Form: *Tristearin*: 72,0°, 70,0°, 65,0°, 54,5°; *Trimargarin*: 64,0°, 62,5°, 61,0°, 50,0°; *Tripalmitin*: 65,5°, 63,5°, 56,0°, 45,0°; *Tripentadecylin*: 54,0°, 53,0°, 51,5°, 40,0°; *Trimyristin*: 57,0°, 54,5°, 46,5°, 33,0°; *Tritridecylin*: 44,0°, 42,5°, 41,0°, 25,0°; *Trilaurin*: 46,4°, —, 35,0°, 15,0°; *Triundecylin*: 30,5°, 29,0°, 26,5°, 1,0°; *Tricaprin*: 31,5°, —, 18,0°, —15,0°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 985—87. Juli. Bristol, Univ.) 294.400

Albert C. Holler, *Eine Beobachtung über die Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der disubstituierten Isomeren des Benzols und ihren chemischen Eigenschaften*. Es werden folgende Schmelzpunktregeln aufgestellt: 1. Bei disubstituierten Benzolderivv. mit einer m-orientierenden u. einer o-p-orientierenden Gruppe steigen die FF. in der Reihe o < m < p. 2. Bei disubstituierten Benzolderivv. mit nur o-p- oder nur m-orientierenden Gruppen steigen die FF. in der Reihe m < o < p. Bei den in 2 Tabellen zusammengestellten Verb. machen die Ausnahmen etwa 1/6 der genannten Verb. aus. (J. org. Chemistry 13. 70—74. Jan. 1948. Minnesota, Univ. School of Chem.) 179.400

H. Mackle und A. R. Ubbelohde, *Eine thermochemische Bestimmung von Bindungsenergien in einigen Kohlenstoffverbindungen*. I. Mitt. *Methylkohlenstoff-Jod und Methylkohlenstoff-Magnesium*. Durch geeignete Reaktionsbedingungen war es möglich, die Reaktionswärmen der nebeneinander in äther. Lsg. verlaufenden Rkk.:  $CH_3MgJ + J_2 \rightarrow CH_3J + MgJ_2$  u.  $2CH_3MgJ + J_2 \rightarrow C_2H_6 + 2MgJ_2$  zu berechnen. Durch Kombination mit bekannten thermochem. Daten ergibt sich die Dissoziationswärme des CH<sub>3</sub>-J im gasförmigen Zustand zu 54,7 ± 1,4 kcal, die von CH<sub>3</sub>-Mg zu 67,0 kcal, der wahrscheinliche Fehler konnte hier nicht abgeschätzt werden. Die als Nebenrk. auftretende Einw. freier Methylradikale auf den Ae. wird untersucht. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1161—70. Aug. Belfast, Univ.) 205.400

G. E. Coates und L. E. Sutton, *Die Bildungswärmen der -N=N- und >C=N-Bindungen*. Zur Ermittlung der Bindungsenergien von -N=N- u. >C=N- werden solche Verb. im Calorimeter verbrannt, die nicht mit Resonanzenergie behaftet sind, nämlich *Azoisopropan* u. *n-Butylisobutylidenamin*. Als Verbrennungswärme Q dieser beiden Verb. ergeben sich 1053,4 bzw. 1295,4 kcal/Mol u. daraus die Bildungswärmen der beiden Bindungen zu 63,1 bzw. 106 kcal, wenn für die Übergänge Graphit → C-Gas u. N<sub>2</sub>(g) → 2N(g) die Werte -126,3 bzw. -170,2 kcal zugrunde gelegt werden. Weitere Q-Werte werden für *Benzylidenanil* (1639,3), *Dibenzylidenäthylendiamin* (2116,5), *Dibenzylidenazin* (1808,1) u. *Diphenylbutadien* (2023,1) gemessen; aus den hier vorliegenden Resonanzenergien wird gefolgert, daß die Bindungsenergie von C=N zwischen 96 u. 106 kcal schwanken kann. Auf die Bedeutung der neuen Werte für Polymerisationsenergien wird hingewiesen u. die Resonanzenergie in Polymeren unter-

sucht. Es wird angenommen, daß die  $\pi$ -Bindungen in  $C=C$ ,  $N=N$  u.  $C=N$  etwa die gleiche Größe haben, während die Energie der  $\sigma$ -Bindungen stark variiert. Die Stärke der dreifachen Bindung im  $N \equiv N$  ist abnorm groß, aber nicht viel größer als im  $C \equiv C$ , wogegen die Einfachbindung in  $N-N$  abnorm schwach ist im Vgl. zur Bindung in  $C-C$ . (J. chem. Soc. [London] 1948. 1187—96. Aug. Oxford, Dyson Perrins and Physical Chem. Labor.) 205.400

J. R. Lacher, J. J. McKinley und J. D. Park, *Mischungswärmen einiger fluoriertester Äther mit Chloroform*. Bestimmt werden die Mischungswärmen von  $Ac.-CHCl_3$ ;  $Ac.-CH_2Cl_2$ ;  $Aceton-CHCl_3$ ;  $Aceton-CH_2Cl_2$ ; ferner die Methyl-, Äthyl- u. Propyl-deriv. von 1.1.2-Trifluor-2-chloräthylalkyläthern mit  $CHCl_3$ . Die beobachteten Wärmetemperaturen werden mit Dipolmomenten u. Wasserstoffbindungen in Zusammenhang gebracht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2598—2600. Juli 1948. Boulder, Colo., Univ.) 205.400

N. Ss. Scheinker, *Anwendung der Meßverfahren der Zähigkeit und Diffusion zur Untersuchung der Assoziation der Palmitinsäure in polaren Lösungsmitteln*. Die Gleichungen für Viscosität u. Diffusion werden mit empir. Korrekturen versehen, um die tatsächlichen Molekülgrößen der gelösten Palmitinsäure (I) u. deren Assoziationsgrad festzustellen. Für die Viscosität geht Vf. von KUHNS Formel, für die Best. der Zähigkeit von ERNSTEINS u. PERRINS Formel aus, die entsprechend korrigiert werden. Die Viscosität wurde in OSTWALDS Viscosimeter, die Diffusionskoeff. im Diffusionsgefäß nach eigener Meth. bestimmt. Die Messungen wurden in W.-A.- u. W.-Aceton-Lsgg. durchgeführt (die Diffusionskoeff. nur in W.-A.-Lsg.). Es konnte gezeigt werden, daß I in diesen Lsgg. prakt. nicht solvatisiert ist. Die genannten polaren Lösungsmittel (A. u. Aceton) bilden dimere Moll. von I, wobei in Acetonlsgg. diese Molekeln mit den Moll. des Lösungsm. weniger reagieren als in W.-A.-Lsgg., jedoch Neigung zur Bldg. höherer Aggregate aufweisen. — Die Mol.-Länge von I wird auf  $\sim 20$  Å als wahrscheinlichste Größe berechnet. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 57—68. Jan./Febr. 1948. Rostow/D, Staatl. Pädagog. Inst., Labor. für physikal. Chem.) 261.400

W. J. Jones, S. T. Bowden, W. W. Yarnold und W. H. Jones, *Die Viscosität der Lösungen primärer Alkohole und Fettsäuren in Benzol und in Kohlenstofftetrachlorid*. Vff. nehmen die Viscositätskonzentrationskurve bei 25° der bin. Systeme Alkohole (n-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexylalkohol)-Benzol (I), Fettsäuren (n-Buttersäure, n-Valeriansäure, n-Caprinsäure, n-Heptylsäure, n-Caprylsäure)-Benzol (II), Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl- u. n-Decylalkohol)-Tetrachlorkohlenstoff (III) u. Fettsäuren (Essigsäure, n-Buttersäure, n-Caprinsäure, n-Heptylsäure u. n-Caprylsäure)-Tetrachlorkohlenstoff (IV) mit dem OSTWALD-Viscosimeter auf. Bei III u. IV treten bei einer bestimmten relativ niedrigen Konz. Minima auf. Die Lage dieser Viscositätsminima verschiebt sich nach geringeren Konz. hin mit wachsendem Mol.-Gew. des Alkohols oder der Fettsäure. Bei Verwendung von Methylalkohol tritt in der Viscositätskurve des III-Syst. mit wachsendem Geh. an Methylalkohol auch ein Fallen der Viscosität ein mit einem Wendepunkt an Stelle der bei den höheren Homologen auftretenden Minima. Beim Syst. I ist nur bei der Probe mit dem niedrigsten Alkoholgeh. zu beobachten, bei den höheren Homologen nicht mehr. Vgl. zwischen den beobachteten Kurven u. den nach verschied. bisher veröffentlichten Gleichungen errechneten Werten ergibt in keinem Falle gute Übereinstimmung selbst nicht in den Fällen, wo auch in der experimentellen Kurve keine Minima mehr zu finden sind. (J. physic. colloid Chem. 52. 753—60. April 1948. Cardiff, Wales, Univ. Coll., Tatam Laborr.) 300.400

M. G. Gonikberg und L. F. Wereschtschagin, *Die Messung der Viscosität des Äthylens bei Drucken bis 1000 at mittels der Methode der oszillierenden Scheibe*. Mit Hilfe der Meth. der schwingenden Scheibe, die eingehend beschrieben wird (vgl. MACWOOD, C. 1939. I. 48; MASON u. MAASS, Canad. J. Res. 18. [1940.] 125; FELSING u. BLANKENSHIP, Proc. Oklahoma Acad. Sci. 24. [1944.] 90) führten Vff. Viscositätsmessungen am Äthylen bei 24° u. Drucken von bis zu 1000 at durch u. fanden für  $\eta \cdot 10^4$  bei 100 at 3,90; 200 at 5,50; 300 at 6,81; 400 at 7,82; 500 at 8,62; 500 at 9,40; 700 at 10,16; 800 at 10,94; 900 at 11,71; 1000 at 12,43. Die aus der Beziehung von COMINGS u. EGLY (C. 1941. I. 1521) erhaltenen Werte bei der red. Temp. ( $\vartheta = 1,05$ ) stimmen gut mit den von GOLUBEV u. PETROW (vgl. Справочная книжка азотчика, 1944) am  $CO_2$  gefundenen überein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 813—16; C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 55. 801—04. 1947. Inst. für organ. Chem., Labor. für überhohe Drucke u. Labor. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 207.400

Jesse P. Greenstein, *Viscosität und Strömungsdoppelbrechung von Nucleinsäuren*. Werden Sole des Na-Salzes der Thymonucleinsäure, die eine anomale Viscosität sowie



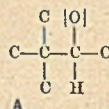
Strömungsdoppelbrechung zeigen, mit UV-Licht oder Röntgenstrahlen bestrahlt, so gehen beide Eigg. mit der Strahlungsintensität annähernd proportional zurück. Während beim Aufhören der UV-Bestrahlung der niedrige Wert für die Viscosität konstant bleibt, nimmt er nach Röntgenbestrahlung noch weiterhin ab. Von diesen beiden Effekten ist nur der erstere von der Temp. unabhängig. Die vorher zu 11 gemessene Sedimentationskonstante beträgt nach der Röntgenbestrahlung etwa 5. NH<sub>3</sub> oder Phosphat wird dabei nicht abgespalten. (Physic. Rev. [2] 73. 1225. 15/5. 1948.)

116.400

Thomas G. Fox jr. und Paul J. Flory, *Viscositäts-Molekulargewichts- und Viscositäts-Temperatur-Beziehungen bei Polystyrol und Polyisobutylen*. Es wurden die Viscositäten von Polystyrol- u. Polyisobutylfraktionen im Molekulargewichtsbereich 4900 bis 381000 bzw. 3500 bis 1830000 bei 217° u. die Viscositäten von Polystyrolfraktionen der Mol.-Gew. von 3700 bis 134000 im Temperaturbereich 53° bis 217° gemessen; desgleichen bei Polyisobutylen der Mol.-Gew. 11200 bis 660000 zwischen -9° u. 217°. Die Viscositäts-Mol.-Gew.-Beziehung läßt sich nur graph. wiedergeben, da  $\log \eta$  nicht linear mit  $M^{1/2}$  geht. Bei beiden Polymeren besteht keine lineare Beziehung zwischen  $\log \eta$  u.  $1/T$ . Der Viscositäts-Temp.-Koeff. ist für Polymere des Mol.-Gew. größer als 25000 vom Mol.-Gew. unabhängig. An Mischungen von Fraktionen stark unterschiedlichen Mol.-Gew. wurde gefunden, daß bei Proben des Zahlenmittelmolekulargewichts größer als 25000 die Viscosität vom Gewichtsdurchschnitt der Mol.-Gew. abhängt u. daß der Viscositäts-Temp.-Koeff. vom Mol.-Gew. u. von der Molekülgrößenverteilung unabhängig ist. — Die Viscosität bis zu 10<sup>9</sup> P wurde in Capillarviscosimetern, von 10<sup>8</sup>–10<sup>11</sup> P in einem „Koaxialen Viscosimeter“, dessen Konstruktion eingehend beschrieben wird, gemessen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2384–95. Juli 1948. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.) 102.400

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

William A. Mosher und Frank C. Whitmore, *Anomale Oxydation einiger sekundärer Alkohole, die ein  $\alpha$ -Neo-C-Atom enthalten*. Vff. haben die Oxydation von Methyl-tert.-amylcarbinol u. analog gebauten Alkoholen mit CrO<sub>3</sub> in 80%ig. Essigsäure untersucht. Bei der Rk. entstehen neben den erwarteten Ketonen 6–10% tert.-Amylalkohol bzw. die analogen tert. Alkohole (I). Die I können nicht aus den Ketonen entstanden sein, wie eine Unters. der Oxydation von Pinakolin ergab. Zur Erklärung nehmen Vff. folgenden Mechanismus an: Das Oxydationsmittel zieht zunächst das (am meisten polare) H-Atom der Hydroxylgruppe als Hydridion (H<sup>-</sup>) ab. Das Zwischenprod. A kann das Elektronensextett am O auf 2 Wegen auffüllen: einmal durch Abspaltung eines Protons von demselben C-Atom (Bldg. von Ketonen), zum anderen durch Abzug eines Elektronenpaares von einer C-C-Bindung. Dieser Vorgang ist bei der Konst.  $R_3C-C-O \rightarrow R_3C^+ + C^+-O$  be-

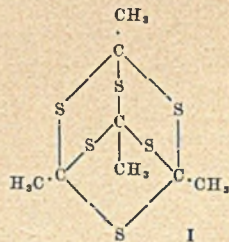


günstigt. Als weitere Folgerkk. kommen nach Ansicht der Vff. dann  $R_3C^+ + OH^- \rightarrow R_3COH$ ;  $R_3C^+ + HOH \rightarrow R_3COH + H^+$  oder bei höherer Temp. Bldg. von Olefinen  $R_2C^+-CH_3 \rightarrow R_2C=CH_2 + H^+$  in Frage. Die andere

Komponente geht nach  $\text{C}-\overset{\ominus}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\oplus}{\text{O}} \rightarrow \text{C}=\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$  in Aldehyde über, die durch das Oxydationsmittel weiter verändert werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2544–45. Juli 1948. Newark, Pennsylvania State Coll. u. Univ.)

218.450

Arne Fredga, *Die Struktur von Tetraäthylhexasulfid*. Tetraäthylhexasulfid, (CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>, das aus Thioessigsäure mit ZnCl<sub>2</sub> oder HBr oder auch spontan beim Stehen entsteht, ist eine bemerkenswert beständige Substanz. Vff. prüft die für die Verb. vorgeschlagenen Konstitutionsformeln. Am besten mit den Eigg. in Übereinstimmung steht die von ihm angenommene Struktur I; danach ähnelt das Mol. in seinem str. Aufbau dem Hexamethylenetetramin (II). — Die Kristallstruktur von I wurde durch G. Hägg u. B. Nigard untersucht, nach ihren Ergebnissen gehören die Kristalle zum monoklinen Syst. (Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>5</sup>-P 2<sub>1</sub>/c). Die Dimensionen der Elementarzelle sind a = 13,06 Å, b = 12,22 Å, c = 8,41 Å,  $\beta = 93,29^\circ$ ; die Zelle enthält 4 Moll., die selbst kein Symmetrieelement besitzen. Dies Ergebnis steht im Gegensatz zu der hohen Symmetrie von II u. analogen Verb., eine Erklärung gibt nach Ansicht des Vf. die freie Drehbarkeit der Methylgruppen in I. (Ark. Kem., Mineral, Geol., Ser. B 25. Nr. 8. 1–5. Juni 1948. Uppsala, Univ.)



218.511

J. F. Mead und E. A. Bartron, *Die Perjodsäureoxydation von einigen Dioxyaminoalkanen*. Zur Identifizierung von isomeren Dioxyaminoalkanen (I) schlagen Vff. die Perjodsäureoxydation der I vor. Nach den folgenden Gleichungen läßt sich durch Best. der Reaktionsprodd. die Struktur der vorliegenden Verb. bestimmen:

A:  $R \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{JO}_4^- \rightarrow \text{RCHO} + \text{HCOOH} + \text{HCHO} + \text{NH}_3 + 2 \text{JO}_3^-$ .

B:  $R \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{JO}_4^- \rightarrow \text{R} \cdot \text{CHO} + \text{HCONH}_2 + \text{HCHO} + 2 \text{JO}_3^-$ .

C:  $R \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 + 2 \text{JO}_4^- \rightarrow \text{R} \cdot \text{CHO} + \text{HCOOH} + \text{HCHO} + \text{NH}_3 + 2 \text{JO}_3^-$ .

D:  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}(\text{R})\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{JO}_4^- \rightarrow \text{R} \cdot \text{CONH}_2 + 2 \text{HCHO} + 2 \text{JO}_3^-$ .

E:  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}(\text{R})\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 + 2 \text{JO}_4^- \rightarrow \text{R} \cdot \text{COOH} + 2 \text{HCHO} + \text{NH}_3 + 2 \text{JO}_3^-$ .

Nur bei A u. C ist auf diese Weise eine Unterscheidung nicht möglich, hier führt die sonst kompliziertere Perjodsäureoxydation der N-Acetylderiv. der I (NIEMANN, BENSON u. MEAD, C. 1945. I. 1114) zum Ziel. — Die Prüfung der Meth. an einfachen Verb. ergab ihre Brauchbarkeit für qualitative u. quantitative Bestimmungen. Werden  $\text{NH}_3$  u.  $\text{HCHO}$  gleichzeitig gebildet, muß zur Vermeidung der Bldg. von Hexamethylentetramin Dimethyldihydroresorcin zugesetzt werden, mit dem  $\text{HCHO}$  vorzugsweise reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1286—87. März 1948. Los Angeles, Occidental Coll.) 218.528

D. E. Pearson, J. F. Baxter und K. N. Carter, *Darstellung von tert.-Butylamin*. Tert.-Butylamin, Kp. 44—46°, wurde in guter Ausbeute gewonnen durch Verseifen von tert.-Butylharnstoff mit konz. wss. NaOH (2,5 Mol) in Äthylenglykollösung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2290—91. Juni 1948. Nashville, Tenn., Univ.) 218.528

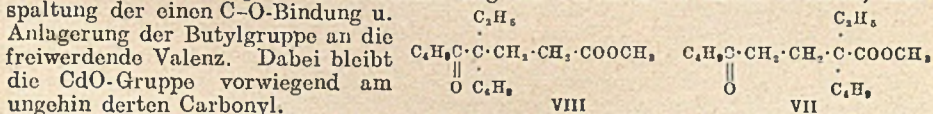
Lewis F. Hatsch und Gordon Sutherland, *Einige Metallderivate des 2.4-Pentandions*. Das Na-, K- u. Mg-Salz der Enolform des 2.4-Pentandions (Acetylaceton) (I),  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COHCH}_3$ , sowie die Be- u. Al-Verb. werden dargestellt, ihre FF. u. DD. bestimmt u. ihre Löslichkeiten in n-Hexan, Cyclohexan u. Bzl., sowie ihre UV-Absorptionsspektren gemessen. Die Darst. der Verb. erfolgt entweder aus dem entsprechenden Metallhydroxyd u. I oder aus I u. dem Metall selbst. Die Na-, K- u. Mg-Verb. sind Salze, die des Be u. des Al innere Komplexe (Chelate).

Versuche: Na-2.4-Pentandionat,  $\text{NaC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ , F. 217—219°,  $D_4^{20} = 1,213$ . — K-2.4-Pentandionat,  $\text{KC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ , F. 261—263°,  $D_4^{20} = 1,216$ . — Mg-2.4-Pentandionat,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , F. 265—267°,  $D_4^{20} = 1,162$ . — Di-(2.4-pentandiono)-Be,  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , F. 108—109°,  $D_4^{20} = 1,108$ . — Tri-(2.4-pentandiono)-Al,  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , F. 193—194°,  $D_4^{20} = 1,204$ . (J. org. Chemistry 13. 249—53. März 1948. Univ. of Texas, Defense Res. Labor.) 373.579

Nathan L. Drake, Charles M. Eaker und Wilbur Shenk, *N.N-Dialkyl- $\beta$ -oxyamide mittels der Reformatsky-Reaktion*. N.N-Dialkyl- $\alpha$ -halogen-carbonsäureamide, bes. Bromamide, die in guter Ausbeute aus den  $\alpha$ -Halogen-carbonsäurechloriden mit Dialkylaminen in Ac. erhalten werden können (vgl. auch MILLER u. JOHNSON, C. 1937. I. 2361), werden durch Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen in Ggw. von Zn/Cu (+ Spur J<sub>2</sub>) nach Art der REFORMATSKY-Rk. in N.N-Dialkyl- $\alpha$ -oxy-carbonsäureamide übergeführt. Die Ausbeuten betragen 13,5—76%. Die Rk. ist auf die meisten Ketone u. arom. u. aliph. Aldehyde, mit Ausnahme von Furfurol, anwendbar. Die Abspaltung von W. aus N.N-Diäthyl-3.3-diphenyl-3-oxypropionamid (I) in warmer 99%ig. Ameisensäure verläuft leicht unter Bldg. des entsprechenden N.N-Diäthylacrylsäureamids. Es wird angenommen, daß auch die anderen Oxyamide unter diesen Bedingungen zu ungesätt. Verb. dehydratisiert werden können. — Die beschriebenen Oxyamide sollen als Insekticide geprüft werden. — N.N-Diäthylbromacetamid,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ONBr}$ , aus Bromacetyl-bromid u. Diäthylamin in Ae. bei —15° bis —10° u. Zers. mit W., aus der äther. Lsg. nach dem Waschen Kp. 89—90°, Ausbeute 74%. Analog 48% N.N-Dipropylbromacetamid,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ONBr}$ , Kp. 98—100°. 45% N.N-Diisopropylbromacetamid,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ONBr}$ , Kp. 70—71°, F. 65,3—66,5°. 71% N.N-Diamylbromacetamid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ONBr}$ , Kp. 123—129°. 77% N.N-Diäthyl- $\alpha$ -brompropionamid,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONBr}$ , Kp. 74°. 56% N.N-Diäthyl- $\alpha$ -bromcapronamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ONBr}$ , Kp. 77—78°. 75% N-Methyl- $\alpha$ -bromacetanilid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONBr}$ , F. 46,8—47,3°. 73% N-Äthyl- $\alpha$ -bromacetanilid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONBr}$ , Kp. 125—127°. 80% N.N-Diäthylchloracetamid,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ONCl}$ , Kp. 117—118°. 80% N-Methyl- $\alpha$ -chloracetanilid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$ , F. 69—70°. — Aus einer Mischung der  $\alpha$ -Bromamide mit Aldehyden oder Ketonen in Bzl. bzw. Toluol, eventuell unter Zusatz von Ae., durch Zusammenbringen mit einer 8%ig. Cu enthaltenden Zn/Cu-Legierung auf dem Wasserbad u. Zers. mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 13,5% N.N-Diäthyl-1-oxy-cyclopentanacetamid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ , Kp. 94—95°,  $D_4^{25} = 1,005$ ,  $n_D^{25} = 1,4743$ , Mol.-Refr. (MR) = 55,7. 55% N.N-Diäthyl-3.4-dimethyl-3-oxyvaleramid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , Kp. 74—75°,  $D_4^{25} = 0,9477$ ,  $n_D^{25} = 1,4548$ , MR = 57,5. 52% N.N-Diäthyl-3-oxy-3-methylcapronamid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , Kp. 94—95°,  $D_4^{25} = 0,9402$ ,  $n_D^{25} = 1,4530$ , MR = 57,7. 60% N.N-Diäthyl-1-oxy-cyclohexanacetamid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , Kp. 94—95°,  $D_4^{25} = 1,005$ ,  $n_D^{25} = 1,4787$ , MR = 60,1.

48% *N,N*-Dipropyl-3-oxo-3-methylvaleramid, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 95—96°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9327, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5424, MR = 62,2. 69% *N,N*-Diäthyl-3-oxo-3,4,4-trimethylvaleramid, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,6</sub> 97°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9442, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4577, MR = 62,4. 58% *N,N*-Diäthyl-3-oxo-3-phenylpropionamid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,1</sub> 137—138°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,060, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5265, MR = 64,1. 30% *N,N*-Diäthyl-1-oxocyclohexan- $\alpha$ -methylacetamid, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,1</sub> 108 bis 109°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9978, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4795, MR = 64,7. 59% *N,N*-Diäthyl-1-oxo-4-methylcyclohexanacetamid, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 104—105°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9872, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4760 bis 1,4770, MR = 64,9; 32% entstehen bei Verwendung des entsprechenden Chloramids. 39% *N,N*-Diäthyl-3-oxo-4-methyl-3-isopropylvaleramid, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,6</sub> 108—109°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9520, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4641, MR = 66,4. 42% *N,N*-Diisopropyl-1-oxocyclohexanacetamid, C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,4</sub> 106°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4774. 55% *N,N*-Diäthyl- $\beta$ -anisylacrylamid (II), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,4</sub> 167—170°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,068, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5902, MR = 73,6. 30% *N,N*-Diisopropyl- $\beta$ -anisylacrylamid (III), C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,4</sub> 163—164°, F. 68,7—69,9°. 43% *N,N*-Diäthyl-2-*n*-butyl-4-äthyl-3-oxycapronamid, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 124—125°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9303, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4635, MR = 80,4. 76% *N*-Methyl-*N*-phenyl-4-äthyl-3-oxycaprylamid, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 135—137°, Kp.<sub>0,6</sub> 144—146°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9959, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5078—1,5079, MR = 82,9; 24% entstehen bei Verwendung des entsprechenden Chloramids. 65% *N,N*-Diamyl-4-äthyl-3-oxycapronamid, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 144—146°, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9105, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4594, MR = 89,8. 38% *N*-Äthyl-*N*-phenyl-3-oxo-5-phenylvaleramid, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 109—109,5°. 53% I, C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 92,6—93,6°. *N,N*-Diäthyl- $\beta$ -*diphenylacrylamid* (?), C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, aus I mit 99%ig. Ameisensäure auf dem Wasserbad, Zers. mit W. u. Extrahieren mit Bzl., aus PAe., F. 83,6—84,3°. —  $\alpha,\beta$ -Dibrom-*N,N*-diäthyl- $\beta$ -anisylacrylamid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, aus II in CCl<sub>4</sub> mit Brom, aus Bzl. + PAe., F. 122—122,8°.  $\alpha,\beta$ -Dibrom-*N,N*-diisopropyl- $\beta$ -anisylacrylamid, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, analog aus III, F. 139—140°. (J. chem. Amer. Soc. 70. 677—80. Febr. 1948. College Park, Md., Univ.) 179.643

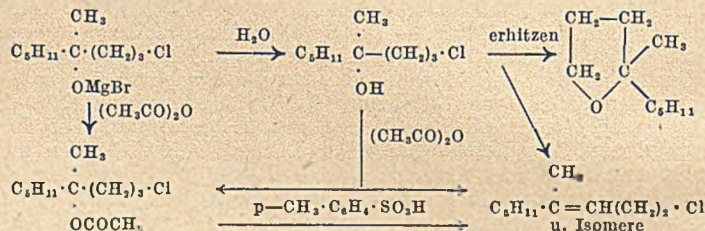
**James Cason, Fettsäuren mit verzweigten Ketten.** VI. Mitt. Beziehung der Schmelzpunkte zur Struktur, neue Methode zur Synthese von Säuren, die ein quartäres Kohlenstoffatom enthalten. (Vgl. auch C. 1945. II. 992.) Nach den bisher vorliegenden Messungen schmelzen Fettsäuren, die eine Methylgruppe am vorletzten C-Atom der Kette tragen (Isosäuren), nur 1° oder weniger tiefer als die *n*-Säuren; alle anderen methylsubstituierten Fettsäuren haben FF., die mindestens 10° unter denen der *n*-Säuren liegen. Auch bei Ersatz der Methylgruppe durch höhere Alkyle dürfte sich an diesen Verhältnissen nichts ändern. V. diskutiert nun die Konst. von Fettsäuren, deren FF. in dem ausgesparten Gebiet (1—10° unter dem F. der entsprechenden *n*-Säure) liegen. Möglich wäre für diese Säuren eine symm. Form mit einem quartären C-Atom. Um bei der Synth. einer solchen Säure die Einführung längerer Ketten an das quartäre Atom zu vermeiden, die erfahrungsgemäß schlechte Ausbeuten ergibt, führt V. nur kleine Reste ein u. verlängert diese nachträglich. — Die Synth. der *n*-Butyläthyl-*n*-heptylessigsäure (X) ging von  $\beta$ -Cyanäthylhexanal (I) aus (BRUSON u. RIENER, C. 1945. II. 1592). Das aus diesem gewonnene Chlorid des  $\alpha$ -Butyl- $\alpha$ -äthylglutarsäuremonoesters (IV) lagert sich auch unterhalb von 40° zum Teil in das isomere Esterchlorid der Säure VI um, beide Isomere geben das gleiche Tribromanilid. Bei der Rk. der Chloride mit Dibutyl-Cd entsteht daher ein Gemisch der Ketoester VII u. VIII, die bei der Red. nach WOLFF-KISNER X u. 4-Butyl-4-äthylnonansäure (XI) geben. Eine Trennung der Isomeren gelingt durch teilweise Veresterung, da X wegen der ster. Abschirmung der Carboxylgruppe nur schwer reagiert. — Bei der Rk. des  $\alpha$ -Butyl- $\alpha$ -äthylglutarsäureanhydrids (III) mit Dibutyl-Cd entsteht ebenfalls ein Gemisch der den Estern VII u. VIII entsprechenden Ketosäuren, vorzugsweise wird dabei Butyl am gehinderten Carbonyl angelagert. V. schließt daraus, daß die Organo-Cd-Verbb. anders mit Säureanhydriden reagieren als die entsprechenden Mg-Verbb.: keine Addition an die C = O-Bindung, sondern Annäherung des Cd an das zentrale O-Atom, Aufspaltung der einen C-O-Bindung u.



Versuche (Alle FF. sind korr.):  $\alpha$ -Butyl- $\alpha$ -äthylglutarsäure (II), aus I durch Hydrolyse, zu  $\gamma$ -Äthyl- $\gamma$ -formylcaprylsäure (Kp.<sub>1,25</sub> 140—141°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4550) u. Oxydation dieser Verb. mit alk. KMnO<sub>4</sub>, aus Nitromethan, F. 78—80°; Anhydrid (III), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus II u. Acetanhydrid, Kp.<sub>0,55</sub> 153—153,5°, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4647. —  $\alpha$ -Butyl- $\alpha$ -äthyl- $\gamma$ -carbomethoxybuttersäure (IV), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus II durch 1 std. Erhitzen mit Methanol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder aus III u. Methanol, Kp.<sub>3</sub> 159°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4530. — Dimethylester von II (V), C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus II mit Methanol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100 std. Erhitzen oder mit Diazo-

methan, Kp.<sub>4</sub> 124<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4418. — *γ*-Carbomethoxy-*γ*-äthylcaprylsäure (VI), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, durch partielle Verseifung von V mit methanol. KOH, Kp.<sub>1</sub> 141,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4502. — Das Gemisch der *Estersäurechloride* von IV u. VI wurde durch Rk. von IV oder VI mit SOCl<sub>2</sub> dargestellt, die *Ketoester* VII u. VIII daraus mit Dibutyl-Cd in Benzol. — VII, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Gemisch durch partielle Verseifung mit methanol. KOH u. Ausziehen mit Pentan, Kp.<sub>1</sub> 127<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4460. — VIII, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, aus dem verseiften Anteil durch Veresterung, Kp.<sub>1,5</sub> 135,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4500. — *Tribromanilid* von VI, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>3</sub>, aus dem Gemisch der *Estersäurechloride* mit Tribromanilin in Xylol, Nadeln aus Aceton, F. 127—128<sup>0</sup>. — *n*-Butyläthyl-*n*-heptylessigsäure (X), C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus VII durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat, KOH u. Diäthylenglykol bei anfangs 135<sup>0</sup>, dann 220—230<sup>0</sup>, Kp.<sub>1</sub> 140,5—141<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4472; *p*-Bromanilid, C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>ONBr, aus Nitromethan, F. 88,5—89,0<sup>0</sup>. — *4*-Butyl-4-äthylnonanensäure (XI), C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, analog X aus VIII, Kp.<sub>1</sub> 141,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4533; *p*-Bromanilid, C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>ONBr, Nadeln aus Hexan-Aceton, F. 121,6—122,2<sup>0</sup>. — Das Gemisch von X u. XI, das durch WOLFF-KISHNER-Red. des rohen Ketoestergemisches von VII u. VIII entsteht, kann durch partielle Veresterung getrennt werden: bei 2 std. Erhitzen mit Methanol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich nur der Methylester von XI, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 121—121,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4437. (J. Org. Chemistry 13. 227—38. März 1948. Berkeley, Univ.) 218.648

James Cason, Phyllis B. Brewer und Eldon L. Phippen, *Fettsäuren mit verzweigten Ketten*. VII. Mitt. Vereinfachte Methoden zur Darstellung von verzweigt-kettigen Alkoholen und Halogeniden. (VI. vgl. vorst. Ref.) Zur Synth. von Alkoholen mit verzweigten Ketten können die *γ*-Alkyl-*γ*-valerolactone (I) als Ausgangsmaterial benutzt werden. Bisher wurde der Lactonring in I durch Behandlung mit SOCl<sub>2</sub> aufgespalten, das Reaktionsprod. in den ungesätt. Ester übergeführt u. dieser zum Alkohol hydriert. Mühelosler ist der jetzt von den Vff. eingeschlagene Weg. Die I werden dabei in Ggw. von Cu-Chromit-Katalysatoren bei 250<sup>0</sup> u. 200 at vor allem zu den Monoalkoholen hydriert. Kinet. Unterss. zeigten, daß die Hydrierung in der Hauptsache nicht über die Zwischenstufe des Diols oder Tetrahydrofurans geht, sondern über die den I entsprechenden gesätt. Fettsäuren, die zum Teil zum Alkohol weiter red., zum anderen mit diesem zum Ester zusammentreten. Dieser wird bes. leicht hydriert, bei vorsichtigem Arbeiten läßt er sich aber aus den Reaktionsprodd. isolieren. — Auch die Red. nach BOUVEAULT-BLANO ist bei I durchführbar, sie führt zu den entsprechenden Diolen. Bei der Wasserabspaltung liefern diese neben ungesättigt. Alkoholen 2,2-Dialkyltetrahydrofuranerivv. (II). Die II werden am besten durch Acetylchlorid in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> gespalten. — Zur Darst. von verzweigt-kettigen Halogen-KW-stoffen schlagen Vff. die Verwendung von 5-Chlor-2-pentanon als Ausgangsmaterial vor, die damit ausgeführten Rkk. werden durch folgendes Schema beschrieben:

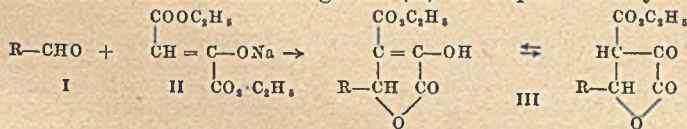


Versuche: Darst. der *γ*-Alkyl-*γ*-valerolactone (vgl. CASON, ADAMS, BENNET u. REGISTER, C. 1945. II. 992). *γ*-Äthyl-*γ*-valerolacton, Kp.<sub>25</sub> 117—117,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4350; *γ*-*n*-Butyl-*γ*-valerolacton (III), Kp.<sub>15</sub> 125—126<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4410; *γ*-*n*-Amyl-*γ*-valerolacton (IV), Kp.<sub>9</sub> 130—132<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4446; *γ*-*n*-Hexyl-*γ*-valerolacton, Kp.<sub>7,5</sub> 136—137<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4470. — *4*-Methyl-1,4-octandiol (V), aus III in Butylalkohol durch Red. mit viel Na, Kp.<sub>4</sub> 125—126<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4540. — *4*-Methyl-1,4-nonandiol (VI), C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus IV analog V, Kp.<sub>5</sub> 131—132<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4553. — *2*-*n*-Butyl-2-methyltetrahydrofuran (VII), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O, durch Erhitzen von V auf 155—165<sup>0</sup> in Ggw. von J, Kp.<sub>24</sub> 68—68,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4260, durchdringender Geruch, daneben entsteht *4*-Methyl-1-octenol, Kp.<sub>4</sub> 109 bis 110<sup>0</sup>, das in A. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> zu *4*-Methyl-1-octanol hydriert wird, Kp.<sub>19</sub> 104 bis 105<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>31</sup> = 1,4309. — *2*-*n*-Amyl-2-methyltetrahydrofuran (VIII), aus VI analog VII, Kp.<sub>16</sub> 75—77<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4314, neben *4*-Methyl-1-nonenol, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, Kp.<sub>18</sub> 113 bis 114<sup>0</sup>. — *4*-Methyl-1-nonanol, durch Hydrierung der vorigen Verb., Kp.<sub>14</sub> 111—112<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4333. — *4*-Methyloctenylacetat, durch Erhitzen von VII mit Acetanhydrid in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> neben dem Diacetat von V, Kp.<sub>12</sub> 103<sup>0</sup>. — *1*-Acetoxy-4-methyloctan (XII), C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrierung der vorigen Verb. in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, Kp.<sub>12,5</sub> 101<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>28</sup> =

1,4215. — *1-Acetoxy-4-methylnonan*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus VIII in Eisessig mit gasförmigem HBr u. Hydrierung des Reaktionsprod. in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, Kp.<sub>19</sub> 102,5—103,5°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4313. — *1-Acetoxy-4-methyl-4-chlorooctan* (IX), C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus VII u. Acetylchlorid in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>16</sub> 96—101°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4443. — XII, durch Pyrolyse von IX bei 190—200° u. nachfolgende Hydrierung, Kp.<sub>19</sub> 110—111,5°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4209. — Durch Verseifung von XII *4-Methyl-1-octanol* (XIII), Kp.<sub>24</sub> 111—111,5°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4318. — *1-Acetoxy-4-chlor-4-methylnonan*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Cl, analog IX aus VIII, Kp.<sub>16</sub> 101—105°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4452. — Die folgenden Alkohole wurden durch Hydrierung der entsprechenden I bei 200° in Ggw. von Cu-Chromit-Katalysatoren u. bei 190—215 at Druck dargestellt. *4-Methyl-1-hexanol*, Kp.<sub>23,5</sub> 83—84°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4223; XIII, Kp.<sub>18</sub> 104—105°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4320; *4-Methyl-1-nonanol*, Kp.<sub>17</sub> 115—116,5°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4350; *4-Methyl-1-decanol*, Kp.<sub>5</sub> 105—107°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4375. — *4-Methyloctansäure-4-methyloctylester*, bei unvollständiger Hydrierung von III, Kp.<sub>4</sub> 151—153,5°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4404. — *2-n-Hexyl-2-methyl-tetrahydrofuran*, als Vorlauf bei der Hydrierung von  $\gamma$ -Hexyl- $\gamma$ -valerolacton, Kp.<sub>6</sub> 67°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4340. — *1-Chlor-4-methylnonen* (X), aus 5-Chlorpentanon-2 u. Amyl-MgBr (GRIGNARD-Verb. XI), Zugabe von Acetanhydrid, Zers. u. nachfolgendes Kochen mit p-Toluolsulfonsäure, Kp.<sub>18</sub> 98—100°, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4524. — Bei der Zers. von XI mit W. u. Pyrolyse des Reaktionsprod. entsteht VIII neben X. — *4-Acetoxy-1-chlor-4-methylnonan*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Cl, durch Zers. von XI u. nachfolgende Behandlung mit Acetanhydrid, Kp.<sub>17</sub> 141,5—141,7°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4442, neben X. Die Verb. geht beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure in X über. — *1-Chlor-4-methylnonan*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Cl, aus X durch Hydrierung in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, Kp.<sub>21</sub> 103—104,5°, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4362. (J. org. Chemistry 13. 239—48. März 1948.) 218.648

Stina Stållberg-Stenhagen, *Die Zerlegung des sauren Methyl- $\beta$ -methylglutarats in seine optischen Antipoden und deren sterische Beziehungen zum Glycerinaldehyd*. VI. gewinnt die opt.-akt. Formen des Monomethylesters der  $\beta$ -Methylglutarsäure. Diese können als Ausgangsmaterial für die Synth. methylsubstituierter, langkettiger opt.-akt. Verb. dienen. —  $\beta$ -Methylglutarsäureanhydrid (I) wurde in 75%ig. Ausbeute nach der Meth. von v. AUWERS u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 24. [1894.] 2887) gewonnen, Kp.<sub>9</sub> 138—140°. — *dl*- $\beta$ -Methylglutarsäuremonomethylester (II), durch Behandlung von I mit NaOCH<sub>3</sub> in Methanol, Ansäuern mit HCl, Kp.<sub>1</sub> 114—116°. — (+)- $\beta$ -Methylglutarsäuremonomethylester (III), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus II über das Cinchonidinsalz, aus W. + Aceton (11:1), Kp.<sub>0,5</sub> 101°, D.<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,113, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4389, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +0,58°, [M]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +0,94°. — (–)- $\beta$ -Methylglutarsäuremonomethylester, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, über das Chininsalz von II, aus W. + Aceton (10:1), D.<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,112, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4387, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = –0,58°, [M]<sub>D</sub><sup>22</sup> = –0,93°. — Die Beziehungen zum Glycerinaldehyd ergeben sich auf folgendem Wege: III wird mit Oxalylchlorid in sein Chlorid übergeführt u. dann durch ARNDT-EISTERSCHE Synth. die (+)- $\beta$ -Methyladipinsäure (IV), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (F. 86°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +8,6°) erhalten. Die Reinigung erfolgte über den Methylester von IV, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (Kp.<sub>2</sub> 105—106°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +3,93°. IV kann zur (+)-Methylbernsteinsäure abgebaut werden (v. BRAUN u. JOSTES, Ber. dtsh. chem. Ges. 59. [1926.] 1091. 1444), welche konfigurativer dem d-(+)-Glycerinaldehyd entspricht (FREDGA, C. 1941. II. 1386; 1942. II. 1555 u. „The Svedberg 1884 — 30/8. 1944“, 261). (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 10. 1—8. März 1948. Uppsala, Univ., Inst. für med. Chem.) 405.698

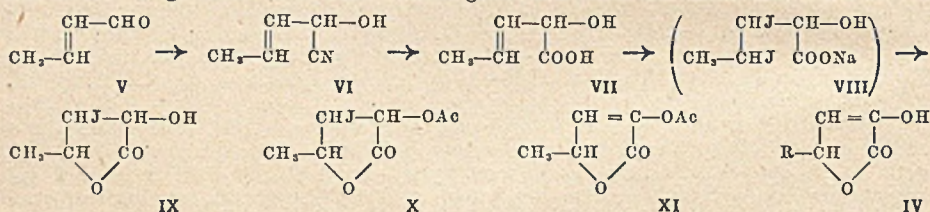
A. Rossi und H. Schinz, *Einige  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -lactone mit Alkylgruppen in  $\gamma$ -Stellung*. (Vgl. SCHINZ u. HINDER, Helv. chim. Acta 30. [1947.] 1349.) A. Darst. u. Eig. der  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbälhoxy- $\gamma$ -monoalkyl- $\gamma$ -lactone (III). Die Synth. erfolgte durch Kondensation des Natriumenolats des Oxallessigesters (II) mit aliph. Aldehyden (I) in absol.

a: R = CH<sub>3</sub>,b: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,c: R = CH(CH<sub>3</sub>),

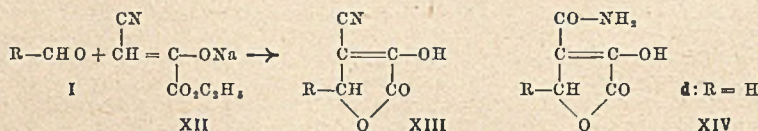
A.; Ausbeuten 65—70%. — Die Ester vom Typ III sind stark enolisiert, reagieren gegen Lackmus sauer, verbrauchen 1 Äquivalent Alkali u. geben mit FeCl<sub>3</sub> intensive Rotfärbung. Der Lactonring wird von 0,1nNaOH bei –20° nicht geöffnet. Sonst sind sie außerordentlich empfindlich, können aber durch Zusatz von Spuren Hydrochinon stabilisiert werden. Mit Diazomethan entstehen die enolisierten Methyläther, mit Acetylchlorid in Pyridin die enolisierten Acetylderivate. Die Mol.-Refr. der Enole u. ihrer Äther weisen beträchtlich höhere Exaltationen auf als die Ester der  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -alkylbernsteinsäuren, die das gleiche konjugierte Doppelbindungssyst. besitzen.

Dieser Effekt wird daher dem Lactonring zugeschrieben. — Das Enolacetat von IIIa hat im UV ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 230 \text{ m}\mu$  mit  $\log \epsilon = 4,2$ . — Die Ester III geben mit Anilin farblose Additionsprodd., die sich gut zu ihrer Identifizierung eignen.

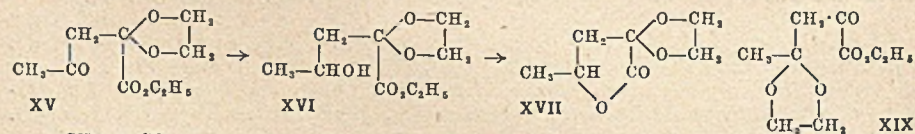
B.  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -monoalkyl- $\gamma$ -lactone (IV) werden aus III durch Kochen mit verd. Mineral-säuren erhalten, am besten mit verd. HCl. Sie sind vollständig enolisiert, verbrauchen also 1 Äquivalent Alkali, geben mit FeCl<sub>3</sub> eine dunkelrote Färbung u. sind noch empfindlicher als III, so daß auch Zusatz von Hydrochinon nicht eine partielle Zers. verhindern kann. Die Enoläther sind fl., viel beständiger als IV u. weisen eine viel geringere Exaltation der Mol.-Refr. auf als III. Das Absorptionsmaximum von IV bei  $\lambda = 220 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,8$ ) ist bei den Enolacetaten etwas nach kleineren Wellenlängen verschoben. — C. Darst. von  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (IVa) aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -jod- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (IX) (vgl. BOUGAULT, Ann. Chimie [8] 14. [1908.] 145). Crotonaldehyd (V) wurde durch Cyanhydrinsynth. über VI in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\gamma$ -pentensäure (VII) übergeführt, diese durch Jodierung über das nicht isolierte VIII in das Jodlacton IX umgewandelt, dessen Acetylderiv. X beim Erwärmen mit Pyridin HJ abspaltet zu dem Enolacetat XI. Durch katalyt. Umesterung mit CH<sub>3</sub>OH oder durch Verseifung erhält man daraus IVa, das jedoch auf diesem Wege nicht in so reiner Form gewonnen wird wie nach dem Verf. B. —



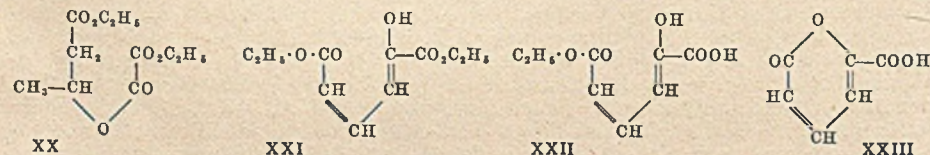
D.  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -lacton (XIII) u.  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (XIIIa) wurden analog III durch Kondensation des Na-Enolats der Cyanbrenztraubensäure (XII) mit Formaldehyd bzw. Acetaldehyd erhalten. In ihrem chem. Verh. entsprechen sie III. Bei der Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geben sie die Säureamide XIV.



— E. Weitere Versuche zur Darstellung von III u. IV. Der Gedanke, vom Äthylencetal des Acetonoxalesters XV durch Red. der freien CO-Gruppe zu XVI u. durch dessen Verseifung über XVII oder XVIII zu IVa zu gelangen, war nicht realisierbar, da bei der Acetalisierung des Acetonoxalesters nicht XV, sondern XIX entsteht (vgl. Rossi u. LAUCHENAUER, C. 1948. I. 445).



Durch Kondensation von  $\beta$ -Oxybuttersäureester mit Äthoxalylchlorid in Ggw. von Pyridin erhält man den Ester der  $\beta$ -Äthoxalylbuttersäure (XX). Dieser sollte bei der Kondensation mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in IIIa übergehen. Tatsächlich wird er aber zunächst zu Oxalester u. Crotonsäureester aufgespalten, die sich dann wieder zum  $\gamma$ -Äthoxalylcrotonsäureester (XXI) kondensieren. Als Nebenprod. wurde noch die Estersäure XXII isoliert. Beide gehen bei der Verseifung in Cumalin-6-carbonsäure (XXIII) über.

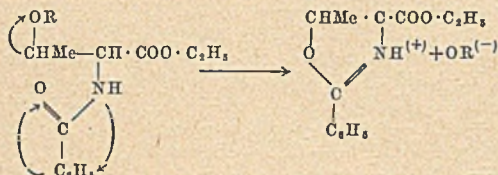


Versuche:  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxy- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (IIIa), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus Ia u. II in absol. A. unter Turbinieren bei 40–45° (5 Stdn.), Öl, Kp.<sub>0.15</sub> 108–115°, Kp.<sub>0.08</sub> 96 bis 98°, F. 25–35°. n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4920, D.<sub>4</sub><sup>19</sup> = 1,2540, [M]<sub>D</sub> = 43,10 (berechnet 41,30), E[M]<sub>D</sub> = +1,80. Anilinaddukt, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N, aus den Komponenten in Ae., aus Bzl. mit PAc. Flocken, F. 98–99°. — Phenylhydrazinaddukt, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl. gelbliches Pulver, F. 117–117,5°. — Acetylderiv., C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Öl, Kp.<sub>0.1</sub> 108°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4661, D.<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,2110, [M]<sub>D</sub> = 52,20, E[M]<sub>D</sub> = +1,53. — Methyläther, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Öl, Kp.<sub>0.07</sub> 91–92°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4813, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1902, [M]<sub>D</sub> = 47,89, E[M]<sub>D</sub> = +1,85. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxy- $\gamma$ -äthyl- $\gamma$ -lacton (IIIb), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, Öl, Kp.<sub>0.16</sub> 105–106°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4873, D.<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,2047, [M]<sub>D</sub> = 47,82, E[M]<sub>D</sub> = +1,90. — Anilinaddukt, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, aus Bzl. + Cyclohexan, F. 83–83,5°. — Acetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 110°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4670, D.<sub>4</sub><sup>18</sup> = 1,1816, [M]<sub>D</sub> = 56,88, E[M]<sub>D</sub> = +1,61. — Methyläther, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0.15</sub> 88°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4770, D.<sub>4</sub><sup>23</sup> = 1,1515, [M]<sub>D</sub> = 52,56, E[M]<sub>D</sub> = +1,90. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxy- $\gamma$ -isopropyl- $\gamma$ -lacton (IIIc), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 105–107°, F. 54°. — Anilinaddukt, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, aus Bzl. + Cyclohexan, F. 98,5°. — Acetylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Öl, Kp.<sub>0.1</sub> 110–111°, n<sub>D</sub><sup>18.5</sup> = 1,4652, D.<sub>4</sub><sup>18.5</sup> = 1,1548, [M]<sub>D</sub> = 61,37, E[M]<sub>D</sub> = 1,46. — Methyläther, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 98°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4758, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1240, [M]<sub>D</sub> = 57,25, E[M]<sub>D</sub> = +1,97. — Enolacetal des  $\alpha$ -Athoxalylpropionsäureesters, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0.2</sub> 95–96°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4498, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1186, [M]<sub>D</sub> = 58,65, E[M]<sub>D</sub> = +1,16. — Enolacetal des  $\alpha$ -Athoxalylbuttersäureesters, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0.04</sub> 98–99°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4500, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0968, [M]<sub>D</sub> = 63,28, E[M]<sub>D</sub> = +1,17. —  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (IVa), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 70–72°, aus Bzl. + Cyclohexan Krystalle, F. 70–73°. — Benzoylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus Bzl. + Cyclohexan Krystalle, F. 74–74,5°. — Acetylderiv., C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0.05</sub> 78–80°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4651, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1996, [M]<sub>D</sub> = 35,99, E[M]<sub>D</sub> = +0,83. — Methyläther, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 71–72°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4673, D.<sub>4</sub><sup>19</sup> = 1,1475, [M]<sub>D</sub> = 30,99, E[M]<sub>D</sub> = +0,46. —  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -äthyl- $\gamma$ -lacton (IVb), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.08</sub> 79–80°, F. 43–45°. — Acetylderiv., C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0.08</sub> 85–86°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4659, D.<sub>4</sub><sup>18</sup> = 1,1658, [M]<sub>D</sub> = 40,42, E[M]<sub>D</sub> = +0,64. — Methyläther, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 76–77°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4690, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1138, [M]<sub>D</sub> = 35,54, E[M]<sub>D</sub> = +0,39. —  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -isopropyl- $\gamma$ -lacton (IVc), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 94–96°, aus Bzl. + Cyclohexan, F. 69,5°. — Acetylderiv., C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0.08</sub> 89–91°, n<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1,4662, D.<sub>4</sub><sup>20.5</sup> = 1,1270, [M]<sub>D</sub> = 45,28, E[M]<sub>D</sub> = +0,88. — Methyläther, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 95°, aus PAc. Krystallc., F. 58°. —  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\gamma$ -pentensäurenitril (VI), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ON, Kp.<sub>13</sub> 105–106°, Ausbeute 74%. —  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\gamma$ -pentensäure (VII), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, aus VI in Ae. mit konz. HCl bei –13°, Öl, Ausbeute 65%. —  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -jod- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (IX), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>J, aus VII in NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. durch Eintragen von 2 Äquivalenten Jod in kleinen Portionen, aus W. Nadeln, F. 115–116°, Ausbeute 55%. —  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (X), C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>J, aus IX mit Acetanhydrid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator (3–6 Tropfen auf 100 ccm) 4 Stdn. bei 100°; aus Essigester + Cyclohexan kleine Prismen, F. 61–62°. Daraus durch 1 std. Erhitzen mit Pyridin auf 100° das Enolacetal von IVa. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -lacton (XIIIa), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, aus XII u. Formalin in W. bei 40°, aus Essigester + Cyclohexan Krystalle, F. 170 Zers. — Anilinaddukt, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Krystalle, F. 146° Zers. — Benzoylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus Bzl. + PAc. violettstichige Blättchen, F. 122–123°. — Methyläther, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, aus Bzl. + PAc., F. 89°. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbamido- $\gamma$ -lacton (XIVd), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. A. Krystalle, F. 220° Zers. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (XIIIa), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, wurde nicht rein erhalten, Kp.<sub>0.1–1</sub> 80–115°, orangefarbiges Öl. — Anilinaddukt, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 145–146°. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbamido- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -lacton (XIVa), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, aus W., F. 195° Zers. —  $\beta$ -Athoxalylxybuttersäures Äthyl (XX), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0.15</sub> 93–94°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4298, D.<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,1166, [M]<sub>D</sub> = 53,70. — Bei der Umsetzung dieser Verb. mit 2 Mol Na-Äthylat in absol. Ae. entstanden XXI u. XXII, von denen die  $\alpha$ -Oxyaminoester XXII, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus Bzl. + Essigester in orangefarbenen Krystallen von F. 149° abgetrennt werden kann. Aus der Mutterlauge von XXII nach Dest. bei 98°/0,1 mm  $\gamma$ -Athoxalylcrotonsäureäthylester ( $\alpha$ -Oxyaminoesteräthylester) (XXI), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus Bzl. + PAc. Krystalle, F. 82–83°. — Cumalin-6-carbonsäure (XXIII), C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, aus Bzl. + Aceton Krystalle, F. 226–227°. (Helv. chim. Acta 31. 473–92. 15/3. 1948. Zürich, TH.)

167808

J. Attenburrow, D. F. Elliott und G. F. Penny, Eine neue d.l.-Threoninsynthese. Hippursäures Natrium kondensiert sich mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von  $\beta$ -Picolin als Katalysator zu 2-Phenyl-4-( $\alpha$ -oxyäthyliden)-oxazol-5-on (I); ca. 83% Ausbeute an unreinem Präp., F. 194–195° Zers., Reinigung ist nicht erforderlich, kann aber durch Adsorption an Tonerde in 95%ig. Aceton u. Elution mit 80%ig. Aceton erreicht werden u. liefert dann gelbe Nadeln, F. 198–199° Zers.; durch 2 std. Kochen mit absol. A. am Rückfluß wird I in Äthyl- $\alpha$ -benzamidoacetoacetat (II) übergeführt. Man hydriert II bei 100° u. 75–100 at mit RANEY-Ni als Katalysator u. erhält ein Gemisch der entsprechenden isomeren Oxyester. Das Reaktionsgemisch wird durch Ae.-Extraktion fraktioniert u. daraus das d.l.-N-Benzoylallothreonin (III) als 2-Phenyläthylaminverb.,

F. 161—162<sup>o</sup>, isoliert. *d,l*-*N*-Benzoylthreonin, F. 145,5—146,5<sup>o</sup>, das nach Hydrolyse mit HBr reines *d,l*-Threonin (IV) liefert, wird aus der in Ae. leicht lösl. Oxyesterfraktion gewonnen. Der in Ac. unlösl. Teil der Oxyester liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verschied. Essigester-PAc-Mischungen einen Äthylester des III, der jedoch nach Hydrolyse im mikrobiolog. Vers. mit Streptococcus faecalis nur weniger als 2% *d,l*-Threonin ergibt. Vf. beschreiben 2 Methoden zur WALDENSCHEN Umkehr am β-C-Atom des Esters von III. Einw. von *p*-Tosylchlorid in trockenem Pyridin u. Behandlung des Tosylesters mit Kaliumacetat u. A. nach KENYON, PHILLIPS u. TURLEY (J. chem. Soc. [London] 127. [1925.] 399) führt zum *d,l*-*trans*-4-Carbäthoxy-2-phenyl-5-methyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin (V), andererseits wird V auch erhalten durch Thionylchlorideinw. in Anlehnung an eine Arbeit von BERGMANN u. MIEKELEY (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 140. [1924.] 128). Hydrolyse des V mit HBr führt in beiden Fällen zu reinem IV, wie die mikrobiolog. Prüfung bestätigt. Für Konfigurationswechsel u. Ringbildg. wird



nebst Mechanismus vorgeschlagen. Hierbei ist im Falle des Thionylchlorids ein Intermediärprod. mit der Gruppe -O-SOCl anzunehmen (DOSTROVSKY, HUGHES u. INGOLD, J. chem. Soc. [London] [1946.] 188.) (J. chem. Soc. [London] 1948. 310—18. März. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd.) 343.853

C. E. Rehberg, Marion B. Dixon und C. H. Fisher, *Gemischte Ester der Milchsäure und Kohlensäure. Reaktion von Chlorameisensäureestern mit Milchsäureestern*. Vff. haben eine Reihe von Carbonaten des Typus ROCOOCH(CH<sub>3</sub>)COOR' (I) durch Behandlung von Milchsäureestern mit Chlorameisensäureestern unterhalb von 15<sup>o</sup> dargestellt. Die I sind farblose, bewegliche, schwer flüchtige Fll., sie besitzen gute chem. u. therm. Beständigkeit. Sind R u. R' ungesätt. Reste (Allyl oder 3-Buten-2-yl), so lassen sich I leicht durch Benzoylperoxyd polymerisieren, die entstehenden Prodd. sind hart, farblos u. unlöslich. Einige I eignen sich gut zur Verwendung als Weichmacher. Viscosität, Kpp. bei verschied. Drucken, relative Beständigkeit gegen sd. W. u. freie Acidität sind tabellar. oder graph. angegeben, die Kpp.<sub>760</sub> extrapoliert. — In gleicher Weise wurden auch einige Carbonate von Glykolsäure- u. α-Oxyisobuttersäureestern sowie Diäthylenglykolester von Milchsäureestern dargestellt. — *Milchsäureester*: *n*-Octylester, Kp.<sub>0,1</sub> 78<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4350, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9362; 3-Buten-2-ylester, Kp.<sub>13</sub> 70<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4326, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0091; Chloräthoxyäthylester, Kp.<sub>0,6</sub> 101<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4565, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,2088; Tetrahydrofurfurylester, Kp.<sub>1,1</sub> 80<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4570, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1361; β-Butoxyäthylester, Kp.<sub>0,4</sub> 70<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4332; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0177. — *Verbb. I*, ROCOOCH(CH<sub>3</sub>)COOR': R = Äthyl, R' = Octyl, Kp.<sub>10</sub> 168<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4281, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9846; R = Chloräthyl, R' = Methyl, Kp.<sub>10</sub> 136<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4392, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,2568; R = Äthyl, R' = Allyl, Kp.<sub>10</sub> 111<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4280, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0776; R = R' = Allyl, Kp.<sub>10</sub> 125<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4410, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0790; R = Allyl, R' = 3-Buten-2-yl, Kp.<sub>10</sub> 126<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4380, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0608; R = Äthyl, R' = β-Äthoxyäthyl, Kp.<sub>10</sub> 139<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4229, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0791; R = Äthyl, R' = β-Chloräthoxyäthyl, Kp.<sub>10</sub> 176<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4439, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1923; R = Äthyl, R' = β-Butoxyäthyl, Kp.<sub>10</sub> 159<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4268, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0481; R = Äthyl, R' = Cyclohexyl, Kp.<sub>10</sub> 151<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4436, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0743; R = Äthyl, R' = Methylcyclohexyl, Kp.<sub>10</sub> 157<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4422, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0492; R = Äthyl, R' = Tetrahydrofurfuryl, Kp.<sub>10</sub> 162<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4434, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1390; R = Isopropyl, R' = Methyl, Kp.<sub>10</sub> 100<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4118, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0734; R = Isobutyl, R' = Methyl, Kp.<sub>10</sub> 110<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4180, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0549. — *Glykolsäureester*, ROCOOCH<sub>2</sub>COOR': R = *n*-Butyl, R' = sek.-Butyl, Kp.<sub>10</sub> 135<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4221, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0206; R = Amyl, R' = Äthyl, Kp.<sub>10</sub> 139<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4239, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0442. — *α-Oxyisobuttersäureester*, ROCOO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOR': R = *n*-Butyl, R' = Äthyl, Kp.<sub>10</sub> 120<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4202, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0162; R = Amyl, R' = Äthyl, Kp.<sub>10</sub> 131<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4237, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0038. — *Diäthylenglykolester*, O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOOCH(CH<sub>3</sub>)COOR']<sub>2</sub>: R = Äthyl, Kp.<sub>10</sub> 258<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4407, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1882; R = *n*-Butyl, Kp.<sub>10</sub> 278<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4428, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1270. (J. org. Chemistry 13. 254—64. März 1948. Buffalo, N. Y., East Reg. Res. Labor.) 218.1032

R. E. Foster und R. S. Schreiber, *Darstellung von Cyclooctadienen aus Dienen*. Vff. haben Chloropren (I), Butadien (II) u. 2,3-Dichlor-1,3-butadien (III) zu sechsring- u. achtringhaltigen Verbb. dimerisiert. I wurde dazu in Ggw. von Tierkohle u. Pherothiazin als Inhibitor in N<sub>2</sub>-Atmosphäre 120 Stdn. auf 80<sup>o</sup> erhitzt, es entstanden 20%



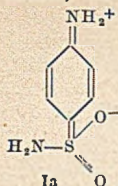
*Dichlorcyclooctadien-1,5*, 1-( $\alpha$ -Chlorvinyl)-3-chlorcyclohexen u. 3-Chlor-1-vinylcyclohexadien neben unreinem *Cyclooctan*. Bei II wurden nach 60 std. Erhitzen auf 100 bis 120° in Ggw. von Tierkohle u. p-tert.-Butylbrenzcatechin in der Hauptsache *Vinylcyclohexen* neben wenig Achtringverb. nachgewiesen, III gab bei Behandlung analog wie I als einziges Dimeres eine *Achtringverb.* C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>, Platten aus wss. A.-Aceton, F. 98–99°, Kp.<sub>36</sub> 140–146°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2303–05. Juli 1948. Wilmington, Del., Du Pont de Nemours u. Co.) 218.1115

Arthur C. Cope und William J. Bailey, *Cyclische Polyolefine*. II, Mitt. *Synthese von Cyclooctatetraen aus Chloropren*. (I. vgl. C. 1949. I. 592.) Vf. haben *Cyclooctatrien* (VI) u. *Cyclooctatetraen* (IX) synthetisiert, ausgehend vom *Chloropren*, über das *Dichlorcyclooctadien-1.5* (I), Enthalogenierung von I, Bromierung, Umsatz mit Dimethylamin u. Spaltung der quartären Basen, die den Dimethylaminoverbb. entsprechen. Bei der Bromierung kann Allylumlagerung eintreten, das gewonnene VI ist daher ein Gemisch des 1.3.5- u. des 1.3.6-Triens, während bei der Synth. von IX allein 1.6-Bis-(dimethylamino)-cyclooctadien-1.4 aus dem Dibromid entstand. — *Dichlor-1.5-cyclooctadien* (I), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Xylol-haltigem Chloropren durch Erhitzen am Rückfluß auf 60–80° in N<sub>2</sub>-Atmosphäre u. bei Ggw. von Phenothiazin während 130 Stdn.; die mitentstandenen Sechsringverb. wurden durch Dest. u. Behandlung mit alkohol. NaOH abgetrennt, Kp.<sub>3,3</sub> 88–89°, Kp.<sub>3,8</sub> 92–94°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5300–1,5310. — *1.5-Cyclooctadien* (II), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, aus I mit Na in fl. NH<sub>3</sub> bei –75° u. Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Kp. 148–149°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4905, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,8818. — *Bromcyclooctadien* (III), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Br, aus II in CCl<sub>4</sub> mit 1 Mol Bromsuccinimid in Ggw. von Benzoylperoxyd, Kp.<sub>1,9</sub> 64°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5410, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,3420. — *Dimethylaminocyclooctadien* (IV), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N, aus III u. Dimethylamin in Bzl. bei Zimmer-temp., Kp.<sub>1,2</sub> 58–60°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4972; *Methyljodid* (V), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NJ, F. 168–169° Zers.; Gemisch von Isomeren. — *Dimethylaminocyclooctan*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N, durch Hydrierung von IV in A. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4717; *Methyljodid*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>NJ, aus A., F. 273–274° Zers. — *Cyclooctatrien* (VI), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, aus V durch Umsatz mit Ag<sub>2</sub>O u. langsame Dest. der entstanden quartären Basen bei 20 mm u. 90° Badtemp., Kp.<sub>90</sub> 76°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5187, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,8971. — *1.6-Bis-(dimethylamino)-2.4-cyclooctadien* (VII), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, aus II durch Bromierung mit 2 Mol N-Bromsuccinimid u. Zugabe von Dimethylamin zur Lsg. des Dibromids, Kp.<sub>1</sub> 90°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4995, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,932; *Dipikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, aus A. F. 194–195°; *Dimethyljodid* (VIII), C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus A.-PAe., F. 172–173° Zers., daneben wenig *Isomeres*, aus A. u. Bzl., F. >285°, dunkelt bei 237–239°. — *1.4-Bis-(dimethylamino)-cyclooctan*, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, aus VII durch Hydrierung in A. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4820, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9155; *Dipikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, aus A., F. 173–174°; *Dimethyljodid*, C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus A.-PAe., F. 255–256° Zers. — *Cyclooctatetraen* (IX), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, aus VIII durch Umsatz mit Ag<sub>2</sub>O u. Dest. der entstanden quartären Base bei 0,15 mm u. 50° Badtemp., F. –8,7 bis –7,9°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5342. — UV-Spektra von VI, VII u. IX sind angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2305–09. Juli 1948. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.) 218.1139

William M. Pearlman, *N- $\beta$ -Bromäthylanilinderhydrobromid*. (Vgl. F. P. 800369, C. 1937. I. 2023, u. v. BRAUN, C. 1937. II. 40.) Die Verb., C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NBr<sub>2</sub>, entsteht in 85%ig. Ausbeute bei der Umstellung von  $\beta$ -Oxyäthylanilin mit 48%ig. wss. HBr bei 0°, Abdest. des HBr u. Krystallisieren des getrockneten Rückstandes aus absol. A.; aus Bzl. Nadeln, F. 137–138°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 871. Febr. 1948. Detroit, Mich., Parke, Davis u. Co., Res. Labor.) 179.1165

A. Weizmann, *Die Feinstruktur von Sulfanilamid*. Bei *Sulfanilamid* (I) kann auf Grund der Eigg. auf das Auftreten einer Resonanzform Ia geschlossen werden, obwohl solche Form wegen der semipolaren S = O-Bindung zweifelhaft ist. Vf. versucht die Existenz von Ia zu beweisen durch Messung des Dipolmoments von 2.3.5.6-Tetramethylsulfanilamid (II). Bei II wird die Coplanarität der SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Benzolkern durch die o-ständigen Methylgruppen verhindert u. so die Resonanz unterdrückt, daher muß das Dipolmoment des unpolaren II niedriger sein als das von I. Die Ergebnisse (I:  $\mu = 6,63$ ; II:  $\mu = 5,3 \pm 0,8$ ) sprechen für die Annahme einer Resonanz bei I. — 2.3.5.6-Tetramethylbenzoesäuremethylester ( $\mu = 2,6 \pm 0,4$ ) u. 2.3.5.6-Tetramethylphenylurethan ( $\mu = 3,2 \pm 0,4$ ) zeigen höhere Dipolmomente als die nicht methylsubstituierten Stammverb., eine Erklärung für dies Verh. fehlt. — *N-Acetylamindurol*, aus Aminodurol u. Acetanhydrid auf dem Wasserbad, aus Eisessig, F. 207°; *N,N-Diacetylamindurol*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus Aminodurol u. Acetanhydrid beim Kochen, F. 137°. — *N-Acetyl-2.3.5.6-tetramethylaminobenzolsulfonamid*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus N-Acetylamindurol u. Chlorsulfonsäure bei 55–60° u. Kochen des Reaktionsprod. mit 15%ig. wss. NH<sub>3</sub>, aus Eisessig, F. 262°. — *N-Carbäthoxyaminodurol* (III), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus Aminodurol, Chlor-

kohlensäureester u. Soda in Bzl. bei 80°, Nadeln aus Bzl., PAe. oder verd. Essigsäure, F. 154—155°. — *N*-Carbälhoxy-2.3.5.6-tetramethylaminobenzolsulfonamid (IV), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus III u. Chlorsulfonsäure bei Zimmertemp. u. Kochen des Reaktionsprod. mit wss. NH<sub>3</sub>, Platten aus 50%ig. Essigsäure, F. 225°, Zers. 230°. — II, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, durch Kochen von IV mit 15%ig. NaOH, Nadeln aus 50%ig. A., F. 177—178°. — 2.3.5.6-Tetramethylbenzoesäure, aus der GIGNARD-Verb. von Bromdurel in Ae.-Bzl. mit CO<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 178°; *Methyl*ester, aus der Säure mit Dimethylsulfat, Platten, F. 60—61°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2342—43. Juli 1948. Rehovoth, Israel, Daniel Sieff Res. Inst.) 218.1229



Alfred Burger und James M. Fredericksen, *Einige N-substituierte Derivate des o-Nitroanilins*. Eine Reihe neuer Alkylaminonitrobenzole wurde durch Umsetzung von 2-Nitrochlorobenzol (I) bzw. 2-Nitro-5-methoxychlorobenzol (II) mit verschied. Aminen in trockenem Pyridin dargestellt.

Versuche: 3-([2'-Morpholinoäthyl]-amino)-4-nitroanisol, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus II u. N-(β-Aminoäthyl)-morpholin, gelbe Krystalle aus A. oder Bzl. + Ligroin, F. 85 bis 86°. — 3-([1'-Methyl-4'-diäthylaminobutyl]-amino)-4-nitroanisol, aus II u. 1-Diäthylamino-4-aminopentane, gelbes Öl, Kp.<sub>4-5</sub> 193°; Dipikrat, C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>O<sub>17</sub>N<sub>9</sub>, F. 112—113°. — 3-Cyclohexylamino-4-nitroanisol, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus II u. Cyclohexylamin, rote Krystalle aus Ligroin, F. 76—77°, Kp.<sub>2-3</sub> 195—205°. — 1.4-Bis-(2'-nitro-5'-methoxyphenyl)-piperazin, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus II u. Piperazin, orangefarbene, in Ae. unlösl. Verb., die bei 1 mm sublimiert wurde, F. 240—242°. — 2-(2'-Morpholinoäthylamino)-nitrobenzol (III), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. N-(β-Aminoäthyl)-morpholin, rote Krystalle aus verd. A., F. 44 bis 45°, Kp.<sub>2</sub> 190—195°; Dipikrat, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>17</sub>N<sub>9</sub>, F. 210—212° Zers. — 2-([1'-1'-Dimethyl-2'-oxyäthyl]-amino)-nitrobenzol, aus I u. 2-Amino-2-methylpropanol, rotes Öl, Kp.<sub>1-2</sub> 150 bis 160°; O-Acetylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus obiger Verb. mit Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 100°, gelbe Krystalle aus A., F. 64—65°. — 2-(2'-Morpholinoäthylamino)-anilin, durch Red. von III mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in heißem A., rotes Öl; Tripikrat, C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>22</sub>N<sub>12</sub>, aus A. Krystalle, F. 201—203° Zers. — 1.4-Bis-(β-[2'-nitrophenylamino]-äthyl)-piperazin (im Original [2-Nitroäthylaminophenyl]), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus Piperazin, o-(β-Chloräthylamino)-nitrobenzol u. NaJ, aus A. orangefarbene Krystalle, F. 140—141°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 416. Jan. 1948. Charlottesville, Va.) 405.1260

Leland J. Kitchen, 2.6-Di-tert.-octyl-4-methylphenol. 2.6-Di-(1.1.3.3-tetramethylbutyl)-4-methylphenol (2.6-Di-tert.-octyl-4-methylphenol) (I) entsteht durch Rk. von *p*-Kresol (1 Mol) u. Diisobutylen (4 Mol) bei Ggw. von BF<sub>3</sub> in Ae. bei 40—50° neben *Tetra*isobutylen u. 2-tert.-Octyl-4-methylphenol, Kp.<sub>10</sub> 143—144°, aus PAe. F. 47,0—47,8°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,5105. I, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 188°, aus A. Nadeln, F. 51,6—52,2°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,5036. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1290. März 1948. Akron, O., Firestone Tire and Rubber Co.) 218.1281

Burris D. Tiffany, *Teilweise Para-Wanderung bei der Allylumlagerung von o-Acetaminophenylallyläther und von o-Aminophenylallyläther*. Die Umlagerung von 2-Acetaminophenylallyläther (I) durch Erhitzen in Dimethylanilin auf 190° führt im Gegensatz zu dem n. Verb. von Allyläthern bei der Umlagerung zu einem Gemisch von 2-Acetamino-6-allylphenol (II) u. 2-Acetamino-4-allylphenol (III) im Verhältnis 6,5:1 neben kleinen Mengen eines als 2-Methyl-5 (oder 7)-allylbenzoxazol (IV) bezeichneten Produktes. Die Umlagerung von 2-Aminophenylallyläther gibt nach Acetylierung der Reaktionsprodd. II u. III im Verhältnis 2:1. Durch Red. mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> erhält man daraus 2-Acetamino-6-propylphenol (V) u. 2-Acetamino-4-propylphenol (VI). Die Konst. von V u. VI wurde durch Synth. aus den entsprechenden Aminopropylphenolen sichergestellt.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): o-Acetaminophenylallyläther (I), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus o-Acetaminophenol, Allylbromid u. Kaliumcarbonat durch 8 std. Erhitzen in Aceton, kreidige Krystalle aus Pentan, F. 50—51,5° (100%). — 2-Acetamino-6-allylphenol (II), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. durch halbst. Erhitzen in Dimethylanilin auf 190°, alkal. Extraktion u. Krystallisation des mit HCl ausgefallten Prod., aus Bzl. Nadeln, F. 113—114° (50%). — 2-Acetamino-4-allylphenol (III), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus der konz. Mutterlauge von II durch Suspendieren der Krystalle in Pentan, nach Behandlung mit Norit Plättchen aus Bzl.-Cyclohexan (2:1), F. 113—114°, Misch.-F. mit II 85—100° (7,6%). — 2-Methyl-5 (oder 7)-allylbenzoxazol (?) (IV), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON, aus den neutralen Anteilen von II, Öl, Kp.<sub>1,7</sub> 94—96°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5444 (10%). Umlagerung von o-Aminophenylallyläther durch Erhitzen in Diphenyläther, 190°, 30 Min., gibt nach Acetylieren mit Acetanhydrid bei 20—25° u. Aufarbeitung wie oben 42% II, F. u. Misch.-F. 113—114°, u. 21% III, F. u. Misch.-F. 113—114°. — o-Aminophenylallyläther, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON, aus I durch

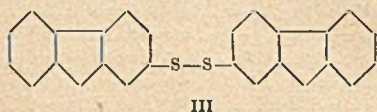
Verseifen mit 6N HCl, 70 Min., 100°, Öl, Kp.<sub>0,6</sub> 84—85°,  $n_D^{25} = 1,5628$  (91%). — 2-Amino-4-allylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON, aus vorst. durch Erhitzen in Diphenyläther unter N<sub>2</sub>, 185 bis 190°, 6 Stdn., Krystalle aus Ac.-Skelly B, F. 121,5—123°; sehr luftempfindlich (5%). — Acetylderiv. von II, F. u. Misch.-F. 112—113°. — 2-Acetamino-6-propylphenol (V), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus II mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in 95%ig. A., Krystalle aus 50%ig. A., F. 112—113° (94%). — 2-Acetamino-4-propylphenol (VI), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus III mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Nadeln aus 60%ig. A., F. 130,5—132° (83%). — 2-Amino-6-propylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON, aus V durch Verseifen mit 6N HCl, 90 Min., 100°, Plättchen aus Ac.-Skelly B, F. 60—61° (77%), sehr luftempfindlich. — 2-Nitro-6-propylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus o-Propylphenol mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) in Eisessig bei —4 bis —6°, nach Wasserdampfdest. oranges Öl, Kp.<sub>1,2</sub> 84—89° (39%). — 2-Amino-6-propylphenolhydrochlorid, aus vorst. mit RANEX-Ni/H<sub>2</sub>, 1 Stde., 20°, in A., F. 208° (83%). — V, aus vorst., F. u. Misch.-F. 111—112° (91%). — VI, aus 2-Amino-4-propylphenol mit Acetanhydrid, Krystalle aus 60%ig. A., F. u. Misch.-F. 130—132° (97%). (J. Amer. chem. Soc. 70. 592—94. Febr. 1948. North Chicago, Ill.) 278.1806

Bengt Weibull, Xanthogenderivate des Cyclohexanols. Ausgehend von dem in 87,5%ig. Ausbeute erhaltenen Na-Cyclohexylxanthogenat (I) stellt Vf. einige neue S-Verbb. des Cyclohexanols (II), bes. Cyclohexylxanthogenamide, dar. — I, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OS<sub>2</sub>Na·2H<sub>2</sub>O, wird durch Kochen der Na-Verb. von II mit CS<sub>2</sub> in absol. Ae. erhalten, hellgelbe Krystalle; Hg-Salz, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Hg, aus I u. HgCl<sub>2</sub> + KBr in W., blaßgelbe Krystalle aus Aceton, die bei 105° dunkel werden u. sich bei 144° zersetzen. — Cu-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>OS<sub>2</sub>Cu, gelbes, amorphes Pulver. — Cyclohexylxanthogenessigsäure (III), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, durch Einw. einer wss. Lsg. von Chloressigsäure + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf I, stäbchenförmige, gelbrote Krystalle, F. 42,5—45°. — III gibt mit Pyridin fast farblose Krystalle, die bei 59—61,5° schmelzen, sich aber an der Luft schnell zersetzen. — Cyclohexylxanthogenacetamid, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, aus I u. Chloracetamid in A., Stäbchen aus A.+W., F. 73,5—74,5°. — Cyclohexylxanthogenamid (IV), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ONS, aus III u. konz. NH<sub>3</sub>, aus A.+W. flockige Krystalle, F. 72,5—73,5°. — Durch Umsetzung der mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisierten Säure III mit wss. Methyl- bzw. Dimethylamin entstehen O-Cyclohexyl-N-methylxanthogenamid (V), C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ONS, rhomb. Prismen, F. 55,5 bis 57°, u. O-Cyclohexyl-N-dimethylxanthogenamid (VI), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ONS, Krystalle, F. 0—2°, Kp.<sub>8</sub> 135—136°,  $n_D^{20} = 1,5283$ ,  $D_4^{20} = 1,0465$ . — Amidocarbothiolglykolsäure (VII), C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS, aus IV u. Monobromessigsäure in Bzl. neben Cyclohexylbromid, oder aus IV auch bei mehrwöchigem Stehen mit Monochloressigsäure+Bzl., aus W. Platten, F. 138—140°. — Amidocarbothiolhydracrylsäure, in kleinen Mengen beim Kochen von IV mit β-Brompropionsäure+Bzl. erhalten, F. 148,5—150,5°. — N-Methylamidocarbothiolglykolsäureanhydrid, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS, aus V u. Monobromessigsäure in Bzl., aus Bzl.+PAc. Krystalle, F. 40—42°. — N-Dimethylamidocarbothiolglykolsäure, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS, aus VI analog voriger Verb., aus Bzl. oder W. Krystalle, F. 91—94°. — Benzylthiocarbaminocyclohexylesterhydrobromid (VIII), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ONBrS, bei mehrstd. Stehen von IV mit Benzylbromid in Bzl., kryst. Nd., F. 91—92° (trübe Schmelze). Trockene Dest. von VIII bei 160° ergibt Cyclohexylbromid, im Rückstand kann Cyanursäure nachgewiesen werden. Extraktion des Rückstandes mit Ae. u. Umkrystallisation aus Bzl. sowie A. geben Benzylthiocarbamat, F. 123—124° u. Dithiolimidodicarbonsäuredibenzylester, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, F. 148,5—150°. — Freier Benzylthiocarbaminocyclohexylester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ONS, durch Ausäthern einer neutralisierten Lsg. von VIII in A.+W. gewonnen, F. 28,5—30,5°. Durch Dampfdest. von VIII in NaOH kann ein Dibenzyldisulfid, F. 68—71°, isoliert werden. — Beim Umsatz von Benzylbromid mit V bzw. VI in Bzl. entstanden neben Cyclohexylbromid N-Methylthiocarbaminsäurebenzylester, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS, flache Prismen aus Bzl.+PAc., F. 45,5—48°, u. Benzyl-dimethylthiocarbamat, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONS, lange schmale Prismen, F. 46,5—49°. — Cyclohexylthiocarbamat, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ONS, in kleiner Menge aus IV, mit Cyclohexylbromid im Rohr 18 Stdn. auf 120° erhitzt, die Mischung dann mit Bzl.+Bromessigsäure gekocht; nach Abfiltrieren des gebildeten VII aus Ae. mit alkohol. HgCl<sub>2</sub> das Chlor-Hg-cyclohexylmercaptid gefällt, neben Cyclohexylbromid, aus Bzl. glänzende Flocken, F. 114—116°. — Verss., diese Verb. aus Äthylxanthogenamid u. Benzylbromid darzustellen, schlugen fehl. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 9. 16. März 1948. Nobel Inst. der Schwed. Kgl. Akad. der Wiss., Abtlg. für Organ. Chem.) 405.1985

N. M. Cullinane und S. J. Chard, Die Einwirkung von Methanol auf Naphthalin in Gegenwart von Katalysatoren des Aluminiumoxyd-Siliciumoxyd-Typs. Bildung von 2-Methylnaphthalin. Methan (I) u. Naphthalin (II) reagierten bei 450° über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(1:2)-Katalysator unter Bldg. von 52% 2-Methylnaphthalin (III) (berechnet

auf verbrauchtes II) u. geringen Mengen *Dimethylnaphthalin*, das nicht näher charakterisiert wurde. Daneben fand eine geringe Methylierung des als Lösungsm. zugesetzten Bzl. statt. An gasförmigen Nebenprod. entstanden Methan (mit etwas Äthan 31,5%), H<sub>2</sub> (9,1%), O<sub>2</sub> (7,6%), CO<sub>2</sub> (3,0%), CO (2,4%) u. Äthylen (2,0%). *1-Methylnaphthalin* wurde nicht gebildet; vielmehr erlitt dieses durch den Katalysator vollkommene Umlagerung u. Spaltung in III (ca. 45%), II (ca. 19%) u. *Dimethylnaphthalin* (ca. 10% des Ausgangsproduktes). Ähnliche Ergebnisse wurden mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (1:4) erzielt. Wesentlich geringere Ausbeuten ergaben sich mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Typ C, Langside Stone u. Bauxit verschied. Herkunft. Durch Ablagerung von C ließ die Aktivität des Katalysators beträchtlich nach, konnte aber durch Überleiten von O<sub>2</sub> oder Luft bei 450° wieder hergestellt werden. Das vollständige Schmelzpunktdiagramm des Systems *Naphthalin-2-Methylnaphthalin* wird mitgeteilt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 804—05. Juni. Cardiff, Univ. Coll.) 198.2638

Francis Earl Ray, Mary Frances Argus und Clifford P. Barth, *2-Thiofluorenenol*. Auf zwei verschied. Wegen stellten Vff. das *2-Thiofluorenenol* (I) sowie einige seiner Derivv. her. Einmal gingen sie von dem nach der Vorschrift von COURROT (Ann. chim. [10] 14. [1930.] 5) hergestellten *Fluoren-2-sulfochlorid* (II), F. 162°, aus. Die Red. von II mit J<sub>2</sub> u. rotem P in 80%ig. Essigsäure ergab als Hauptprod. *2.2'-Difluoryldisulfid* (III), C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>, aus Essigsäure weißes Pulver, F. 180°. (III wurde auch aus I durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure erhalten.) Bei der Red. von III mit Na in fl. NH<sub>3</sub> konnte nur unreines I vom F. 100—110° isoliert werden. — Zn-Staub red. II in Eisessig völlig u. ergibt *Fluoren-2-thioacetat*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>OS, F. 122°. — Der zweite Weg der Darst. von I ging von dem aus *2-Aminofluoren* hergestellten *Fluoren-2-diazoniumchlorid* (IV) (goldgelbe Nadeln, F. 120° Zers.) aus, das mit einer wss. K-Äthylxanthogenat-Lsg. umgesetzt wurde, wobei der N<sub>2</sub> explosionsartig frei wurde; Hydrolyse mit KOH u. Ansäuern ergab das *2-Thiofluorenenol* (I), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S, F. 127—129°; *Hg-Salz*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>Hg, aus Sublimat+I in A., hellgelbe Krystalle, F. 235—237°. — *Fluoren-2-thiolbenzoat*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>OS, durch Zugabe von Benzoylchlorid zu 6nNaOH+I, aus A. gelbe Krystalle, F. 172—173°. — *Fluoren-2-thioacetat* (s. oben) wurde auch aus I u. Eisessig

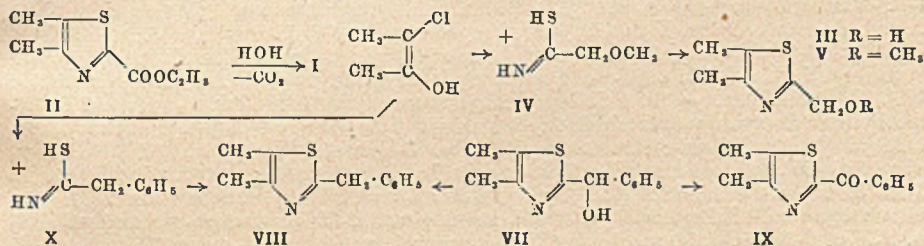


direkt erhalten, F. 120—122°. — *2.2'-Difluoryldisulfoxyd*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Kochen von I mit Pyridin, gelbe Verb., F. 217°. (J. org. Chemistry 12. 794—98. Nov. 1947. Cincinnati, Univ., Labor. of Radiochem.) 405.2765

Frederick Challenger, Samuel A. Miller und Geoffrey M. Gibson, *Thienyl-2- und Thienyl-3-thioessigsäure und ihre Derivate*. Während Benzolsulfochlorid (I) durch Erwärmen mit 40%ig. HBr in Eisessig in Ggw. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Disulfid red. wurde, lieferte Thiophen-2-sulfochlorid (II) unter den gleichen Bedingungen *2-Thiolthiophen*, das sich jedoch nicht reinigen ließ, da es sich bei der Dest. mit Wasserdampf oder im Vakuum zersetzte. Mit HJ in Eisessig bei niedriger Temp. dagegen gelang es, sowohl I glatt zum Diphenyldisulfid (Reaktionstemp. ca. 20°) als auch II in 60—70%ig. Ausbeute zu *Di-(thienyl-2)-disulfid* (III), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (Reaktionstemp. < 0°) zu reduzieren. Das durch Umkrystallisation aus wss. A. gereinigte III (F. 56°) konnte mit Glucose u. Alkali zum Thiol weiter red. werden. Dieses wurde wegen seiner Unbeständigkeit ohne vorherige Isolierung durch zugesetzte Chloressigsäure zu *Thienyl-2-thioessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, kondensiert, die jedoch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Zur Charakterisierung wurde sie über den *Äthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Öl vom Kp. 138°) ins *Thienyl-2-thioacetamid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONS<sub>2</sub> (aus W. Krystalle, F. 95—96°) übergeführt. Durch eine entsprechende Reaktionsfolge war es möglich, aus Thiophen-3-sulfochlorid (IV) *Thienyl-3-thioessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (aus Ac.-Ligroin kurze Nadeln, F. 50,5—51°), *Thienyl-3-thioessigsäureäthylester* (Kp. 140—142°), *Thienyl-3-thioacetamid* (aus heißem W. rechteckige, schillernde Täfelchen, F. 115,5—116°) u. *Thienyl-3-thioacetanilid*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>2</sub> (aus wss. A. F. 118—118,5°) darzustellen. Es erwies sich hierbei als überflüssig, von IV selber auszugehen; es genügte, seine Vorstufe, das *2.5-Dibromthiophen-3-sulfochlorid*, mit HJ zu behandeln u. gleich anschließend mit Na-Amalgam die Br-Atome reduktiv zu entfernen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 769—71. Juni. Leeds, Univ.) 198.2915

Max Erne und H. Erlenmeyer, *Über die Kondensation von 4.5-Dimethylthiazol und 5-Methylthiazol mit Aldehyden*. *4.5-Dimethylthiazol* (I) wurde auf 2 Wegen dargestellt, a) aus *2-Chlorbutanon-(3)* mit Formamid in Ggw. von Phosphor(V)-sulfid; b) aus *2-Brombutanon-(3)* mit Thiooxaminsäureäthylester über den *4.5-Dimethylthiazol-2-*

carbonsäureäthylester (II), anschließender Verseifung u. Decarboxylierung. Bei der Kondensation von I mit Formaldehyd wurde ein Alkohol erhalten, dessen Struktur als 2-Oxymethyl-4.5-dimethylthiazol (III) durch 3 verschied. Synthesen bewiesen wurde. Aus Lithiumphenyl u. I wurde über eine Lithiumverb. von I mit gasförmigem Formaldehyd III erhalten. 2-Chlorbutanon-(3) lieferte mit Methoxythioacetamid (IV) 2-Methoxyethyl-4.5-dimethylthiazol (V), das mit AlCl<sub>3</sub> zu III gespalten wurde. Die benötigte Verb. IV ließ sich aus Methoxyacetonitril u. H<sub>2</sub>S im Autoklaven gewinnen. Schließlich konnte III noch durch Kondensation von 2-Chlorbutanon-(3) mit Benzoylglykolsäurethioamid u. anschließende Verseifung synthetisiert werden. Der Äther V wurde ferner aus dem bei der direkten Kondensation von I mit Formaldehyd erhaltenen Alkohol über dessen Kaliumsalz mit Methyljodid dargestellt. Auch aus der Lithiumverb. von I gewonnen Vff. mit Chlordimethyläther die Verb. V. Die Reaktionsfähigkeit der 2-Stellung in I wurde damit bewiesen. Analog führte die Kondensation von I mit Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid über das 4.5-Dimethylthiazolyl-2-phenylcarbinolacetat (VI) zum Carbinol VII. 4.5-Dimethylthiazolyl-2-lithium lieferte mit Benzaldehyd ebenfalls VII. Ohne Zusatz oder in Ggw. von Zinkchlorid wurden bei dieser Kondensation 2-Benzyl-4.5-dimethylthiazol (VIII) u. 2-Benzoyl-4.5-dimethylthiazol (IX) nebeneinander erhalten. Vff. nehmen an, daß das primär gebildete Carbinol VII zu VIII u. IX disproportioniert. Zum Vgl. wurde IX durch Oxydation von VII mit Natriumdichromat in Eisessig synthetisiert u. VIII durch Kondensation von 2-Chlorbutanon mit Phenylacetthioamid (X). X konnte durch Umsetzen von Benzylecyanid mit fl. H<sub>2</sub>S im Autoklaven bereitet werden. Das früher beschriebene ölige Kondensationsprod. aus 5-Methylthiazol u. Benzaldehyd bei Ggw. von Zinkchlorid (vgl. ERLÉNMEYER u. SOEMMIDT, Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1957) wird nunmehr als 2-Benzyl-5-methylthiazol aufgefaßt. Bei der Nacharbeitung wurde daneben noch ein festes Prod. vom F. 89° erhalten, das noch nicht näher untersucht wurde. Der Strukturbeweis wurde durch Kondensation von α-Brompropionaldehyd mit X erbracht.

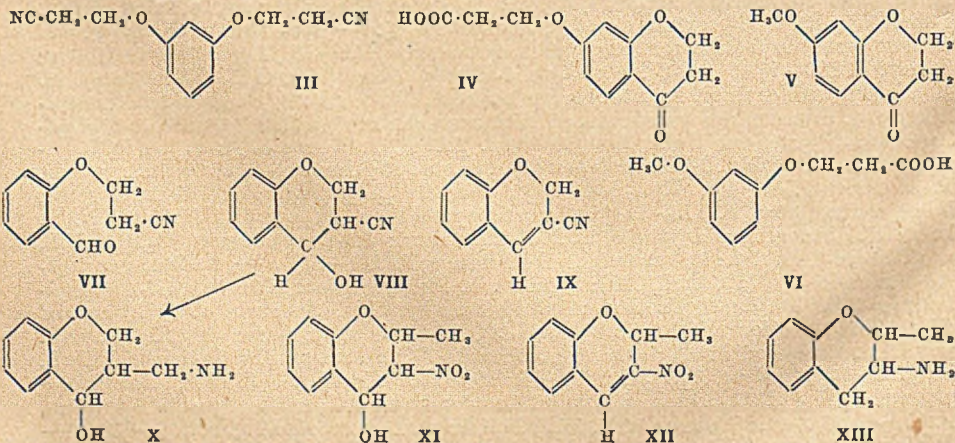


Versuche (Sämtliche FF. auf dem KOFLER-Block bestimmt): 4.5-Dimethylthiazol-2-carbonsäureäthylester (II), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, aus Thiooxaminsäureäthylester u. 2-Brombutanon-(3), hellgelbe, ölige Fl., Kp.<sub>0,01</sub> 72–73°, Ausbeute 80%. — 4.5-Dimethylthiazol-2-carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS, aus II durch Verseifung mit alkohol. KOH, gelber Nd., F. 98° (Decarboxylierung), Ausbeute 67%. — 4.5-Dimethylthiazol (I), aus voriger Verb. durch Erhitzen auf dem Wasserbad, Kp.<sub>14</sub> 52–53°, Ausbeute quantitativ; Pikrat, F. 186–187°. — 2-Oxymethyl-4.5-dimethylthiazol (III), C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ONS: a) aus I u. 40%ig. Formaldehydsg. im Autoklaven bei 160°, Ausbeute 28%; b) aus I u. Phenyllithium u. Umsatz der entstandenen Lithiumverb. mit gasförmigem Formaldehyd. Ausbeute 58%; c) aus V mit AlCl<sub>3</sub> in absol. Toluol, Ausbeute 44%; d) aus Benzoylglykolsäurethioamid u. 2-Chlorbutanon-(3), Ausbeute 63%, aus Ac.-Pac. weiße Kristalle, F. u. Misch-F. 44–45°, Kp.<sub>17</sub> 141–146°; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus Methanol gelbe, faserige Kristalle, F. 113–114°; Hexachloroplatinat, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Pt, aus W. u. konz. HCl orangefarbene Kristalle, F. 200–202° Zers.; 3.5-Dinitrobenzoat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus Ligroin-Toluol (2:1), bräunlichgelbe Prismen, F. 117–118°. — 2-Methoxyethyl-4.5-dimethylthiazol (V), C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ONS: a) aus I u. Phenyllithium über das 4.5-Dimethylthiazolyl-2-lithium durch Umsatz mit Chlordimethyläther, Ausbeute 42%; b) aus IV durch Kondensation mit 2-Chlorbutanon-(3), Ausbeute 60%; c) aus der Kaliumverb. von III u. Methyljodid im Autoklaven, Ausbeute 60%; Fl. mit pyridinähnlichem Geruch, Kp.<sub>13</sub> 92–95°; Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus Methanol Kristalle, F. 100°; Hexachloroplatinat, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Pt, aus A. mit 1 Tropfen konz. HCl, hellorangefarbene Blättchen, F. 179–180° Zers.; Pikroinat, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus A. gelbe Nadeln, F. 138–139°. — Methoxythioacetamid (IV), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONS, aus Methoxyacetonitril u. fl. H<sub>2</sub>S im Autoklaven bei 50–60° u. in Ggw. von etwas Diäthylamin, Ausbeute 88%, aus Ac. Nadeln, F. 63 bis 64°. — 4.5-Dimethylthiazolyl-2-phenylcarbinolacetat (VI), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, aus I u.

Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid, gelbes dickes Öl, Kp.<sub>0,3</sub> 135—137°, Ausbeute ca. 30%. — 4.5-Dimethylthiazolyl-2-phenylcarbinol (VII), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ONS, aus VI durch Verseifung mit alkohol. KOH u. aus der Lithiumverb. von I mit Benzaldehyd, aus A. Krystalle, F. 124—125°, Ausbeute 55%; p-Nitrobenzoat, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus Ligroin Krystalle, F. 103—104°. — 2-Benzyl-4.5-dimethylthiazol (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS, u. 2-Benzoyl-4.5-dimethylthiazol (IX), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS: a) aus I, Benzaldehyd u. Zinkchlorid im Bombenrohr: neben I als ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalz, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Zn, weiße Krystalle, F. 196—198°, VIII als schwach gelbes Öl, Kp.<sub>13</sub> 150—151°; IX als gelbe Blättchen aus A., F. 88—89°; b) VIII aus Phenylthioacetamid (X) u. 2-Chlorbutanon-(3), Ausbeute 50%; Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, gelbe Nadeln aus A., F. 111—112°; Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>S, gelbe Krystalle aus A., F. 178—180°; Hexachloroplatinat, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Pt, Krystalle aus W. u. konz. HCl, F. 190—192° Zers. — IX, aus VII durch Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig; p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, aus Eisessig dunkelorange Nadeln, F. 225 bis 226°. — Phenylthioacetamid (X), aus Benzyleyanid, fl. H<sub>2</sub>S u. etwas Diäthylamin im Autoklaven, Ausbeute 78%. — 2-Benzyl-5-methylthiazol, aus α-Brompropionaldehyd u. X, Kp.<sub>12</sub> 149—150°, Ausbeute 40%; Pikrat, aus A. Krystalle, F. 158°, unkorrigiert. (Helv. chim. Acta 31. 652—65. 15/3. 1948. Basel, Univ., Anst. für anorgan. Chemie.)

331.3137

G. Bryant Bachman und Harold A. Levine, *Die Synthese von Chromanen aus Phenolen und aus aromatischen o-Oxyaldehyden*. Die früher (vgl. C. 1948. II. 599) beschriebene Addition von Naphtholen an Acrylnitril (I) u. Ringschluß der erhaltenen Prodd. zu Benzo(f)chromanonen wird mit geringerem Erfolg auf Phenole angewendet. Während Phenol in guter Ausbeute 3-Phenoxypropionitril (II) liefert, ohne daß II in nennenswerter Menge in ein ringförmiges Keton verwandelt werden kann, reagieren p-Nitrophenol u. Salicylsäuremethylester nicht u. o- u. p-Chlorphenol nur in untergeordnetem Maße mit I. Selbst 7-Brom-2-naphthol liefert nur 10% des erwarteten Naphthoxypropionitrils. Resorcin liefert ein Dinitril III, das beim Cyclisieren in geringen Mengen 7-(2'-Carboxyäthoxy)-chromanon (IV) bildet, u. Resorcinmonomethyläther liefert ein Nitril, das mit 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 7-Methoxychromanon (V) übergeht, aber mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu 3-(3'-Methoxyphenoxy)-propionsäure (VI) verseift wird. Bei allen diesen Rkk. entstehen durch Sulfurierungs- u. Phosphorylierungsrrk. beträchtliche Mengen von in W. lösl. Produkten. — Aus Salicylaldehyd wurden mit I in Ggw. von Triton B (Dimethylbenzylcetylammmoniumhydroxyd) geringe Mengen von 2-(β-Cyanäthoxy)-benzaldehyd (VII), 3-Cyan-4-chromanol (VIII) u. 3-Cyan-1.2-benzopyran (IX) erhalten, ohne daß die Ausbeute an VIII erhöht werden konnte; die katalyt. Red. von VIII liefert 3-Aminomethyl-4-chromanol (X). Ferner konnte durch Kondensation von 2-Chlor-1-nitropropan mit Salicylaldehyd eine Mischung von 2-Methyl-3-nitro-4-chromanol (XI) u. 2-Methyl-3-nitro-1.2-benzopyran (XII) dargestellt werden, von denen XI in das entsprechende Amin u. XII in 2-Methyl-3-aminochroman (XIII) durch katalyt. Red. übergeführt werden kann. Die beschriebenen Aminochromane zeigen nur eine geringe sympathicus-erregende Wirkung. 2-Methyl-3-amino-4-chromanol (XIV) zeigt keine Antimalariawirkg., geringe Antihistaminwirkg. u. keine analget. Wirksamkeit.



Versuche: II, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, aus Phenol in überschüssigem sd. I in Ggw. von Triton B, aus Bzl. + PAe. F. 59—60°; Ausbeute 67,5%. 10% 3-(7'-Brom-2'-naphthoxy)-



*Phetidin* (= *Dolantin*)-ähnlichen Verbb. (z. B. VII) übergeführt werden. *Methylenaminoacetonitril* gibt mit Benzylcyanidnatrium (VIII) die Natriumverb. IX, aus der sich kein Ketonitril gewinnen ließ. VIII gibt mit Äthylenoxyd das gewünschte *2-Oxy-äthylbenzylcyanid* (X) nur in geringer Menge neben viel *2-Imino-3-phenyl-3-(2'-oxy-äthyl)-tetrahydrofuran* (XI), das leicht in das entsprechende Lacton XII überführt werden kann. Nach Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom wurde mit Dimethylamin die entsprechende Base XIII gewonnen. Die Synth. von X gelang in guter Ausbeute durch Kondensation von VIII mit *2,2'-Dichlordiäthylformal* u. Hydrolyse des gebildeten *Bis-(3-cyan-3-phenylpropyl)-formals* (XIV). Nach Austausch von Hydroxyl gegen Chlor zu XV wurden mit Dimethylamin, Piperidin oder Morpholin die entsprechenden substituierbaren Basen XVIa—c u. aus ihnen durch Alkoholyse die bas. Ester XVIIa—c dargestellt. Ähnliche Rkkt. wurden mit dem aus VIII u. *4,4'-Dichlordibutylformal* erhaltenen *Bis-(5-cyan-5-phenylamyl)-formal* (XVIII) angestellt. Die analget. Wrkkg. der Nitrile u. Ester vom Typ XVI, XVII, XXI u. XXII waren gering mit Ausnahme der Morpholinester, die etwa  $\frac{1}{3}$  der Wrkg. von Phetidin haben.

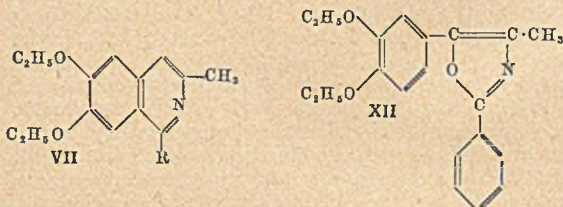
Versuche (Ausbeuten in Klammern): *5,6-Dimethyl-3-spirocyclohexyldihydrophthalid* (III), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus *2-(1'-Oxycyclohexyl)-propionsäuremethyl ester* u. *2,3-Dimethylbutadien* in Xylol durch Erhitzen im Rohr, 18 Stdn., 170°, nach Sublimieren Plättchen aus Leichtbenzin, F. 123°, UV-Absorptionsmaximum in A.  $\lambda = 2150 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{215} = 400$ . — *4-Oxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-äthynylpiperidin*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON, aus *Triacetonamin*, Acetylen u. Natriumamid durch 12 Stdn. Rühren in Ae., Kuben oder rechtwinklige Prismen aus Glykolmonomethyläther, F. 212° (80%). — *4-Oxy-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-äthynylpiperidin* (IV), C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, aus vorst. mit Methyljodid in Dioxan im Rohr, 90 Min., 100°, Krystalle aus Leichtpetroleum, F. 120° (90%). — *4-Acetoxy-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-äthynylpiperidinperchlorat*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>NCl, aus vorst. durch 15 Min. Kochen mit Acetanhydrid/Natriumacetat, nach Überführen in das Perchlorat Prismen aus Glykolmonomethyläther, F. 247° Zers. — *1-Cyan-1-phenyl-2-methyl-2-(3'-diäthylaminopropyl)-äthylen*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, aus *5-Diäthylaminopentan-2-on*, Benzylcyanid u. Natriummethylenat in A., 30 Min., 80°, Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 140°,  $n_D^{19} = 1,5261$  (38%). — *1-Methyl-4-(cyanphenylmethyl)-piperidinchlorhydrat* (VI), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus *1-Methylpiperidin*-(4) u. Benzylcyanid wie vorst. u. Fällen mit HCl, rechtwinklige Prismen aus A., F. 203° (52%). — *2-Imino-3-phenyl-3-(2'-oxyäthyl)-tetrahydrofuran* (XI), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Benzylcyanid u. Natriumamid in fl. Ammoniak durch Eintropfen von Äthylenoxyd u. 40 Stdn. Rühren, Prismen aus Methanol, F. 130° (58%). —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -( $\beta$ -oxyäthyl)-butyrolacton (XII), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. mit HNO<sub>2</sub> bei 0°, Prismen aus Tetrachlorkohlenstoff+Bzl., F. 77° (95%). —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -(2-bromäthyl)-butyrolacton, aus vorst. durch Kochen mit 48%ig. HBr u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Stde., Öl, Kp.<sub>0,02</sub> 140° (94%). —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -(2-dimethylaminoäthyl)-butyrolacton (XIII), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. u. Dimethylamin in Ae., 24 Stdn. bei 20°, 7 Stdn. bei 50°, Öl, Kp.<sub>20</sub> 215°, Kp.<sub>0,1</sub> 140° (95%). — XIII-Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus vorst. mit HCl in Ae., Prismen aus A., F. 193°. — Verb. C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ONCl<sub>2</sub>, aus vorst. mit Methyl-MgJ, 20 Stdn., 35°, u. Behandeln mit HCl, Nadeln aus A., F. 174° (25%). — *2,2'-Dichlordiäthylformal*, aus Äthylenchlorhydrin, Trioxymethylen u. wasserfreiem Calciumchlorid durch Einleiten von HCl-Gas, 2 Tage, 0°, Öl, Kp.<sub>14</sub> 105° (84%). — *Bis-(3-cyan-3-phenylpropyl)-formal* (XIV), C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Benzylcyanid, Natriumamid u. vorst. in Toluol, 1—1½ Stdn., 110°, Öl, Kp.<sub>0,001</sub> 115° (65%). — *2-Oxyäthylbenzylcyanid* (X), aus vorst. mit HCl in A.+W., 30 Min., 85°. — *2-Chloräthylbenzylcyanid* (XV), aus vorst. mit Thionylchlorid in Dimethylanilin, 30 Min., 80°, Öl, Kp.<sub>14</sub> 160—180° (65%). — *2-Piperidinoäthylbenzylcyanid* (XVIa), aus vorst. u. Piperidin in Dioxan, 6 Stdn., 100°, Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 150° (60%). — *Pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, rhomb. Prismen aus Glykolmonomethyläther, F. 161°. — *2-Dimethylaminoäthylbenzylcyanid* (XVIb), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus XV mit Dimethylamin in Dioxan im Rohr, 20 Stdn., 100°, Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 85°,  $n_D^{22} = 1,5116$  (73%). — *2-Morpholinoäthylbenzylcyanid* (XVIc), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus XV u. Morpholin, 7 Stdn., 100°, Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 140°,  $n_D^{23} = 1,5280$  (60%). —  $\gamma$ -Piperidino- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (XVIIa), C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, aus XVIa mit A. u. konz. Schwefelsäure im Rohr, 5 Stdn., 135°, Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 115°,  $n_D^{20} = 1,5162$  (68%). — XVIIa-Chlorhydrat, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NCl, rechtwinklige Prismen aus Dioxan, F. 176°. —  $\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (XVIIb), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus XVIIb wie vorst., Öl, Kp.<sub>1,5</sub> 100°,  $n_D^{29} = 1,5010$ . —  $\gamma$ -Morpholino- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (XVIIc), aus XVIIc wie vorst., Öl, Kp.<sub>1,5</sub> 135°,  $n_D^{31,5} = 1,5207$ ,  $n_D^{17} = 1,5190$ . — XVIIc-Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NCl, rechtwinklige Prismen aus Dioxan oder Chlf., F. 169°. — *4,4'-Dichlordibutylformal*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Erhitzen von Tetrahydrofuran 6 Stdn. im HCl-Gasstrom, Eintragen von Trioxymethylen bei 0° u. 5tägiges Stehen mit wasserfreiem CaCl<sub>2</sub>, Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 100° (47%). — *Bis-(5-phenyl-5-cyanamyl)-formal* (XVIII), C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Benzylcyanid, Natriumamid u. vorst. in Toluol, 1 Stde., 100°, Öl, Kp.<sub>0,002</sub> 125°



$n_D^{18} = 1,5268$  (47%). — 4-Oxybutylbenzylcyanid (XIX),  $C_{12}H_{15}ON$ , aus vorst. mit konz. HCl, Öl, Kp.<sub>0.2</sub> 160° (80%). — XIX- $\alpha$ -Naphthylurethan,  $C_{23}H_{29}O_2N_2$ , aus vorst. mit  $\alpha$ -Naphthylisocyanat bei 80°, 15 Min., Nadeln aus Bzl.,  $CCl_4$  oder Cyclohexan, F. 96°. — 4-Chlorbutylbenzylcyanid (XX),  $C_{12}H_{14}NCl$ , aus XIX mit Thionylchlorid in Dimethylanilin bei 80°, Öl, Kp.<sub>0.1</sub> 125°,  $n_D^{21} = 1,5276$  (78%). — 4-Methylaminobutylbenzylcyanid,  $C_{17}H_{18}N_2$ , aus vorst. mit Methylamin in A.-Ac., 16 Stdn., 100° im Rohr, Öl, Kp.<sub>0.5</sub> 125°,  $n_D^{30} = 1,5117$  (73%). — 4-Dimethylaminobutylbenzylcyanid (XXIb),  $C_{14}H_{20}N_2$ , aus XX u. Dimethylamin in Dioxan wie oben, Öl, Kp.<sub>0.5</sub> 110°,  $n_D^{24} = 1,5053$  (80%). — 4-Morpholinobutylbenzylcyanid (XXIc),  $C_{16}H_{22}O_2N_2$ , aus XX u. Morpholin wie oben, Öl, Kp.<sub>0.5</sub> 190°,  $n_D^{25} = 1,5210$  (78%). — XXIc-Pikrat,  $C_{22}H_{25}O_8N_5$ , prismat. Nadeln aus Glykolmonomethyläther, F. 123°. —  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\alpha$ -phenylcapronsäureäthylester (XXIIb),  $C_{16}H_{25}O_2N$ , aus XXIIb mit A. u. konz. Schwefelsäure wie oben, Öl, Kp.<sub>1.5</sub> 115°,  $n_D^{23} = 1,4945$  (88%). —  $\epsilon$ -Morpholino- $\alpha$ -phenylcapronsäureäthylester (XXIIc),  $C_{16}H_{27}O_3N$ , aus XXIIc wie vorst., Öl, Kp.<sub>0.2</sub> 145°,  $n_D^{27} = 1,5128$  (80%). — XXIc-Chlorhydrat, Prismen aus Äthylacetat, F. 133–135°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 806–09. Juni. London SW7, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) 2783361

V. Bruckner, G. Fodor, J. Kiss und J. Kovács, *Synthese von 6.7-Diäthoxy-3-methylisochinolinen*. Vff. haben in 1-Stellung substituierte 6.7-Diäthoxy-3-methylisochinoline auf 2 Wegen dargestellt: Einmal wird das Pseudonitrosit (II) von 3.4-Diäthoxypropenylbenzol (I) durch acetylierende Zers. in das 2-Nitro-1-arylpropylacetat (III) übergeführt u. dieses elektrol. zum 2-Amino-1-arylpropylacetat (IV) reduziert. Alkali lagert IV in das 2-Acetaminoarylpropanol (V) um, durch verd.  $H_2SO_4$  wird diese Verb. zu dem entsprechenden Aminopropanol (VI) hydrolysiert. Durch Acylierung von VI u. Ringschluß entstehen in 1-Stellung substituierte 3-Methylisochinoline, die in 6.7-Stellung Äthoxygruppen tragen (VII) (vgl. auch BRUCKNER, KOVÁCS u. KOVÁCS, Ber. dtsch. chem. Ges. 77. [1944.] 610). — Der zweite Weg geht vom *o*-Diäthoxybenzol (VIII) aus, das leicht in 3.4-Diäthoxypropiofenon (IX) übergeführt werden kann. Die Isotrisomerie X von IX kann katalyt. zu einem Aminopropanol VIa red. werden, das sich wie seine N-Acetylverb. (Va) von VI bzw. V durch seinen ster. Bau unterscheidet. Die Wanderung der Acylgruppe vom N zum O erfolgt bei V („Pseudonorephedrintyp“) augenblicklich unter dem Einfl. von alkohol. HCl, bleibt jedoch bei Va („Norephedrintyp“) unter gleichen Bedingungen aus. Dagegen hat die Konfiguration keinen Einfl. auf die Richtung des Ringschlusses, aus VI u. VIa entsteht das gleiche VII. — Alle untersuchten VII sind stärkere *Spasmolytica* als Papaverin mit Ausnahme der 1-Methylverb., am günstigsten u. nicht tox. wirken das 1-Phenyl-, 1-Alkoxyphenyl- u. 1-Alkoxybenzylderivat. — Das bei unvollkommener Hydrierung von X entstehende  $\alpha$ -Amino-3.4-diäthoxypropiofenon (XI) gibt nach Benzoylierung bei der Cyclisierung nicht das erwartete Isochinol-4-on, sondern das Oxazol XII. — 3.4-Diäthoxypropenylbenzol (I),  $C_{10}H_{16}O_2$ , durch alkal. Spaltung von Safrol, Erhitzen der Fraktion 120–138° mit absol. A. u. wenig konz.  $H_2SO_4$ , Zufügen von  $C_2H_5J$  u.  $K_2CO_3$  u. 16std. Kochen am Rückfluß, Kp.<sub>3-4</sub> 126–128°, aus verd. A. F. 54°. — Pseudonitrosit von I (II),  $C_{13}H_{18}O_5N_2$ , aus I in Ac. mit  $NaNO_2$  u. 20%ig.  $H_2SO_4$ , F. 124,5–125,5° Zers. — 2-Nitro-1-(3',4'-diäthoxyphenyl)-propylacetat (III),  $C_{15}H_{21}O_6N$ , aus II mit Acetanhydrid u. wenig konz.  $H_2SO_4$ , Prismen aus Methanol, F. 75°. — Pseudo-2-acetamino-1-(3',4'-diäthoxyphenyl)-propanol (V),  $C_{15}H_{23}O_4N$ , aus II durch elektrol. Red. in A., Eisessig u. konz. HCl als Katholyt u. 20%ig.  $H_2SO_4$  als Anolyt an Hg-Elektroden, aus Toluol, Äthylacetat oder Chlf.-Ac. F. 128–131°. — Pseudo-2-amino-1-(3',4'-diäthoxyphenyl)-propylacetat, Hydrochlorid (IV),  $C_{15}H_{24}O_2NCl$ , aus V u. methanol. HCl beim Eindunsten, aus Chlf.-Ac. Nadeln, F. 162°. In alkal. Lsg. geht IV wieder in V über. Pseudo-2-amino-1-(3',4'-diäthoxyphenyl)-propanol (VI), durch Hydrolyse von V mit verd.  $H_2SO_4$ , aus Bzl. oder Äthylacetat F. 116–117°; Hydrochlorid,  $C_{13}H_{22}O_2NCl$ , F. 176–177°. — Zur Darst. der Acylderiv. von VI braucht diese Verb. nicht isoliert zu werden, ihre Lsg. wird vielmehr nach SCHOTTEN-BAUMANN mit NaOH u. einer Lsg. des betreffenden Säurechlorids in Bzl. geschüttelt. Die Prodd. werden aus verd. A. auskrystallisiert. — Benzoylderiv. von VI,  $C_{20}H_{25}O_4N$ , Nadeln, F. 129°. — Veratroylderiv. von VI,  $C_{22}H_{29}O_6N$ , F. 149–151°. — 3',4'-Diäthoxybenzoylderiv. von VI,  $C_{24}H_{33}O_6N$ , F. 158,5°. — 3',4'-Diäthoxyphenylacetylderiv. von VI,  $C_{25}H_{35}O_6N$ , Nadeln, F. 98–99°. — Phenylacetylderiv.,  $C_{22}H_{33}O_5N$  (Summenformel stimmt auf O.N-Di(phenylacetyl)-deriv., richtig  $C_{21}H_{27}O_4N$ ), F. 132°. — 3.4-Diäthoxypropiofenon (IX),  $C_{13}H_{18}O_3$ : a) aus Diäthoxybenzol in Nitrobenzol mit  $AlCl_3$  u. Propionylchlorid bei –5°; b) aus 3.4-Dioxypropiofenon in A. mit  $C_2H_5Br$  u. alkohol. KOH, Kp.<sub>32</sub> 181 bis 184°, gelbe Nadeln aus PAc., F. 38–39°. —  $\alpha$ -Nitroso-3.4-diäthoxypropiofenon (X),  $C_{13}H_{17}O_4N$ , aus IX in Methanol mit Isobutylnitrit u. äther. HCl, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 121°. —  $\alpha$ -Amino-3.4-diäthoxypropiofenon (XI),  $C_{13}H_{19}O_3N$ , durch Hydrierung von X in Ggw. von  $PtO_2$  bei Raumtemp. in alkohol. HCl; Hydrochlorid,

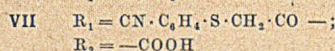
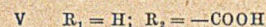
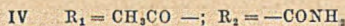
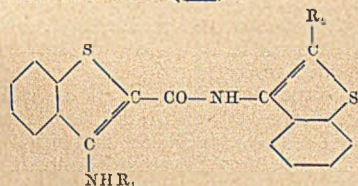
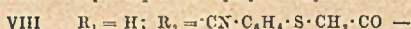
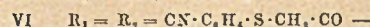
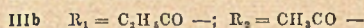
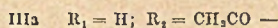
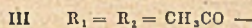
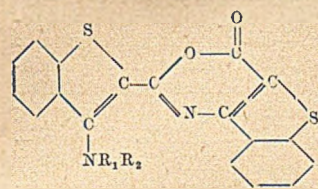
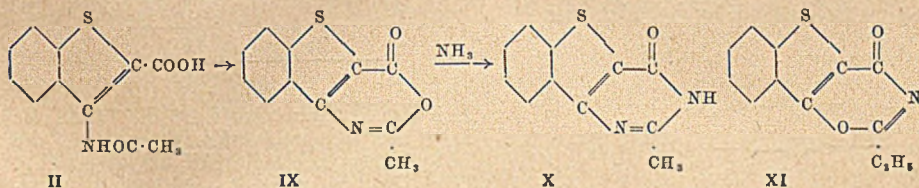
Nadeln, F. 203°. — 2-Amino-1-(3'.4'-diäthoxyphenyl)-propanol (VIa). C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, durch vollkommene Hydrierung von X oder XI, F. 146—147°; Hydrochlorid, Nadeln aus Äthylacetat, F. 199°. — Die N-Acylverb. von VIa wurden in gleicher Weise wie die entsprechenden Derivv. von VI dargestellt u. ebenfalls aus verd. A. umkrystallisiert. — Benzoylderiv. von VIa, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N, Nadeln, F. 168°. — Veratroylderiv. von VIa, C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N, Prismen, F. 110°. — Diäthoxybenzoylderiv. von VIa, C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N, Nadeln, F. 124°. — 3'.4'-Diäthoxyphenylacetylderiv., C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>N, F. 112—113°. — Phenylacetylderiv. von VIa, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N, Nadeln, F. 135°. — Acetylderiv. von VIa, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, aus VIa in Pyridin mit äquimol. Mengen Acetanhydrid, Nadeln aus Bzl., F. 124—125°. — O.N-Diacetylderiv. von VIa, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, analog der vorigen Verb. mit einem Überschuß an Acetanhydrid, aus Toluol F. 134—135°. — Die VII entstehen aus den N-Acylverb. von VI oder VIa durch Erhitzen mit POCl<sub>3</sub> in Chlf. oder Toluol u. werden durch Ausziehen der Reaktionsprodd. mit W. isoliert, die Hydrochloride bilden grüngelbe Krystalle, die durch NaOH gefällten freien Basen werden aus verd. A. umkrystallisiert. — 6.7-Diäthoxy-1.3-dimethylisochinolin, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 96—97°. — 6.7-Diäthoxy-1-phenyl-3-methylisochinolin, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 125—126°; Hydrochlorid, F. 230°. — 6.7-Diäthoxy-1-(3'.4'-dimethoxyphenyl)-3-methylisochinolin, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N, F. 111—112°; Hydrochlorid, F. 236,5—237°. — 3'.4'.6.7-Tetraäthoxy-1-phenyl-3-methylisochinolin, C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N, F. 96 bis 97°; Hydrochlorid, F. 222°. — 6.7-Diäthoxy-1-benzyl-3-methylisochinolin, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, F. 86°; Hydrochlorid, F. 213—215° Zers. — 3'.4'.6.7-Tetraäthoxy-1-benzyl-3-methylisochinolin, C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N, F. 117—118°; Hydrochlorid, F. 201—202°. — Benzoylderiv. von XI, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, aus XI nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus verd. A. F. 124,5°. — 2-Phenyl-5-(3'.4'-diäthoxyphenyl)-4-methylloxazol (XII), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus der vorigen



Gábor Fodor und J. Wein, Eine neue Darstellung von 3.4-Bis-(3'.4'-dioxiphenyl)-n-hexan. Die Meth. ist analog der von BAKER (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1672) beschriebenen, geht jedoch von 3.4-Diäthoxypropiofenon (vgl. vorst. Ref.) aus u. ergibt bessere Ausbeuten. — 3.4-Diäthoxypropiofenon (II), C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Keton in wasserfreiem A. mit Hydrazinhydrat u. Eisessig, goldgelbe Krystalle, F. 134°. — 3.3'.4.4'-Tetraäthoxy-α-azopropylbenzol (III), C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Hydrierung von II in alkohol. Suspension bei Ggw. von Pd-Tierkohle u. Oxydation der Hydrazoverb. mit J<sub>2</sub> bei 0°, F. 100° aus A.; das Absorptionsspektrum von III ist angegeben. — 3.4-Bis-(3'.4'-diäthoxyphenyl)-n-hexan (IV), C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, durch therm. Zers. von III bei 135—170°, aus PAc. oder Eisessig F. 115°. — Aus der Mutterlauge von IV konnte ein Isomeres IVa durch Dest. abgetrennt werden, Kp.<sub>0,02</sub> 145—147°. Vff. halten das Öl für ein Racemat, während IV die Mesoform darstellen soll. — 3.4-Bis-(3'.4'-dioxiphenyl)-n-hexan (I), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: a) aus IV durch Erhitzen mit konz. HBr u. Eisessig, aus verd. A. F. 232—233°, wird beim Stehen an der Luft dunkelviolett; Tetraacetylverb., C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, aus Bzl.-PAc. F. 164°; b) aus IVa in analoger Weise, nach Dest. im Hochvakuum F. 80—90°; Tetraacetylverb., C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>, aus A. F. 63—64°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 890—91. Juni. Szeged, Univ.) 218.3420

Ernest W. McClelland und Douglas W. Stammers, Einige 1.3-Oxazinderivate des Thionaphthens. Vff. haben die Selbstkondensation von 2-Cyanphenylthioessigsäure (I) in Ggw. von Acetanhydrid u. K-Acetat untersucht. Bei der Rk. entsteht als Hauptprod. 3-Acetamido-2-carboxylthionaphthen (II), das mit sd. Acetanhydrid in 6-Keto-2-methylthionaphtheno-(3'.2'.4'.5')-1.3-oxazin (IX) übergeht. Neben II konnten Vff. zwei gelbe Prodd. isolieren, denen sie die Konstitutionsformeln III u. VI zuschreiben. — 3-Acetamido-2-carboxylthionaphthen (II), aus I durch  $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen mit Acetanhydrid u. K-Acetat auf 140—145° u. Behandlung des gefällten Prod. mit Essigsäure bei 100°, F. 230°, in Alkali löslich. In Alkali unlös. Anteile: a) 3-Diacetylamino-2-6'-ketothionaphtheno-(3'.2'.4'.5')-1.3-oxazinyl-2'-thionaphthen (III), C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Acetanhydrid gelbe Prismen, F. 259°. 3-Monoacetylderiv. (IIIa), C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch partielle Hydrolyse von III beim Erhitzen mit 90%ig. Essigsäure, F. 312°. N-Acetyl-N'-propionylderiv. (IIIb), C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus IIIa mit Propionsäureanhydrid, gelbe Platten, F. 230°. — 3-Acetamido-2-(2'-carbamyl-3'-thionaphthyl)-carbamylthionaphthen

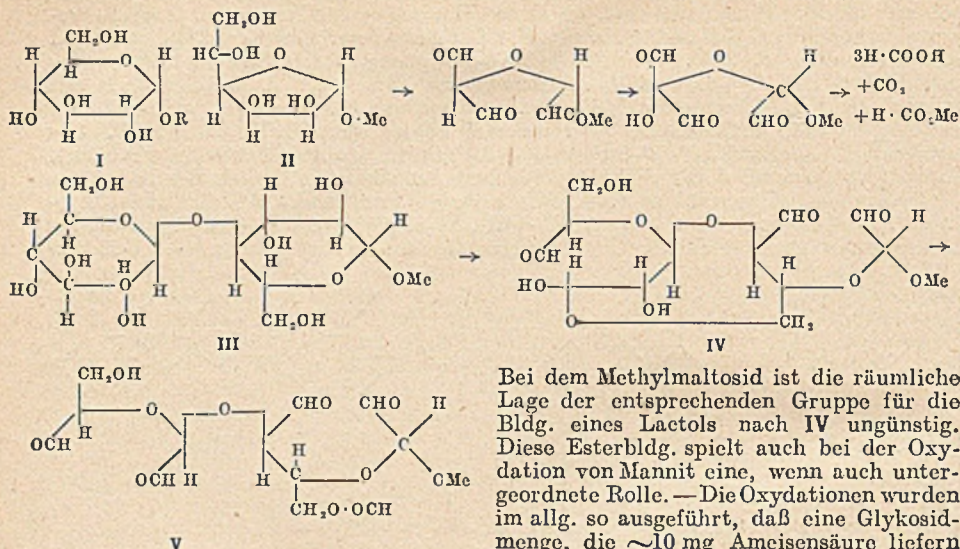
(IV), C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus III in sd.A. mit NH<sub>3</sub>, gelbes Pulver, F. 284—286°. — 3-Amino-2-(2'-carboxy-3'-thionaphthylcarbonyl)-thionaphthen (V), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Hydrolyse von III oder IIIa mit alkohol. NaOH, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 246°; *N*-Propionylderiv., C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 296°; *N*,*N'*-Dipropionylderiv., C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, gelbe Prismen, F. 246°. — b) 3-(Bis-*o*-cyanphenylthioacetyl)-amino-2-6'-ketothionaphtheno-(2'''.3'''.5'.4')-1.3-oxazinyl-2'-thionaphthen (VI), C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, aus I mit Acetanhydrid u. K-Acetat durch 40 Min. Erhitzen auf 100° neben II, gelbes Pulver aus Nitrobenzol, F. 277—279°, bei Hydrolyse mit alkohol. NaOH entsteht V. 3-*o*-Cyanphenylthioacetamido-2-(2'-carboxy-3'-thionaphthylcarbonyl)-thionaphthen (VII), C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, aus VI durch partielle Hydrolyse mit alkohol. Alkali in der Kälte, aus Nitrobenzol gelbes Pulver, F. 260°. — 3-*o*-Cyanphenylthioacetamido-2-6'-ketothionaphtheno-(2'''.3'''.5'.4')-1.3-oxazinyl-2'-thionaphthen (VIII), C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, aus VII durch kurzes Erhitzen mit Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid, orange Nadeln. — 6-Keto-2-



methylthionaphtheno-(3'.2'.4.5)-1.3-oxazin (IX), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus II u. Acetanhydrid bei 145°, Nadeln, F. 179°. — 4-Keto-2-methyl-3.4-dihydrothionaphtheno-(2'.3'.5.6)-pyrimidin (X), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>S, aus IX mit alkohol. NH<sub>3</sub>, Nadeln, F. 340—345° Zers. — 4-Keto-2-äthylthionaphtheno-(2'.3'.5.6)-1.3-oxazin (XI), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus 2-Oxy-2-propionylcarbonylthionaphthen mit Acetanhydrid, Platten, F. 209°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 78—81. Jan. London, King's Coll.) 218.3618

• F. G. Halsall, E. L. Hirst und J. K. N. Jones, *Oxydation von Kohlenhydraten durch Perjodat*. Um die Grundlagen für eine Endgruppenbest. von Kohlenhydraten mit Hilfe der Perjodatoxydation zu schaffen, studieren Vff. die Einw. von Na- u. K-Perjodat auf eine Reihe von Glykosiden (vgl. JACKSON u. HUDSON, C. 1936. I. 3836; 1938. I. 4325). Kohlenhydrate, die die Gruppe I enthalten, müßten für jede dieser Gruppen 1 Mol Ameisensäure liefern. Häufig findet dabei jedoch eine weitergehende Oxydation statt. Vff. suchten daher nach Reaktionsbedingungen, unter denen diese Überoxydation vermieden wird. Ameisensäure wird von Perjodat langsam oxydiert, aber Jodat hemmt diese Oxydation beträchtlich. Daher liefert die Oxydation von Methylpentopyranosiden u. -hexopyranosiden genau 1 Mol Ameisensäure. Bei den Methylglykosiden der reduzierenden Disaccharide bleibt die Rk. nicht bei der Bldg. von 1 Mol Ameisensäure stehen. Wenn man dagegen die Oxydation mit dem wenig lösl. K-Metaperjodat vornimmt, wobei sich in der Lsg. pH 4 einstellt, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwar stark herabgesetzt (auf 150 Stdn. bei 15°), aber man erhält richtige Ausbeuten an Ameisensäure. Aber die Methylglykoside von Uronsäuren u. Hexofuranoside wurden auch unter diesen Bedingungen weiter oxydiert. In diesen Fällen enthält das 1. Oxydationsprod. die Gruppierung -CO-CH-CO-, die von Perjodat zu -CO-C(OH)-CO- weiter oxydiert wird, was schließlich zum Zerfall des gesamten C-Skeletts führt, wie am Beispieldes  $\alpha$ -Methylmannofuranosids (II) gezeigt wird. — Methylmaltosid wird viel rascher oxydiert als Methylcellobiosid (III). Vff. führen

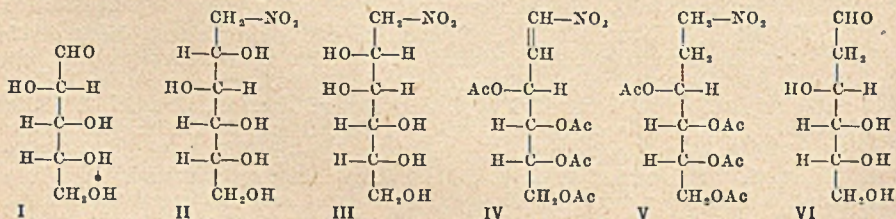
diesen Unterschied auf die Entstehung eines Lactols von Typ IV zurück, das bei weiterer Oxydation nicht freie Ameisensäure, sondern einen Ester derselben, V, liefert.



Bei dem Methylmaltosid ist die räumliche Lage der entsprechenden Gruppe für die Bldg. eines Lactols nach IV ungünstig. Diese Esterbildg. spielt auch bei der Oxydation von Mannit eine, wenn auch untergeordnete Rolle. — Die Oxydationen wurden im allg. so ausgeführt, daß eine Glykosidmenge, die ~10 mg Ameisensäure liefern kann, mit 0,3 Mol NaJO<sub>4</sub> in Ggw. von 5 g (J. chem. Soc. [London] 1947. 1427—32. 167.880)

KCl in 120 cmm W. umgesetzt wurde.  
Nov. Manchester, Univ.)

John C. Sowden und Hermann O. L. Fischer, *C-Nitroalkohole der Kohlenhydrate: acetylierte Nitroolefine*. Vff. übertrugen das Verf. von SCHMIDT u. RUTZ (C. 1928. II. 2232) zur Umwandlung von prim.  $\alpha$ -Acetoxynitroparaffinen in die entsprechenden Nitroolefine auf acetylierte prim. C-Nitroalkohole der Zuckergruppe. Die so erhaltenen Nitroolefine zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus, so daß sie sich auch aus Gemischen mit viel anderem Material leicht isolieren lassen. Die Rk. besitzt außerdem den Vorzug, daß 2 epimere Nitroalkohole, wie sie bei der Synth. aus den Aldosen u. Nitromethan entstehen, das gleiche Nitroolefin ergeben. So entstehen aus D-Arabinose (I) mit Nitromethan die beiden Nitroalkohole II u. III, deren Acetylderiv. das Nitroolefin IV ergeben. Dieses läßt sich partiell hydrieren zu dem acetylierten 1,2-Didesoxynitroalkohol V, der sich nach alkal. Verseifung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die *D-Arabo-2-desoxyhexose (=2-desoxyglucose)* (VI) überführen läßt. Damit ist ein weiteres Verf. geschaffen worden, um in durchsichtiger Reaktionsfolge mit meist recht guten Ausbeuten zu den 2-Desoxyzuckern zu gelangen.



Versuche: 1-Nitro-1-desoxy-D-mannitpentaacetat, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>12</sub>N, aus 1-Nitro-1-desoxy-D-mannit (vgl. C. 1945. II. 986) mit Acetanhydrid u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator 1/2 Stde. bei 100°; aus Ae.+Pae. F. 88—89°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +37,8° (Chlf.; c = 7,3). Die Acetylierung in Ggw. von Pyridin oder Na-Acetat gab nur dunkle Sirupe. — *D-Arabetetraacetoxy-1-nitrohexen-1* (IV), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N, aus vorst. Verb. in Bzl. durch 2,5std. Kochen mit NaHCO<sub>3</sub> oder aus I in absol. Methanol mit Nitromethan u. NaOCH<sub>3</sub> (20 Stdn. schütteln), Fällung der Na-Verbb. des Gemisches von I u. II mit Ae., Entfernung des Na aus wss. Lsg. des Gemisches mit dem Kationenaustauscher Amberlite-IR-100-AG, Acetylierung des sirupösen Gemisches von I, II u. III u. Umsetzung des acetylierten Gemisches mit NaHCO<sub>3</sub> in Bzl., Ausbeute 40%, aus Ae.+Pae. oder absol. A. F. 115—116°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +32,4° (Chlf.; c = 5,2). — *L-Xyloetraacetoxy-1-nitro-*

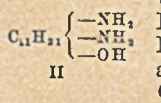
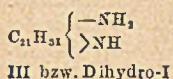
*hexen-1*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N, analog dargestellt wie IV aus 6-Nitro-6-desoxyorbit (vgl. C. 1947. 203) oder aus L-Xylose mit Nitromethan, Ausbeute 20%, aus absol. A. F. 115—116°,  $[\alpha]_D^{23} = -9,3^{\circ}$  (Chlf.; c = 5,4). — *D-Glucopentaacetoxy-1-nitrohepten-1*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>12</sub>N, aus 1-Nitro-1-desoxy-D- $\alpha$ -glucoheptil (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1511) oder aus D-Glucose mit CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Ausbeute 5%, aus absol. A. F. 106—107°,  $[\alpha]_D^{20} = +18^{\circ}$  (Chlf.; c = 4,2). — *D-Xylotetraacetoxy-1-nitrohexen-1*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N, aus D-Xylose u. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Ausbeute 35%, aus absol. A. F. 115—116°,  $[\alpha]_D^{23} = +10,2^{\circ}$  (Chlf.). — *D-Ribotetraacetoxy-1-nitrohexen-1*, analog aus D-Ribose u. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Ausbeute 21%, aus A. F. 86—87°,  $[\alpha]_D^{23} = +17^{\circ}$  (Chlf.; c = 5). — *1-Nitro-1,2-didesoxy-D-arabohexittraacetat* (V), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N, aus IV in absol. A. durch Hydrierung mit Pd-Mohr bis zur Aufnahme von 1 H<sub>2</sub>, aus absol. Ac. F. 91—92°,  $[\alpha]_D^{28} = +29,4^{\circ}$  (Chlf.; c = 2,5); Ausbeute 79%. — *D-Arabo-2-desoxyhexose* (= 2-Desoxyglucose) (VI), aus V mit nNaOH 1 Stde. bei 20°, Eindröhren in ein Gemisch H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 Voll.: 2,1 Voll.), Neutralisieren mit BaCO<sub>3</sub>, Isolierung als *Benzylphenylhydrazon*, aus Essigester F. 158—159°,  $[\alpha]_D^{25} = +7,6^{\circ}$  (Methanol; c = 1,2); Ausbeute 71%. Nach Zersetzung mit Benzaldehyd wurde VI kristallisiert erhalten, F. 128—129°,  $[\alpha]_D^{23} = +53,8^{\circ} \rightarrow +46,6^{\circ}$  (W.; c = 2; Gleichgewicht nach 1 Stde.). Es lag offenbar in der  $\alpha$ -Form vor. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1048—50. Mai 1947. Toronto, Canada, Univ.) 167.915

R. S. Stein und R. E. Rundle, *Über die Art der Wechselwirkung von Stärke und Jod*. Vff. stellen fest, daß die Wechselwrg. zwischen Stärke u. J im Amylose-J-Komplex dipolarer Art ist, u. schlagen ein Modell für eine solche dipolare Wechselwrg. vor. Die Energie der Wechselwrg. wird als eine Funktion eines Parameters errechnet; es wird gezeigt, daß dieser Parameter einen krit. Wert besitzt, bei welchem eine „Kondensation“ von J in den Komplex stattfindet. Es wird gezeigt, daß es physikal. verständlich ist, daß dieser Parameter seinen krit. Wert erreicht. Die zusätzliche Stabilisierung wird rechner. als das Ergebnis der Bldg. einer „Resonanz Poly-J“-Kette mit hoher dipolarer Wechselwrg. erklärt; der Abstand zweier benachbarter J-Atome u. die Bildungswärme werden durch Verss. ermittelt. Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein. Die Theorie wird auf die Beständigkeit des Polyvinylalkohol-J-Komplexes angewandt. Die Farbe dieser Komplexe wird im Lichte der Theorie erörtert. (J. chem. Physics 16. 195—207. März 1948.) 397.976

André Breguet, Robert Viatte und Henry Perra, *Absorption und Fixierung von gelöstem NaOH durch native Cellulose*. Die Quellung der nativen Cellulose in NaOH wachsender Konz. wird nach der Zentrifugiermeth. untersucht. Ausgangsprod. sind gebleichte Baumwollinters mit 98—99%  $\alpha$ -Cellulose. Die Proben werden bei 20° gequollen, zentrifugiert u. auf absorbierte NaOH analysiert. Zur Feststellung des Trockengewichts der modifizierten Cellulose werden die Proben gründlich gewaschen u. getrocknet. Das bei der Quellung aufgenommene W. wird aus der Differenz zwischen zentrifugierter Natroncellulose u. der Summe aus aufgenommenem Alkali u. getrockneter Cellulose berechnet. Die Analysenresultate ergeben charakterist. Absorptionskurven (Abszisse: % NaOH in der Tauchlauge, Ordinate: Quellung in % oder % absorbiertes NaOH). Aus der Form der Kurven u. aus den Resultaten der Verss. über die Umkehrbarkeit der Absorption entnehmen Vff., daß drei Zonen der alkal. Quellung bestehen. In der ersten Zone (0—10%ig. NaOH) reagieren die amorphen Teile der Cellulose allein, die Absorption ist reversibel. In der zweiten Zone (10—20%ig. NaOH) werden die kryst. Teile der Faser progressiv umgeformt. Die Absorption von NaOH ist irreversibel. Die Umbldg. ist bei 17,23% NaOH in der Tauchlauge vollständig. Oberhalb dieser Konz. ist die Absorption beinahe linear u. reversibel, während das Aufnahmevermögen für W. absinkt. Die Resultate stimmen mit denen der Röntgenanalyse überein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1987—89. 14/6. 1948.) 267.982

Alfred Bertho, *Kurchalkaloide*. V. Mitt. *Über die Aminbasen Konkurchin und Holarrhimin*. (IV. vgl. C. 1947. 1579.) Die Monojodmethylate der für Konkurchin (I), C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, charakterist. Arylidenverb. (Schiffschen Basen), C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>:R (R = Aryliden) (vgl. III. Mitt., C. 1945. II. 1605), werden durch Silberoxyd in kryst., ätherl. Pseudoammoniumbasen, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>:R(CH<sub>3</sub>)OH, durch Hydrolyse mit HCl in das Hydrochlorid des I-Jodmethylats, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>J, verwandelt, wovon die tert. Natur des ringständigen N-Atoms zu folgern ist. I-Jodmethylat ist aus I u. CH<sub>3</sub>J direkt nicht erhältlich; an seiner Stelle entstehen in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH, A. oder Aceton neben N,N-Dimethylkonkurchindijodmethylat, das auch aus 1-Monojodmethylat u. CH<sub>3</sub>J erhalten wird, amorphe Stoffe, die in Form ihrer Salicylidenverb. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bzw. C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> kryst. abgeschieden werden können. Sie sind die Äthanol-, die Methanolverb. u. das Hydrat einer Base C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> mit 1 NCH<sub>3</sub>-Gruppe, die durch Hydrolyse der

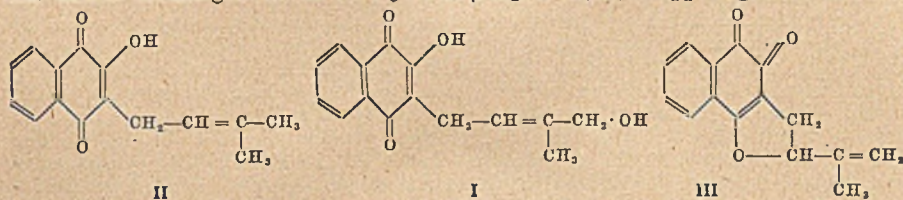
Salicylidenverb. nur amorph gewonnen wird u. die das N-Methylderiv. einer tautomeren Form von I mit sek. Ring-N-Atom sein muß. I kann demnach als prim.-tert. u. als prim.-sek. Base reagieren, in Übereinstimmung mit den wechselnden Ergebnissen der ZEREWITOFF-Best., die für I u. Diacetyl-I-monohydrat zwischen 1 u. 2 akt. H-Atome anzeigt. Die Tautomerie u. die Bldg. von Pseudoammoniumbasen lassen sich durch die Annahme eines 6-gliedrigen Heterocyclus in I u. damit auch im Conessin (Trimethyldihydro-I) erklären; ein 5-gliedriger N-Ring ist zudem wegen der leichten Ringöffnung des Conessins beim HOFMANNschen Abbau (SPÄTH u. HRONATKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 126) wenig wahrscheinlich. Da das UV-Absorptionsspektr. von I in A. keine Konjugation von Doppelbindungen anzeigt, ist unter der Voraussetzung des Vorliegens tautomerer Formen in Lsg. die (schwer hydrierbare) Conessindoppelbindung nicht im Heterocyclus anzunehmen. — Durch Oxydation von I mit SeO<sub>2</sub> wird  $\alpha$ -Oxyconkurchinmonohydrat, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, erhalten, das wahrscheinlich dem  $\alpha$ -Oxyconessin entspricht. — Nach SIDDIQUI (C. 1936. II. 1734) soll das (ungenügend charakterisierte) *Conarrhimin* (III), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>, die Muttersubstanz der Kurchibasen sein. Dies trifft tatsächlich für Dihydro-I zu, das durch Methylierung in Conessin übergeht (vgl. III. Mitt.). *Holarrhimin* (II), C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>, das 1 OH-, 2 NH<sub>2</sub>-Gruppen u. eine Doppelbindung enthält, müßte sich von III bzw. Dihydro-I durch Öffnung des Heterocyclus u. Wasseranlagerung ableiten. Eine solche hydrolyt. Ringöffnung (durch Erhitzen mit HCl oder Phenol im Rohr) von Dihydro-I ist aber nicht gelungen. Beide NH<sub>2</sub>-Gruppen des II kondensieren sich mit Salicylaldehyd zu einer Disalicylalverb. C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>2</sub>(CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>.



Versuche: *Pseudoammoniumbase aus Benzalconkurchinmonoiodmethylat*, C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem Jodmethylat (vgl. III. Mitt.) durch Schütteln mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O in Aceton, Rosetten aus Aceton, F. 161° Zers., leicht lösl. in A., Aceton u. Ae. — *Pseudoammoniumbase aus Salicylalconkurchinmonoiodmethylat*, C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Jodmethylat (vgl. III. Mitt.) durch Schütteln mit Ag<sub>2</sub>O in A. + Chlf. (2:1), dreieckige Platten aus absol. A., F. 122—122,5°, leicht lösl. in Ae., schwerer in A.; die A.-Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> Weinrotfärbung, mit AgNO<sub>3</sub> Fällung des Ag-Salzes. — *Conkurchinmonoiodmethylathydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>ClJ, aus Salicylalconkurchinjodmethylat durch 1std. Erhitzen mit 2nHCl auf dem Wasserbad, Nadeln aus A., F. 266° Zers., bildet mit Salicylaldehyd den Ausgangsstoff zurück. — *Dimethylconkurchindiiodmethylat*, C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Versetzen mit konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. u. 3std. Erhitzen des erhaltenen amorphen Nd. mit CH<sub>3</sub>J in absol. A., Behandlung des Rückstandes mit NH<sub>3</sub> u. Ae. u. Eindunsten der NH<sub>3</sub>-Lsg., Rosetten aus absol. A., F. 277° (Mischprobe, vgl. III. Mitt.); aus dem Rückstand der Ae.-Lsg. wird durch Umsetzung mit Salicylaldehyd in Aceton *N-Methylsalicylalconkurchinmonohydrat* (vgl. unten) erhalten. — *N-Methylsalicylalconkurchinäthanolverb.*, C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. CH<sub>3</sub>J in absol. A. (analog dargestellt wie die Methanolverb., vgl. III. Mitt.) u. Umsetzung mit Salicylaldehyd in Aceton, Platten aus absol. A. + Aceton, F. 124—125° Zers., gibt positive FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. — *N-Methylsalicylalconkurchinmonohydrat*, C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. CH<sub>3</sub>J in Aceton u. Umsetzung mit Salicylaldehyd, oder aus der vorst. Äthanol- oder der Methanolverb. durch Umkrystallisation aus Aceton, gelbe Stäbchen, F. 183° Zers., gibt positive FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Hydrolyse aller 3 Salicylidenverb. durch 1std. Erhitzen mit 2nHCl liefert eine amorphe Base der Zus. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> + 1/2 bis 1 H<sub>2</sub>O eines N-Methylconkurchinhydrats, F. 205—206° Zers. —  $\alpha$ -Oxyconkurchinmonohydrat, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, aus I durch 3std. Rückflußkochen mit SeO<sub>2</sub> in W., Krystallwarzen aus Aceton, F. 169—170°. — *Salicylal- $\alpha$ -oxyconkurchin*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. u. Salicylaldehyd in Aceton, hellgelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 238—240° (Depression mit Salicylal-I). —  $\alpha$ -Aminopyridinjodmethylat, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J, aus  $\alpha$ -Aminopyridin oder Salicylal- $\alpha$ -aminopyridin u. CH<sub>3</sub>J durch 3std. Rückflußkochen, Nadeln aus Aceton, F. 150—151°. — *Holarrhimin(II)-sulfat*, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, aus dem Rohextrakt H 34 der II. Mitt. (C. 1939. II. 3095) durch Umsetzung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln oder 6-eckige Platten aus viel W., F. 332—333° Zers.; daraus durch Lösen in HCl u. Fällung mit NaOH freies II, Nadeln oder Rosetten aus Ae., F. 183°. — *Disalicylalholarrhimin*, C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus II u. Salicylaldehyd in Aceton, gelbe Nadeln aus absol. CH<sub>3</sub>OH, F. 246—247° (Depression mit Salicylal-I). (Chem. Ber. 80. 316—24. Juli 1947. München, Univ., Chem. Labor.) 169.3700

Marshall Gates, *Eine Synthese von Lomatol*. Nachdem *Lapachol* (II) nach verschied. synthet. Methoden (vgl. z. B. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 614; FRESER, J. Amer. chem. Soc. 49. [1927.] 857; HOOKER, C. 1936. II. 2707) zugänglich ist, wird vom Vf. die Überführung des Triacetats seiner Leukoverb. mittels SeO<sub>2</sub> in Ggw. von

Essigsäureanhydrid in der von GUILLEMONAT (C. 1939. II. 614) beschriebenen Weise in *Lomatilol* (I) durchgeführt. Die nach der Luftoxydation des Reaktionsprod. erhaltene Mischung von I u. II wurde chromatograph. an MgSO<sub>4</sub> getrennt. Das so gewonnene I war mit einer authent. Probe ident., was sich auch aus dem Vgl. der aus diesen beiden gewonnenen *Dehydroiso-β-lapachon* (III)-Prüpp. ergab.

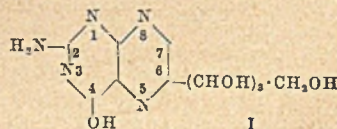


Versuche: Aus Leukolapacholtriacetat vom F. 141—142,5° (MONTÉ, Gazz. chim. ital. 45. [1915.] II. 53) in sd. Essigsäureanhydrid mit frisch sublimiertem SeO<sub>2</sub>, Fällen mit W. u. Extrahieren mit Ae. ein Öl, das beim Verseifen mit sd. wss. methanol. KOH eine dunkelrote Lsg. liefert, aus der mit HCl ein braunes viscoses Öl isoliert werden kann. Die benzol. Lsg. dieses Öls, an MgSO<sub>4</sub> adsorbiert u. mit Bzl. entwickelt, liefert 5 Fraktionen. Aus Fraktion 1 II, aus Bzl. + Hexan gelbe Blättchen, F. 139,2—139,8°, aus Fraktion 3 ein nicht näher untersuchtes Prod. vom α-Lapachontyp, F. 186—188° Zers., u. aus Fraktion 4 I, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 127,3—128,5°, liefert das gleiche Ba-Salz wie eine authent. Probe von I. — III, nach HOOKER (l. c.), aus A. orange Nadeln, F. 110—112° (metastabil, vgl. RENNIE, J. chem. Soc. [London] 67. [1895.] 784), erstarrt bei 113° wieder u. schm. erneut bei 115,2—116,2° (stabile, in Prismen kryst. Form, vgl. HOOKER, l. c.). Das gleiche Verh. zeigt ein aus einer authent. Probe von I erhaltenes III. (J. Amer. chem. Soc. 70. 617—18. Febr. 1948. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr Coll., Marian Edwards Park Labor.) 179.3900

Paul Rothemund und Amel R. Menotti, *Porphyristudien*. V. Mitt. *Die Metallkomplexsalze von α.β.γ.δ-Tetraphenylporphin*. (IV. vgl. C. 1942. II. 1579.) Herst. zahlreicher Metallkomplexsalze des α.β.γ.δ-Tetraphenylporphins mittels der Acetate in Essig- oder Ameisensäure in Pyridin oder in Pyridin u. 40%ig. methanol. KOH. — Allg. Eig.: F. zwischen 400 u. 520° teils unter Sublimation, ausgesprochenes Spektr., Stabilität variierend von Empfindlichkeit gegen Bzl. oder Ae. (z. B. K-Salz) bis zur Unempfindlichkeit gegen heiße konz. HCl (z. B. Co-Salz). Teilweise lichtempfindlich (Alkalisalze). In handelsüblichem Tetralin, Xylol, p-Cymol oder Bromcyclohexan Chemilumineszenz bei höherer Temp. (HELBERGER u. HEYER, C. 1939. I. 2395). In Lsg. fluoreszierend. — Außer den Alkalisalzen wurden alle Salze kryst. gewonnen: Cu-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Cu; Ag-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Ag; Di-Ag-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>; Au-Doppelsalz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Au·AuCl<sub>3</sub>; Mg-Salz („Phyllin“), C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Mg; bas. Mg-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>MgOH; Zn-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Zn; Cd-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Cd·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (mit Pyridin); C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Cd (ohne Pyridin); Hg-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Hg; Tl-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Tl; Sn-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>; Pb-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Pb·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (mit Pyridin); Mn-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>MnCl; Fe-Salz („Hämin“), C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>FeCl; Co-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Co; Ni-Salz, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Ni. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1808—12. Mai 1948. Antioch Coll. u. Ohio State Univ.) 107.3900

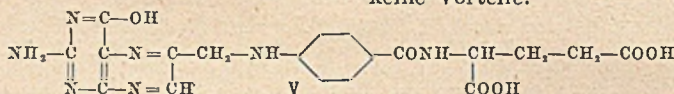
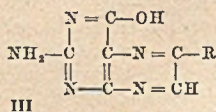
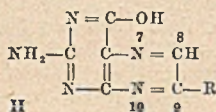
P. Karrer, *Bemerkungen über eine Riboflavinsynthese*. Es wird der Zweifel von TISHLER, PFISTER, BABSON, LADENBURG u. FLEMING (C. 1948. I. 696) an der Reinheit des von KARRER u. MEERWEIN (C. 1935. II. 3525; 1936. I. 4445) aus Azofarbstoffen des [3.4-Dimethylphenyl]-d-ribamins synthetisierten *Riboflavin* zurückgewiesen, zumal da auch diese Meth. industriell angewandt wird. (Helv. chim. Acta 30. 2101. 1/12. 1947. Zürich, Univ.) 101.4000

H. S. Forrest und James Walker, *Kondensation von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin mit Glucose und Fructose*. Im Gegensatz zu KARRER u. Mitarbeitern (C. 1948. II. 207) fanden Vff., daß bei der Kondensation von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin mit *Glucose* u. *Fructose* die gleiche Verb., 2-Amino-4-oxo-6-d-arabotetraoxybutylpteridin (I), entsteht, wenn man unter den von OHLE u. HIELSCHER (C. 1941. I. 1960) für die Kondensation von o-Phenylendiamin u. *Glucose* ausgearbeiteten Bedingungen arbeitet. I gab bei der Oxydation mit HJO<sub>4</sub> u. anschließender Oxydation des entstandenen Aldehyds die gleiche 2-Amino-4-oxopteridin-6-carbonsäure, die auch bei der alkal. Hydrolyse von Folsäure entsteht. I aus *Fructose* hatte [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —86,6°, aus *Glucose* —81,5° (0,1nHCl oder 0,1nNaOH). — Vff. nehmen an, daß



Biosynth. der *Pteroinsäure* in ähnlicher Weise aus I, Glycerinaldehyd- oder Dioxyacetonphosphorsäure u. p-Aminobenzoesäure erfolgt. (Nature [London] 161. 308 bis 309. 28/2. 1948. Hampstead, London, Nat. Inst. for Med. Res.) 167.4000

P. Karrer und R. Schwyzer, *Über die Konstitution einiger neuer Pteridine. Eine weitere Folin säuresynthese.* (Vgl. vorst. Ref.; C. 1948. II. 207.) KARRER u. Mitarbeiter hatten gefunden, daß bei der Kondensation von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin (I) mit Aldosen ein anderer Kondensationstyp II entsteht als bei der Umsetzung mit Ketosen (III), während PETERING u. WEISBLAT (C. 1948. II. 399) zu der Auffassung gelangt waren, daß aus I u. Aldosen Verb. vom Typ II entstehen. Vff. konnten diesen Widerspruch nunmehr dadurch im Sinne ihrer Auffassung klären, daß das aus I u. Dioxyaceton erhaltene 2-Amino-6-ox-9-(oxymethyl)-pteridin (II; R = CH<sub>2</sub>OH) bei der Kondensation mit p-Aminobenzoylglutaminsäure (IV) Folin säure (Pteroylglutaminsäure) (V) liefert, während das aus I u. Glycerinaldehyd gewonnene Prod. keine Folin säure ergab. — Folin säure entsteht ferner, wenn man zu einer Lsg. von I, Glycerinaldehyd-ditoluolsulfonsäureester (VI) u. p-Aminobenzoylglutaminsäure eine ausreichende Menge eines lösl. Jodides zusetzt. VI wird durch KJ ziemlich glatt in *Acrolein* übergeführt, offenbar über ein instabiles Jodsubstitutionsprod. (CH<sub>2</sub>J·CHJ·CHO ?), das sich bei der obigen Synth. mit I u. IV zu V kondensiert. — Aus I u. Diisonitrosoaceton entsteht gleichfalls ein Pteridinderiv. (R = CH=NOH), von dem aber noch nicht feststeht, ob es dem Typ II oder III entspricht. o-Phenylendiamin reagiert analog zu 2-(Oximinomethyl)-chinoxalin von BORSCHÉ u. DOELLER (C. 1939. I. 2198). Mit Diaminoaceton gab I nicht das erwartete Aminomethyl-, sondern 9-Oxymethyl-2-amino-6-oxypyrimidin (II; R = CH<sub>2</sub>·OH). Mit o-Phenylendiamin reagierte Diaminoaceton nicht analog. — Glucosamin gibt mit I auch Pteridinderivv., doch bietet diese Rk. gegenüber der Kondensation mit Aldosen keine Vorteile.



Versuche: Folin säure (V), aus III (R = CH<sub>2</sub>·OH) u. IV mit Ameisensäure 2 Stdn. bei 100—120°; der beim Verdünnen mit W. u. Einstellen der Fl. auf pH 3 ausfallende Nd. wurde durch Umfällen aus Sodalg. gereinigt u. enthielt auf Grund der biol. Prüfung 15% Folin säure. — 2-Amino-6-ox-8(?)-(oximinomethyl)-pteridin, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (III; R = —CH=NOH), durch Eintragen eines Gemisches von I-Sulfat, Diisonitrosoaceton u. wasserfreiem Na-Acetat in W. mit 5% Essigsäure unter N<sub>2</sub> bei 20°, roter Nd., der über das Na-Salz, aus 2nNaOH orangefarbene Krystalle, leicht lösl. in W., gereinigt wird. Die freie Base scheidet sich aus der Lsg. in NH<sub>3</sub> beim Ansäuern auf pH 5 in gelben, vielkantigen Plättchen ab; sie fluoresciert in Lsg. stark blau bis violett. — 2-(Oximinomethyl)-chinoxalin, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>, aus Methanol + W., dann aus 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> F. 204—205°. (Helv. chim. Acta 31. 777—82. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 167.4000

P. Karrer und R. Schwyzer, *Über Kondensationsprodukte von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin mit Zuckern.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Arbeit von FORREST u. WALKER (vgl. vorvorst. Ref.) stellen Vff. nochmals fest, daß unter ihren Kondensationsbedingungen, die von denen der amerikan. Autoren abweichen, aus 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin (I) u. Glucose ein anderes Prod. entsteht als aus I u. Fructose. Das letztere scheint uncinheitlich zu sein. Die Drehung stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus W. u. stark verd. HCl von [α]<sub>D</sub> = -29,3° auf -75,1°, während für das mit Glucose bereitete Prod. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -72° (verd. NaOH) angegeben wird. (Helv. chim. Acta 31. 782—83. 30/4. 1948.) 167.4000

J. A. Bain und H. F. Deutsch, *Abtrennung und Charakterisierung von Conalbumin.* Zur Isolierung des Conalbumins aus Hühnereiweiß wurde die Äthanolfraktionierungstechnik benutzt, deren Verlauf durch elektrophoret. Analysen in Barbitursäurepuffern von pH 8,6 u. 0,1 Ionenstärke bei konstantem Potentialabfall von 6,0—6,4 V/cm verfolgt wurde. Aus 1 Liter Eiweiß wurden ohne besondere Rücksichtnahme auf Ausbeute 2 g elektrophoret. reines Conalbumin erhalten. Krystallisationsverss. schlugen fehl. Aus der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit an 0,5%ig. gereinigten Proteinlsgg. bei konstantem Potentialabfall von 4,5 V/cm in Pufferlsgg. 0,1 Ionenstärke wurde der isoelektr. Punkt bei pH 6,1 bestimmt. Die Anwesenheit von Flavin im Conalbumin zeigte sich bei dessen Dialyse unterhalb pH 6, wobei die sonst gelb gefärbte



Lsg. farblos u. wasserklar wurde. Weiter fehlten den unterhalb  $p_H$  6,1 dialysierten Eiweißlsgg. im Absorptionsspektr. die für das Chromogen charakterist. Maxima bei 370 u. 450  $\mu$ . Bei Zugabe von 3 Voll. Methanol zu einer sauren Conalbuminlsg. wurde das Eiweiß gefällt, das fluoreszierende Flavin bleibt in Lösung. Aus den Sedimentationsanalysen an 0,4%ig. Conalbuminlsgg. in 0,15 mol. NaCl-Lsg. in der SVEDBERG-Ölturbinenultrazentrifuge bei ca. 220 kg nach der Schlierenmeth. ließ sich das Mol.-Gew. zu annähernd 87 000 bestimmen. Nach der MOLISCH-Rk. konnte kein Kohlenhydrat im Conalbumin, das die Eigg. eines Flavoproteins besitzt, nachgewiesen werden; sein Stickstoffgeh. betrug 16,3%. (J. biol. Chemistry 172. 547—55. Febr. 1948. Madison, Univ. of Wis.) 248.4010

J. A. Bain und H. F. Deutsch, *Studien über Lactoglobuline*. Zur Isolierung eines zu 60% im Ziegenmilchprotein vorkommenden *Lactoglobulins* (I) wurde die COHNsche Äthanolfraktionierungsmeth. benutzt. Aus roher Ziegenmagermilch wurde bei  $p_H$  6,2 (eingestellt mit 0,5n Essigsäure) mit Lab das Casein abgetrennt u. 24 Stdn. lang gegen fließendes Leitungswasser dialysiert. Der nach Abdunsten des W. aus der eingefrorenen Lsg. erhaltene Rückstand wurde in 5%ig. wss. Suspension mit 0,5 mol.  $\text{NaHCO}_3$  auf  $p_H$  7 gebracht u. das Filtrat bei  $p_H$   $8,0 \pm 0,1$  (eingestellt mit 0,05 mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) mit Kochsalz so verd., daß  $\mu = 0,10$  u. die Proteinkonz. 1% waren. Nach Zufügen von 50%ig. A. betrug letztere, bezogen auf die A.-Konz., 25%. Nach Abtrennen des Nd. wurde die Lsg. mit 0,05n Essigsäure auf  $p_H$   $6,5 \pm 0,1$  gebracht u. zu 40% mit 95%ig. A. versetzt ( $\mu = 0,08$ ; Proteinkonz. 0,6%). Der Nd. wurde in W. mit 0,2 mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  auf  $p_H$   $7,5 \pm 0,1$  gebracht, soviel NaCl zugefügt, daß nach Zufügen von 50%ig. A.  $\mu = 0,04$  u. die Proteinkonz. 0,5% betragen. Nach Zentrifugieren wurde bei  $p_H$   $6,5 \pm 0,1$  (eingestellt mit 0,05n Essigsäure) mit A. das elektrophoret. einheitliche *Lactoglobulin* gefällt. A.-Konz. 24%,  $\mu = 0,03$ . Temp. aller Fällungen  $-6^\circ$ . Aus 10 Liter Milch wurden 10 g I erhalten. — *Lactoglobulin* (II) aus Kuhmilch wurde nach derselben Meth. folgendermaßen isoliert: Aus roher Magermilch wurde durch 2nHCl bei  $p_H$  4,5 das Casein abgetrennt. Konzentrieren der Molke durch Ausfrieren des W. oder wie oben angegeben. Bei  $-1^\circ$  wurde die bei  $0^\circ$  mit 0,5n NaOH auf  $p_H$  7,5 gebrachte Molke zu 5% mit 50%ig. A. versetzt. Die zentrifugierte Lsg. wurde mit 0,5n Essigsäure auf  $p_H$  6,2 gebracht u. zu 20% mit 95%ig. A. versetzt. Nach Abtrennen des Nd. wurde bei  $p_H$  5,2 (eingestellt mit Essigsäure) mit 95%ig. A. in 40%ig. Konz. gefällt. Nd. wurde in W. mit 0,1n Essigsäure auf  $p_H$  5,5 gebracht u. zu 15% mit 50%ig. A. versetzt; Proteindkonz. 2%. Der in 50%ig. Ausbeute entstehende Nd. wurde bei  $p_H$  5,2 umgefällt (A. 15%,  $\mu = 0,005-0,01$ , Proteinkonz. 2%). 12 g II aus 10 Liter Milch. — Der Gang der Fraktionierung wurde durch elektrophoret. Analyse von 3%ig. Proteinlsgg. bei  $p_H$  8,6 in Barbituratpuffern von 0,1 Ionenstärke u. bei konstantem Potentialabfall von ca. 6,2 V/cm verfolgt. Best. der Wanderungsgeschwindigkeit an 0,5%ig. Proteinlsgg. in einem Potentialgefälle von ca. 4,5 V/cm u. in Puffern von 0,1 Ionenstärke (80% der Ionenstärke durch NaCl-Zusatz). Die wandernden Grenzen wurden im TISELIUS-App. bestimmt. Sedimentationsanalysen wurden an 0,5%ig. Proteinlsgg. in 0,15nNaCl in der Ölturbinenultrazentrifuge bei ca. 220 kg ausgeführt. I spaltet sich zwischen  $p_H$  3 u. 6 in 2 u. bei  $p_H$  7 in 3 Komponenten. Die isoelekt. Punkte der beiden ersten Komponenten liegen bei 5,9 u. 5,2, derjenige der 3. Komponente konnte nicht bestimmt werden. II spaltet sich bei  $p_H$  4,2 in 2 Komponenten auf. Bei beiden Globulinen sind die Spaltungen reversibel. Beide Globuline erweisen sich bei der Sedimentationsanalyse als einheitlich ( $S_{20w}$  von I = 3,0 SVEDBERG-Einheiten;  $S_{20w}$  von II = 3,2 SVEDBERG-Einheiten), doch schien nur II von vollständig einheitlicher Mol.-Größe zu sein. Die breitere Zonenbildung während der Sedimentation von I läßt sich nicht durch Diffusion erklären. (Arch. Biochemistry 16. 221—29. Febr. 1948. Madison, Wis., Univ., Depp. of Chemistry and Physiological Chemistry.) 248.4010

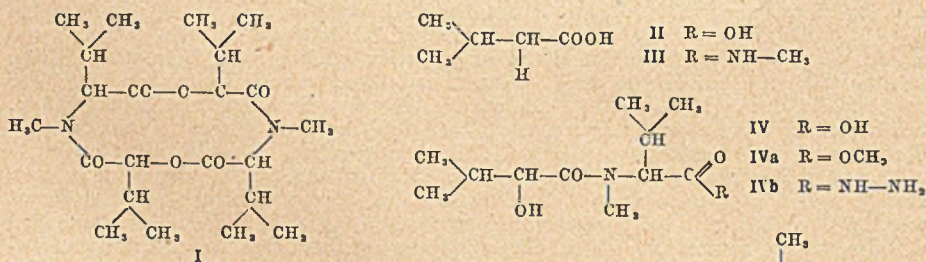
Edward F. Mellon, Alfred H. Korn und Sam R. Hoover, *Wasseradsorption von Proteinen*. II. Mitt. *Fehlen einer Abhängigkeit der Hysterese beim Casein von den freien Aminogruppen*. (I. vgl. C. 1948. I. 1019.) Vff. untersuchten die Desorptionsisothermen von reinem Casein u. von benzoilylierten Caseinen mit verschied. Anzahl freier Aminogruppen. (Darst. der Caseinpräpp. u. Versuchstechnik vgl. I. Mitt.) Für jedes Casein wurden 4 Desorptionsisothermen aufgenommen, die an verschied. Punkten der Adsorptionsisotherme begannen. Alle Präpp. zeigten ähnliche Kurven. Dabei wiesen die Caseine bei bestimmter relativer Feuchtigkeit höheren W.-Geh. bei Desorption als bei Adsorption auf. Diese Hysterese ist unabhängig vom Geh. des Caseins an freien Aminogruppen, obwohl diese zu  $\frac{1}{6}$  für die Wasseradsorption verantwortlich sind. Die Hysterese erreicht ein absol. Maximum bei 51% relativer Feuchtigkeit mit ca. 2,0 g W. pro 100 g Protein u. ein relatives Maximum bei 10—12% relativer Feuchtigkeit, wobei der

Hysteresewert die Hälfte des Adsorptionswertes erreicht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1144—46. März 1948. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agriculture.) 248.4010

Pl. A. Plattner, U. Nager und A. Boller, *Werkstoffe und Antibiotica*. VII. Mitt. *Über die Isolierung neuartiger Antibiotica aus Fusarien*. (Vgl. C. 1948. I. 1029.) Aus dem Pilzstamm *Fusarium orthoceras* var. *enniatinum* ETH 1523 u. a. isolierten die Vff. das gegen Mycobakterien akt. Antibioticum *Enniatin A* (I), C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus den Fusarienstämmen ETH 4363 u. 1574 (vgl. *Experientia* [Schweiz] 3. [1947.] 325) das *Enniatin B* (II), C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Stamm ETH 1524 *Enniatin C*, das wahrscheinlich ein Gemisch von I u. II ist. I ist mit dem von Cook u. Mitarbeitern (Nature [London] 160. [1947.] 31) aus Fusarien isolierten *Lateralin I*, C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (?), identisch.

Versuche (Sämtliche FF. kor.): *Enniatin A* (I) aus Stamm ETH 1523. Das Mycel, das nach 21tägiger Inkubation auf Nährsg. nach RICHARDS erhalten wird, wird abgepreßt, der Preßkuchen mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zermahlen u. mit Ae. extrahiert, die trockene Ae.-Lsg. eingeengt. Das Antibioticum ist thermostabil. Der Extrakt wird an der 25—30fachen Menge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität I) chromatographiert. Die Bzl., Bzl.-Ac., Ae.-u. die ersten Ae.-Essigester-Eluate werden in CH<sub>3</sub>OH aufgenommen u. auf —10 bis —15° abgekühlt. Auf Zusatz von W. kryst. I, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, in langen, feinen Nadeln vom F. 122—122,5° aus. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = —91,9° (c = 0,926 in Chlf.). Sublimiert bei 127—128°/10<sup>-4</sup> mm. I nimmt mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig keinen H<sub>2</sub> auf, enthält 2 N-Methyl-, aber keine CH<sub>3</sub>O-Gruppen u. zeigt keine charakterist. Absorption im Ultraviolett. — *Enniatin B* (II) aus Stamm ETH 4363. Der Pilz wird auf CZAPEK-DOX-Nährmedium 17 Tage bei 27° gezüchtet, das Mycel abgepreßt u. wie bei I weiterverarbeitet. Der Extrakt wird an der 21fachen Menge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität III) chromatographiert. Aus den Bzl.-Ac.- (10—50%) u. Ac.-Eluaten nach 4maliger Umkrystallisierung aus CH<sub>3</sub>OH-W. II, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 174,5—175,5°; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = —106,3° (c = 0,695 in Chlf.). II sublimiert bei 160°/0,01 mm. — *Enniatin C* aus Stamm ETH 1524, wahrscheinlich Gemisch von I u. II. — Isolierung von I u. II aus anderen Fusarienstämmen vgl. Original. (Helv. chim. Acta 31. 594—602. 15/3. 1948. Zürich, Eidgen. TH, Organ. chem. Labor.) 358.4050

Pl. A. Plattner und U. Nager, *Werkstoffe und Antibiotica*. VIII. Mitt. *Über die Konstitution von Enniatin B*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Durch saure u. milde alkal. Hydrolyse wird die Konst. des *Enniatin B* (I), C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aufgeklärt. Wie beim *Enniatin A* (vgl. PLATTNER u. NAGER, *Experientia* [Schweiz] 3. [1947.] 325) liefert die Hydrolyse mit 20%ig. wss. HCl 2 Mol *D-α-Oxyisovaleriansäure* (II) u. 2 Mol *N-Methyl-(+)-valin* (III). III gibt mit NaOCl Methylamin u. *Isobutyraldehyd*, der als 2,4-Dinitrophenyl-



hydrazon isoliert wird. — Milde alkal. Hydrolyse liefert aus I *D-α-Oxyisovaleryl-N-methyl-(+)-valin* (IV), das als Methylester (IVa) u. Hydrasid (IVb) analysiert wird. IV lactonisiert leicht zum 4-Methyl-3,6-diisopropyl-2,5-dioxomorpholin (V). — Auf Grund dieser Abbaureaktionen schreiben Vff. dem *Enniatin B* die Formel I zu.

Versuche (Alle FF. kor.): *D-α-Oxyisovaleriansäure* (II), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus *Enniatin B* (I) durch 20 std. Kochen mit konstant sd. HCl, Abdest. der HCl bei 60° u. Extraktion des in W. aufgenommenen Rückstands mit Ae., nach Sublimation im Hochvakuum F. 67,5—69°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = —1,92° (c = 12,30 in W.). — *D-α-Oxyisovaleriansäure-p-phenylphenacyl-ester*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus II, Krystalle aus Ae.-Pac., F. 108—109°. — *N-Methyl-(+)-valin* (III), C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus II durch Rk. des Rückstands der nach der Extraktion des Hydrolysats von I mit Ae. zurückgebliebenen salzsauren wss. Lsg. mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Sublimation der rohen Aminosäure bei 140°/0,005 mm, feine Nadeln, die im evakuierten F.-Röhrchen bei 170° sublimieren, ohne zu schmelzen; [α]<sub>D</sub><sup>17,5</sup> = +30,0° (c = 1,392 in 5nHCl). — *N-2,4-Dinitrophenyl-N-methyl-(+)-valin* (VI), aus III nach SANGER (*Biochemic. J.* 39. [1945.] 507; 40. [1946.] 261), aus Ae.-Hexan Krystalle, F. 181,5—182°

Zers.;  $[\alpha]_D^{19} = +482,5^{\circ}$  ( $c = 0,716$  in Chlf.). — *Methylamin*, aus III durch Abbau mit NaOCl, isoliert mit Dinitrofluorbenzol als *2,4-Dinitro-N-methylanilin*,  $C_7H_7O_4N_3$ , F. 182<sup>o</sup>. — *Isobutyraldehyd*, aus III mit NaOCl, isoliert als *Isobutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon*,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ , aus A. kryst., F. 186<sup>o</sup>. — *4-Methyl-3,6-diisopropyl-2,5-dioxomorpholin* (V),  $C_{11}H_{19}O_3N$ , aus I durch 4 std. Stehen mit Ba(OH)<sub>2</sub> in W.-CH<sub>3</sub>OH, Ausfällen der Ba<sup>++</sup> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Extraktion der Lsg. mit Ae. u. 2malige Dest. des Rückstands bei 69<sup>o</sup>/0,005 mm. — *D-α-Oxyisovaleryl-N-methyl-(+)-valinmethylester* (IVa),  $C_{12}H_{23}O_4N$ , neben V durch Rk. der Prodd. der alkal. Hydrolyse von I mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. Dest. bei 60<sup>o</sup>/0,003 mm, Krystalle, F. 71,5<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D^{20} = -130,4^{\circ}$  ( $c = 1,338$  in Chlf.). — *D-α-Oxyisovaleryl-N-methyl-(+)-valinhydrazid* (IVb),  $C_{11}H_{23}O_3N_3$ , aus IVa durch lstd. Kochen mit 1,5 Mol N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH, Krystalle aus Bzl.-PAc., sublimiert bei 105<sup>o</sup>/0,005 mm, F. 144,5—147,5<sup>o</sup>. — *D-α-Oxyisovaleriansäure* (II), aus IVa durch 24 std. Kochen mit wss. HCl (1:1) u. Extraktion des in W. aufgenommenen Rückstands mit Ac., aus der wss. Lsg. mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> III, aus III mit Dinitrofluorbenzol IV. (Helv. chim. Acta 31. 665—71. 15/3. 1948.) 358.4050

Nils Andreas Sörensen und Jorunn Mehlum, *Studien über Pristan*. I. Mitt. *Das Unverseifbare des Leberöles vom Sonnenhai*. Der von TSUJIMOTO (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 9. [1917.] 1098) im Unverseifbaren des Leberöles des Sonnenhais (Selache maxima Gunnerus) aufgefundenen, aliphat., später *Pristan* genannte gesätt. KW-stoff ist sowohl hinsichtlich seiner Bruttoformel wie seiner Konst. noch nicht sichergestellt. Deshalb werden neue Verss. angestellt. Das bei sorgfältiger fraktionierter Dest. aus mehreren kg des Leberöles dargestellte Unverseifbare besteht aus 0,4(%) Cholesterin, 14 Pristan, 84 Squalen, 0,6 Cetylalkohol, 0,4 Stearylalkohol, 0,3 Oleylalkohol; die sonst in Fischölen meist vertretenen Glycerinäther (Chimyl-, Batyl-, Selachylalkohol) sind nicht anwesend. Das gereinigte, nach Ansicht der Vff. aber nicht ganz einheitliche Pristan hat folgende Kennzahlen:  $D_4^{20} = 78267$ ;  $n_D^{20} = 1,43848$ ; Mol.-Gew. 269—273. Seine Bruttoformel ist mindestens C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>, wahrscheinlich aber C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>. Entgegen den Angaben der Literatur ist es also nicht ein Octadecan, sondern entweder ein Nonadecan oder ein Eikosan. Ein selbst synthetisiertes *Crocetan* (2.6.11.15-Tetramethylhexadecan) ähnelt in seinen physikal. Konstanten dem gereinigten Pristan. (Acta chem. scand. 2. 140—46. 1948. Trondheim, Norge, Inst. for Organisk Kjemi, Norges Tekniske Högskole.) 294.4050

Jörgine Stene Sörensen und Nils Andreas Sörensen, *Studien über Pristan*. II. Mitt. *Die Methyl-octadecane*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur weiteren Beweisführung dafür, daß der gesätt. KW-stoff *Pristan* seiner Elementarzus. nach mindestens ein Nonadecan, wenn nicht ein Eikosan ist, werden die bisher unbekanntenen 8 möglichen Monomethyl-octadecane synthetisiert, mit 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigt u. über metall. Na redestilliert. Als Ausgangsstoffe finden Anwendung die entsprechenden tert. Alkohole, ferner Δ<sup>10</sup>-Undecylensäure. Physikal. Konstanten der 8 Monomethyl-octadecane vgl. Original. D. u. Refr. des *Pristans* liegen zwischen den entsprechenden Werten von 2-Methyl-octadecan u. den 7 anderen Methyl-octadecanen. Alle Methyl-octadecane schmelzen zwischen -16,5 u. +13<sup>o</sup>, Pristan aber ist bei -80<sup>o</sup> noch nicht fest. Vff. folgern, daß die Bruttoformel für Pristan nicht C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>, sondern C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> oder gar C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> ist, u. daß nicht eine einfache, sondern eine mehrfache Verzweigung der Kohlenstoffkette statthat. (Acta chem. scand. 2. 166—76. 1948.) 294.4050

W. W. Pigman and M. L. Wolfrom, *Advances in carbohydrate chemistry*. Vol. 3. New York: Academic Press Inc. 1948. (XXIII+424 S.) \$ 8,50.

—, *Lignin. Chemistry and Utilization*. Bulletin No. 19. January, 1948. (Report of Conference at New Haven, Connecticut, September, 1947.) New Haven, Conn.: Northeastern Wood Utilization Council. (135 S.) \$ 2,—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

H. Schreiber, *Die Wellenlängenabhängigkeit des lichtbiologischen Effektes*. Nach allg. Vorbemerkungen über die beim Studium der Wellenlängenabhängigkeit biolog. Rkk. gemachten Beobachtungen u. Wiedergabe einer Reihe von Schaubildern einiger charakterist. Rkk. wird für zahlreiche untersuchte Rkk. an Hand der Literatur die Wellenlängenabhängigkeit tabellar. zusammengestellt. (Strahlentherapie 77. 243—58. 1948. Berlin, Univ., Inst. für Strahlenforschung.) 120.4110

L. O. Jacobson, E. K. Marks, E. O. Gaston, E. L. Simmons und M. H. Block, *Untersuchungen über die Strahlenempfindlichkeit von Zellen*. Es wird allg. angenommen, daß die Strahlenempfindlichkeit (I) der Säugetierzellen von der Zellaktivität abhängt, je größer

die Proliferation, um so größer die I. An Laboratoriumstieren läßt sich durch Aderlaß oder Hämolyse eine gesteigerte Erythropoese erzeugen. Es ist im Experiment möglich, die I der hochempfindlichen Erythrocytenvorstufen in n. hämatopoet. Gewebe u. unter dem Einfl. einer regenerativen Anämie (II) zu vergleichen. Erythrocyten-, Reticulocytenzählung u. Hämoglobinbest. bei n. u. Kaninchen mit regenerativer II ergaben, daß nach 800 r Gesamtbestrahlung bei n. Tieren in 14 Tagen eine II, bei Tieren mit II keine weitere Verstärkung der bestehenden II auftrat. Die histolog. Unters. des Knochenmarks ergab bei n. Tieren völlige Zerstörung in 3 Tagen mit langsamer Erholung nach 7—9 Tagen, hingegen bei II nur geringe Zerstörung. Es wird demnach die I der Erythroblasten durch gesteigerte Mitoseaktivität nicht erhöht, was damit erklärt wird, daß im hyperplast. Gewebe der regenerativen Anämie die Zahl der Basophilen u. polychromatophilen Erythroblasten größer ist, u. gerade diese Formen sind teilungsfähig. (Science [New York] 107. 248—50. 5/3. 1948. Chicago, Ill., Argonne National Labor.)

130.4110

C. Montag, *Über die Wirkung fraktioniert verabreichter hoher Röntgenstrahlendosen auf Bluteiweißkörper und ihre Bedeutung für den Allgemeinzustand.* (Vgl. C. 1948. I. 473.) Unters. an 250 Patienten, die einer fraktionierten Langzeitbestrahlung durch 20 Tage mit 200 r/Oberfläche auf 2 oder 3 Felder täglich unterworfen wurden. Es war keine Beeinflussung der Blutsenkung, des WELTMANNschen Koagulationsbandes, der Blutgerinnungszeit u. des Bilirubinspiegels nachweisbar. Bei etwa einem Fünftel der Fälle deutet eine vorübergehend schwach positive TAKATA-Rk. u. positive Urobilinogenprobe im Harn auf eine leichte Beeinträchtigung der Leberfunktion. Die Verss. werden dahingehend gedeutet, daß eine wesentliche Beeinflussung des Allgemeinzustandes durch die Bestrahlung nicht stattfindet. (Strahlentherapie 77. 305—10. 1948. Marburg a. d. L., Strahleninst. u. Strahlenklinik.)

120.4110

Max Aron, René Fontaine und Paul Buck, *Statistische Ergebnisse der serologischen Reaktion auf Krebs.* Die von ARON ausgearbeitete serolog. Prüfung auf Krebs ist an dem Blut von 102 Kranken ausprobiert worden. 34 Kranke zeigten klin. verschied. Krebskrankungen, 68 waren nicht krebskrank. Insgesamt gibt die serolog. Rk. bei Krebskranken 85,3% sichere u. 5,9% Fehlergebnisse; bei Nichtkrebskranken sind 92,4% sicher u. 3% Irrtümer. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 227. 163—64. 12/7. 1948.)

342.4160

J. Horvath, *Morphologische Untersuchungen über die Wirkung der Ultraschallwellen auf das Carcinomgewebe.* 24 Stdn. nach Ultraschalleinw. auf oberflächliche Hautcarcinome finden sich allg. Gewebsödem, sowie herdweise Blutungen. Die Carcinomzellen zeigen Aufhellung, Verwischung der Struktur u. Chromatinschwund bei erhaltenen Zellgrenzen. Sich teilende Zellen sind nicht wie bei Röntgenstrahleneinw. bevorzugt geschädigt. Nach 48 Stdn. werden die Veränderungen unter starker Gefäßerweiterung, Verklumpungen des Chromatins u. Vakuolenbildung oder blasiger Schwellung der Zellkerne noch deutlicher. Einwanderung von Leukocyten, Verschwinden der Mitosen u. beginnender Zellzerfall ergänzen das Bild. 4—5 Tage nach der Bestrahlung werden vakuolige Degeneration der Zellen u. Kerne, schlechte Färbbarkeit von Kern u. Plasma, Undeutlichkeit der Kern- u. Zellgrenzen, Zellzerfall u. starke mesenchymale Rk. beobachtet. Diese Veränderungen nahmen im weiteren Verlauf noch zu. Nach 12 Tagen ist der Zerfall hochgradig, während das Bindegewebe ungeschädigt bleibt. Zahlreiche Leukocyten, Histiocyten u. Plasmazellen besiedeln die Zerfallsgebiete. Aus den Beobachtungen ergibt sich eine selektive Beeinflussung der Tumorzellen, die isoliert charakteristisch Veränderungen erleiden, während das Bindegewebe nur unbedeutend beeinflusst wird u. auch das n. Gewebe (Haarbälge) keine Schädigung erleidet. (Strahlentherapie 77. 279—90. 1948. Erlangen, Univ., Frauenklinik.)

120.4160

Roderich Helmke, *Über den Mitosenrhythmus bei Carcinomen der menschlichen Haut unter dem Einfluß der Chaoulschen Nahbestrahlung.* Unters. an je 13 Basal- u. Stachelzellcarcinomen nach Nahbestrahlung nach CHAUL mit Einzeldosen von 500 u. 3000 r. Auszählung der Mitosehäufigkeit in verschied. Zeitabständen nach der Bestrahlung ergab ähnliche Verhältnisse, wie sie von JÜNGLICH u. LANGENDORFF (vgl. Strahlentherapie 69. [1941. 1181] bei Bestrahlungen mit größerem Focusbildabstand gewonnen wurden; häufig nach kurzer Zunahme rapider Sturz der Mitosen (Primäreffekt) u. daran anschließend Wiederanstieg u. Einspielen in den n. Mitosenrhythmus (Sekundäreffekt). (Strahlentherapie 77. 259—64. 1948. Jena, Univ., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

120.4160

Alfred Welz, *Hautkrebs durch chronische Chromschädigung.* Bericht über den Fall eines 69 jährigen Arbeiters, bei dem sich auf dem Boden eines durch Einw. von Chromstaub entstandenen Ekzems ein Hautcarcinom des Unterarms entwickelte. Da eine

ausgesprochene Chromatüberempfindlichkeit bestand, gewinnt die Annahme einer ursächlichen Bedeutung des Cr für die Carcinomentstehung an Wahrscheinlichkeit. (Zbl. Chirurg. 72. 811—17. 1947. Berlin, Univ., Chirurg. Klinik u. Poliklinik.)

120.4160

Eugene Roberts und Christopher Carruthers, *Adenylpyrophosphatase-Wirksamkeit bei epidermaler Carcinogenese von Mäusen*. (Vgl. CARRUTHERS u. SUNTZEFF, Cancer Res. 5. [1945.] 9.) In der n. u. der hyperplast. Epidermis der Maus u. in den daraus erhältlichen transplantablen schuppigen Zellcarcinomata sind Enzyme vorhanden, welche die vollständige Dephosphorylierung von Adenosintriphosphat katalysieren. Diese Wrkg. kann nicht der alkal. Phosphatase zugeschrieben werden, da unter den Versuchsbedingungen Glycerophosphat nicht hydrolysiert wird. Während der Vorstadien der epidermalen Cancerogenese zeigt die Aktivität der *Adenylpyrophosphatase* keine wesentlichen Abweichungen vom Normalwert. In Tumoren ist der Wert für Adenylpyrophosphatase bei Berechnung auf Feuchtgewicht dreimal u. bei Berechnung auf Trockensubstanz 6,5 mal so hoch wie in n. Epidermis. (Arch. Biochemistry 16. 239—55. Febr. 1948. St. Louis, Mo., Washington Univ. School.)

256.4160

M. A. Aiffi, Bilharzial Cancer. London: H. K. Lewis. 1948. (111 S.) 16 s.

Percival Bailey, Intracranial Tumors. 2nd ed. Springfield, Ill.: Charles C. Thomas. 1948. (478 S. m. 171 Abb.) \$ 10,50.

Stanford Cade, Malignant disease and its treatment by radium. 2nd ed. Baltimore: Williams & Wilkins Co. 1948. (383 S.) \$ 12,50.

B. M. Fried, Bronchiogenic Carcinoma and Adenoma. With a Chapter on Mediastinal Tumors. Baltimore: Williams & Wilkins Co. 1948. (306 S. m. Abb.) \$ 6,—.

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

Artturi I. Virtanen und J. De Ley, *Die Enzymwirksamkeit und der Stickstoffgehalt von Bakterienzellen*. Nach VIRTANEN (C. 1943. II. 32) darf man mit Recht annehmen, daß prakt. das gesamte Protein in den Zellen von Mikroorganismen aus Enzymprotein („lebendes Protein“) besteht u. daß die bisherige Vorstellung, nach der die Enzyme nur hier u. da im Protoplasma der Zelle vorkommen, nicht zu Recht besteht. In diesem Sinne wird die Frage untersucht, was geschieht, wenn bei ungenügender Zufuhr von N der Eiweißgeh. der Zelle sinkt. Unter der Annahme, daß es entbehrliche u. unentbehrliche Enzyme gibt, werden als Vertreter dieser beiden Typen die Saccharase u. die Katalase von *B. coli* in ihrer Abhängigkeit vom N-Geh. geprüft. Es ergab sich, daß auch bei Verringerung des Proteingeh. durch Züchten auf abnehmenden Mengen von Ammoniumsulfat die unentbehrliche *Katalase* erhalten bleibt, wogegen die entbehrliche *Saccharase* verschwindet. (Arch. Biochemistry 16. 169—76. Febr. 1948. Helsinki, Univ.)

256.4210

P. S. Krishnan, *Sauerstoffabsorptionsmethode für die Bestimmung von Coenzym I*. Mitt. (Vgl. Science [New York] 105. [1947.] 295.) Es wird eine Meth. zur Best. der *Cozymase* beschrieben, bei welcher einfach u. sehr genau die O<sub>2</sub>-Aufnahme im WARBURG-Manometer in folgendem Syst. gemessen wird: gewaschene Brauereierunterhefe; Hexosediphosphat; Phosphatpuffer u. Methylenblau. (Arch. Biochemistry 16. 291—98. Febr. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

256.4210

P. Bernfeld und H. Studer-Pécha, *Untersuchungen über Stärke*. XXXV. Mitt. *Der Abbau von Amylose durch  $\alpha$ -Amylase*. 2. Mitt. (XXXIV. vgl. BOISSONNAS, Helv. chim. Acta 30. [1947] 1703; 1. vgl. MEYER u. BERNFELD, C. 1942. I. 1888.) Das in der 1. Mitt. (l. c.) gegebene Schema des Abbaus von *Amylose* (I), dem unverzweigten Bestandteil der Stärke, dessen Polymerisationsgrad sich von 80—2000 erstrecken kann (MEYER, NOELTING u. BERNFELD, im Druck), durch Amylase wird auf die Befunde von MYRBÄCK (C. 1944. I. 286), MYRBÄCK u. THORSELL (C. 1942. II. 1465) angewandt. Durch Abbauverss. bei 35° mit  $\alpha$ -Amylase aus Bakterien („Biolase“), mit Malz- $\alpha$ -Amylase (beide bei pH 5,3) u. mit kristallisierter Pankreas- $\alpha$ -Amylase (bei pH 6,9) an mit verd. NaOH verjüngter (MEYER, BERNFELD u. PRESS, C. 1941. I. 646) I wird gezeigt, daß beim  $\alpha$ -Amylat. Abbau von I ein Teil der letzteren eine Alterung erleidet: er bildet Submikronen, die der Einw. des Enzyms Widerstand leisten. Je kleiner die Konz. des Enzyms ist, desto mehr aggregieren sich die Teilchen von I zu Submikronen, u. desto mehr ist entsprechend der Abbau gering. Bei genügend hoher Konz. des Enzyms kommt der Abbau zu einer schnellen Spaltung von 40—45% der glucosid. Bindungen von I. (Helv. chim. Acta 30. 1895—1903. 15/10. 1947. Genève, Univ.)

101.4210

Merchant L. Cushing, *Die Oxydation von Substraten vom Typus des Brenzcatechins durch Tyrosinase*. Entgegen der Theorie von ROBINSON (Biochemic. J. 20. [1926.] 1138)

entsteht bei der Oxydation von Brenzcatechin in Ggw. von *Tyrosinase* (I) unter Bldg. von o-Chinon kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es wird die Oxydation folgender Verb. untersucht: 4-Chlorbrenzcatechin, 3,4-Dioxybenzaldehyd, 3,4-Dioxybenzoesäure, 3,4-Dioxyacetophenon, 3,4-Dioxy-o-chloracetophenon, 3,4-dioxybenzolsulfonsaures Na, 4-Nitrobrenzcatechin, 3-Nitrobrenzcatechin, 4,5-Dimethylbrenzcatechin, 4,5-Dichlorbrenzcatechin, 4,5-Dibrombrenzcatechin, 3,4,5-Trichlorbrenzcatechin, Tetrabrombrenzcatechin, 3,5,6-Tribrom-4-methylbrenzcatechin, 3,5-Dibrombrenzcatechin, 3,5-Dichlorbrenzcatechin, 3,5-Dinitrobrenzcatechin. Dabei ergab sich folgendes: Die Einführung der o-dirigierenden Gruppen -CH<sub>3</sub> u. -Cl in die 4-Stellung führt zu einem Substrat der I, dessen O<sub>2</sub>-Aufnahme dieselbe ist wie die von Brenzcatechin, nämlich 2 Atome O pro Mol. — Führt man m-dirigierende Gruppen wie -CHO, -COOH, -COCH<sub>3</sub>, -COCH<sub>2</sub>Cl u. SO<sub>3</sub>Na in den Brenzcatechinring ein, so entstehen Substrate, die nur ein O pro Mol aufnehmen. — Für Substrate, die in 4- oder 5-Stellung substituiert sind, beträgt die O-Aufnahme 1 Atom O pro Mol. — Die -NO<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Stellung führt zu einem Substrat mit Aufnahme von 1 Atom O pro Mol; dagegen führt die -SO<sub>3</sub>Na-Gruppe in dieser Stellung zu einem gegen I inerten Substrat. — Läßt man die 4-Stellung unbesetzt u. substituiert in der 3- u. 5-Stellung, so nehmen die Substrate 1 Atom O pro Mol auf. — Nach Angaben der Literatur erfolgt keine Oxydation durch I, wenn ein einwertiges Phenol in 2-Stellung mit einer anderen Gruppe als -OH substituiert wird. Eine o-dirigierende Gruppe in 3-Stellung von Phenol führt zu einem Substrat mit einer Aufnahme von 3 Atomen O pro Mol; ist diese Gruppe in m-Stellung, so ist das Substrat inert. — Hat man eine o-dirigierende Gruppe in 4-Stellung des Phenolringes, so nimmt die Verb. 3 Atome O pro Mol auf; die m-dirigierende Gruppe in dieser Stellung führt zu einem inerten Substrat. — 4,5-Dimethylphenol wird durch I unter Aufnahme von 2 Atomen O pro Mol oxydiert. — Die Oxydation der Substrate vom Typ des Brenzcatechins befähigt das Enzym auch zur Oxydation von *Hydrochinon*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1184—87. März 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.) 256.4210

E. M. Scott und Ruth Powell, *Kinetik des Fumarasesystems*. Nach Unterss. an einem hochgereinigten Präp. von *Fumarase* (nach LAKI u. LAKI, C.1942. I. 760) werden die Angaben von JACOBSON (Biochem. Z. 274. [1934.] 164) über den Reaktionsverlauf abgelehnt. Die meisten der experimentellen Daten passen zu folgender Reaktionsgleichung:

$$\alpha(x_0 - x) + \beta \ln \left( \frac{x_0 - x_e}{x - x_e} \right) = t. \text{ Dabei bedeuten: } x_0 \text{ die ursprüngliche Konz. an Fumarat;}$$

$x_e$  die Konz. im Gleichgewicht;  $x$  die Konz. an Fumarat bei der Zeit  $t$ ;  $\alpha$  u.  $\beta$  sind Konstanten, deren Werte z. B. bei  $p_{\text{H}}$  5,97  $\alpha = -27\,800$  u.  $\beta = 2040$  bzw. bei  $p_{\text{H}}$  8,46  $\alpha = 35\,700$  u.  $\beta = 570$  betragen. Die Gleichung kann nur als ein empir. Ausdruck betrachtet werden, der den experimentellen Daten entspricht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1104—07. März 1948. Pittsburgh, Pa., Univ.) 256.4210

Émile Arquie, Bernard Sureau, Fernand Boyer und Micheline Saviard, *Erste Mitteilung über die Bildung einer „Streptomycinase“ durch gewisse Mikrobenstämme*. Die Vff. fanden einen Stamm *Bac. pyocyaneus* (I) u. 3 *Enterokokken* (II)-Stämme, die das Wachstum der Kulturen von *Actinomyces griseus* hemmen u. deren Kulturfiltrate *Streptomycin* (III) inaktivieren, aber nicht auf *Penicillin* (IV) wirken. Die Vff. glauben, daß hier ein Enzym vorliegt, das sie *Streptomycinase* (V) nennen. Sie bestimmen V im Blut von mit III u. IV behandelten Patienten in Gläsern mit 5 ccm glucosehaltigem *Pepton*, dem sie verschied. Mengen III u. verschied. Konz. der Filtrate von II oder I zusetzen u. das sie mit einer 24-Stdn.-Kultur von *Staphylococcus Oxford* beimpfen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 96—98. 5/7. 1948. Hosp. Pasteur.) 362.4210

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

Boris Imelik, *Das Wachstum von Pseudomonas aeruginosa auf den Benzinen*. Die Nährlsg. enthielt 0,5 g NH<sub>4</sub>Cl, 1,0 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,5 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,5 g MgSO<sub>4</sub> u. 4,0 g NaCl je Liter aq. dest. Als C-Quelle wurden dieser Nährlsg. 1% Benzine (I), Heptan, Gasolin oder Vaselineöl; 0,05% *Glucose* (II) bzw. 0,05% *Glucose* u. 1% Heptan; *Dibromthymolsulfophthalein* (III) bzw. III u. Heptan zugegeben. In der Nährlsg. ist das Wachstum I-zersetzender Bakterien (bzw. Mikroorganismen) wie *Pseudomonas aeruginosa* (IV), *Actinomyces*, *Monilia* u. *Sarcina* ausreichend. Zugabe von 0,85—0,1 g II je Liter steigert die Keimzahl von 10<sup>8</sup> auf 10<sup>12</sup>. Die Wachstumsgeschwindigkeit u. die Fähigkeit, die verschied. KW-stoffe zu spalten, verändern sich von einem Stamm zum anderen der gleichen Art. Die Bldg. freier Säuren aus KW-Stoffen durch IV ist nur in Ggw. von III zu beobachten. Hierbei dient III selbst als C-Quelle. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1227—28. 12/4. 1948.) 362.4310

David Gottlieb und H. W. Anderson, *Die Atmung von Streptomyces griseus*. In Schüttelkulturen verschied. *Streptomyces*stämme fiel der O<sub>2</sub>-Verbrauch sowohl absol. wie relativ (auf das Pilzgewicht bezogen) vom Beginn an laufend ab. Nachdem zusätzliche Dextrosegaben diesen Abfall nicht im entferntesten bis zur ursprünglichen Höhe kompensierten, konnte der Verbrauch des Zuckers allein nicht für das Absinken des O<sub>2</sub>-Quotienten verantwortlich sein; vielmehr ist dieses bedingt durch die Veränderung der Atmung der Zellen, die ja im frühen Stadium infolge hoher synthet. Leistungen einen bes. hohen O<sub>2</sub>-Bedarf aufweisen. (Science [New York] 107. 172—73. 2/4. 1948. Urbana, Univ. of Illinois.) 107.4330

Germaine Cohen-Bazire, Georges N. Cohen und André-Romain Prévot, *Bildung von Isobuttersäure, Isovaleriansäure und optisch aktiver Valeriansäure durch Sticklandreaktion bei einer Gruppe proteolytischer Anaerobier*. Clostridium valerianicum, Cl. caproicum u. Cl. sporogenes bilden in Ggw. von Glycerin oder Prolin als Wasserstoffacceptoren aus Valin Isobuttersäure, aus Leucin Isovaleriansäure u. aus Isoleucin opt.-akt. Methyläthyllessigsäure. Die hierbei entstehenden Mengen NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> u. flüchtige Säure wurden bestimmt u. in Übereinstimmung mit den von STICKLAND (C. 1935. II. 1045 u. Biochem. J. 29. [1935.] 889) angegebenen Reaktionsgleichungen gefunden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1143—44. 5/4. 1948.) 249.4330

B. H. Howard, *2-Methyl-1.4.5-trioxyanthrachinon, ein Stoffwechselprodukt von Penicillium islandicum Sopp.* Bei Kultivierung von *Penicillium islandicum* auf ÇZAFEK-Dox-5%-Glucose bei 24° wird ein aus dem entfetteten Mycel mit CHCl<sub>3</sub> oder Ae. extrahierbares Farbstoffgemisch erhalten, das alkal. fraktioniert wird. Extraktion mit 0,5N NaOH, Ansäuern u. Umkrystallisieren aus CHCl<sub>3</sub> ergibt in 3% Ausbeute (bezogen auf trockenes Mycel) 2-Methyl-1.4.5-trioxyanthrachinon, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, dunkelrote Platten, F. 218° (Triacetat, gelbe Nadeln, F. 208°). Konstitutionsbeweis durch Oxydation mit MnO<sub>2</sub>/konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Cynodontin (zusätzliche Oxygruppe in 8-Stellung, vgl. ANSLOW u. RAISTRICK, C. 1941. II. 902) u. durch Red. mit H<sub>2</sub>/P in Eisessig u. nachfolgende Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig zu Chrysophansäure (1-Oxygruppe weniger, vgl. NAYLOR u. GARDNER, J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 4114). (Biochem. J. 43. Proc. III—IV. 1948. London, School of Hygiene and Tropical Med.) 107.4330

Marcel Locquin, *Kultur von Myxomyceten und Erzeugung antibiotischer Substanzen durch diese Pilze*. Die üblichen Verf. zur Befreiung der Plasmodien von Myxomyceten (I) von den sie begleitenden Bakterien versagen. UV-Bestrahlung zerstörte sowohl Bakterien als auch I. Antibiotica, wie *Penicillin*, *Streptomycin* (10—50 E/ccm) u. *Tyrosin* (0,5—1 mg/ccm) waren jedoch absol. unschädlich für I, während *Patulin*, *Furacin* u. *Ungulinsäure* so tox. waren, daß sie nicht verwendet werden konnten. So gereinigte Plasmodien konnten monatelang auf synthet. Nährboden aufbewahrt werden. Zus. des Nährbodens in g: 1000 W., 30 Agar-Agar, 0,1 NaHCO<sub>3</sub>, 0,6 NaCl, 0,1 CaCl<sub>2</sub>, 0,1 KCl, 2 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,2 Thioharnstoff, 0,5 Ergosterin, 0,1 Ancurin, 0,1 p-Aminobenzoensäure, 0,1 Indolyllessigsäure, 3 Xylose, 6 Lävulose, 0,2 Tyrosin, 0,2 Leucin, 0,2 Alanin, 0,3 Glykokoll. — Von 7 Stämmen aus *Fuligo septica*, *Badhamia utricularis*, *Trichamphora pezizoidea* wurden 2 Klassen Antibiotica gebildet: 1. Thermolabil, fungi- u. bakteriostat., in wss. Lsg. positiv doppelbrechend, nach Reinigung unter dem Elektronenmikroskop von Gitterstruktur; 2. stabiler u. stärker fungistat. als 1. In den Sporangien von *Lycogala flavo-fuscum* u. *epidendrum*, *Stemonitis fusca*, *Tubifera ferruginosa*, *Mucilago spongiosa*, *Reticularia Lycoperdon* u. *Fuligo septica* wurden gegen Anaerobier akt. Substanzen erzeugt. *L. flavo-fuscum* enthält mindestens 2 Antibiotica, eines davon ist in W. unlösl. u. zeigt in Bzl.-Lsg. 3 Adsorptionsbanden. Aus *F. septica* wurden inakt. Melaninabbauprodukt u. 2 akt. Säuren gewonnen, die sich chem. u. biolog. sehr ähneln, an Tonerde adsorbierbar sind, im reduzierenden Medium gelb, im oxydierten Zustande farblos sind u. vom Vf. *Fuliginon E* u. *H* genannt wurden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 149—50. 12/7. 1948.) 342.4340

Hermon Darpoux und Albert Faivre-Amiot, *Über einen Actinomyceten mit bemerkenswerten bakteriolytischen Eigenschaften*. Vf. haben einen Actinomyceten isoliert, der vorläufig *Streptomyces 105* (I) genannt wird. Die von ihm gebildeten Antibiotica haben bakteriolyt. Eigg., bes. gegen Kulturen von *Phytomonas tabaci*, *Ph. mori*, *Ph. campestris*, *Ph. medicaginis*, *Ph. medicaginis* var. *phaseolicola*, *Erwinia phytophthora* sowie *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* u. *Bacillus subtilis*. Einige pflanzenpathogene Pilze, bes. *Sclerotinia libertiana* werden durch I in ihrem Wachstum gehemmt. — Durch *Phytomonas tabaci* infizierte u. durch 12std. Einbringen in eine I-Kultur behandelte Tabaksamen geben n., kräftige Pflanzen, während solche aus unbehandelten u. infizierten Samen zugrunde gehen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1146—48. 5/4. 1948.) 249.4340

Gabriel Segrétain und Edouard Drouhet, *Die Wirkung des Streptomycins in vitro und in vivo auf Torulopsis histolytica (= Torulopsis neoformans)*. Zu 5 ccm einer mit Torulopsis (I) beimpften Nährlsg. mit 2% Glucose u. 1% Pepton wurden 10—5000 Einheiten pro ccm Streptomycin (II), Penicillin oder Penicillin + II gegeben. Die Entw. der Mikroorganismen war mit u. ohne Antibiotica gleich. Für den Vers. in vivo wurde 10 Mäusen 0,3 ccm einer Suspension einer 48 Stdn. alten Kultur von I intraperitoneal gegeben. Davon wurden 5 Versuchstieren 10 Tage täglich 5000 Einheiten II injiziert. Sowohl die Verss. in vitro als auch in vivo zeigten keine Wrkg. der angewandten Antibiotica auf Torulopsis histolytica. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 319—20. März 1948. Inst. Pasteur.) 362.4340

Tom Fite Paine und Maxwell Finland, *Streptomycinempfindliche, -abhängige und -unempfindliche Bakterien*. Durch Einw. starker Streptomycin (I)-Konz. auf scheinbar einheitlich empfindliche Stämme von *Staph. aur.*, *E. coli*, *Ps. aeruginosa* u. *P. morgani* wurden resistente sowie I-abhängige Varianten gewonnen. Die Grenzkonz. an I für die empfindlichen (Beginn des Wachstums) u. für die abhängigen (Ende des Wachstums) Varianten waren annähernd dieselben. Während die resistenten Stämme sofort einheitlich isolierbar waren, konnten die abhängigen Varianten erst durch mehrere Subkulturen in I-haltigen u. -freien Nährlsgg. rein gewonnen werden, auch aus Einzelkolonien, die jedoch zunächst noch nebeneinander empfindliche u. abhängige Organismen enthalten hatten. — Es werden Vermutungen über den Wirkungsmechanismus angeführt. (Science [New York] 107. 143—44. 6/2. 1948. Boston, City Hosp. and Harvard Med. School.) 107.4340

Hamilton H. Anderson und Yin-Ch'ang Chin, *Antibiotische Wirksamkeit von Subtilin und Streptomycin in Gegenwart von BAL*. Im Hinblick auf die unterschiedliche Beeinflussbarkeit der Aktivität von Subtilin (I) u. Streptomycin (II) durch NaCl wurde die Wrkg. von einem Sulphydrylgruppen tragenden Körper (BAL = 2,3-Dimercaptopropanol) auf I u. II untersucht. Die bakteriostat. Wrkg. von I u. II auf 3 pathogene (zwei humane, ein bovinum) u. 1 apathogenes Mycobacterium wurde durch selbst noch nicht wirksame Dosen von BAL (1:10<sup>6</sup>) verstärkt, bei I mehr als bei II. Bei Testung am *Micrococcus lysodeieticus* blieb die Wrkg. von I unverändert, während II sogar inaktiviert wurde. (Science [New York] 106. 643—44. 26/12. 1947. San Francisco, Univ., Pharmacol. Labor.) 107.4340

Frederick Ebersson, *Microbes militant: a challenge to man; the story of modern medicine and control of infectious diseases*. New York: Ronald Press. 1948. (411 S.) \$4,50.

Arthur Trautwein Henrici, *The biology of bacteria; an introduction to general microbiology*. 3rd ed. Boston: Heath. 1948. (591 S. m. Abb. u. Diagr.) \$5,50.

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

W. Ralph Singleton, *Zucker in den Stielen reinerbiger Maisrassen*. Eine Maiszucht-rasse (C 103) enthielt im Saft ihrer Stiele einen dem Zuckerrohr entsprechenden Zuckergeh. (5,72% Saccharose, 1,80% Invertzucker). Alle anderen untersuchten reinen Rassen u. Bastarde enthielten weniger Zucker, vor allem bei ungestörter Fruchtentwicklung. Der hohe Zuckergeh. von C 103 scheint eine rezessive Anlage zu sein. Die Züchtung entsprechender Rassen hätte Sinn zur Zuckergewinnung (nach dem Ernten der Kolben) u. zur Erhöhung des Nährwertes der Maispflanzen als Futter. (Science [New York] 107. 174. 2/4. 1948. New Haven, Conn., Agric. Exp. Stat.) 273.4420

M. G. Edwards, *Der Pyrethringehalt ungetrockneter Blüten von Chrysanthemum cinerariaefolium, bestimmt durch Extraktion mit Petroläther*. Vf. beschreibt das Verf. zur Gewinnung von Pyrethrin I u. II aus frischen Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium*: Mahlen in Ggw. von PAe., Extraktion in 3 Stufen mit Petroläther. Zum Vgl. werden Blüten nach Lufttrocknung, Trocknung bei 55° oder nach einem techn. Verf. extrahiert. Die Ausbeuten werden auf das Trockengewicht der Blüten bezogen. Frische Blüten enthalten die gleiche Menge Pyrethrin I u. etwa 10% mehr Pyrethrin II als vorsichtig getrocknete. Bei Trocknung nach handelsüblichem Verf. entsteht ein Verlust von 3—4% Pyrethrin I u. 12—13% Pyrethrin II. (J. Soc. chem. Ind. 67. 379—82. Okt. 1948. Nairobi, East African Res. Board.) 273.4420

Gordon Haskell, *Wirkung tiefer Temperaturen auf die Keimung reinerbiger Linien beim Mais*. Reinerbige Maissorten wurden in Gefäßen mit Ackerboden ausgelegt u. verschied. Tage lang bei 4,5° bzw. 10° aufbewahrt, ehe sie in wärmerer Umgebung zum Keimen kamen. Behandlung bei 10° während 8 Tagen setzte die Keimung auf 50% herab. Die Wrkg. bei 4,5° war geringer, weil im ersten Fall noch der Einfl. der pathogenen Bakterien hinzukam. Zur Züchtung winterharter Sorten sollte die Behandlung



bei 10° erfolgen, damit auch die Resistenz gegen Bakterieneinfl. gesichert ist. (Science [New York] 107. 150. 6/2. 1948. New Haven, Conn., Agric. Exp. Stat.) 273.4455

J. Klosa, *Über einige die Keimung von Samen und das Wachstum von Bakterien hemmende Substanzen aus Vegetabilien*. Nach kurzer Besprechung der bei der Keimung tätigen Enzyme kommt Vf. auf wachstumshemmende ungesätt. Lactone zu sprechen, *Blastokoline* genannt. Hierher gehören z. B. die *Penicillinsäure* als  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Lacton, die im flüchtigen Öl der Vogelbeeren vorhandene *Parasorbinsäure*, ferner das *Patulin* in *Penicillium*- u. *Aspergillus*arten. Vf. untersuchte die Wrkg. verschied. anderer, nicht den charakterist. ungesätt. Ring enthaltender, in Pflanzen vorkommender Stoffe auf die Keimung von Samen: *Anethol*, *Thymol*, *4-Chlorthymol*, *Cymol*, *Fenchon*, *l-Borneol*, *dl-Campher*, *Menthol*, die äther. Öle von Thymian, Fenchel, Pfefferminze, Kamille, Schafgarbe u. Zwiebel (*Allium cepa*). Hemmend wirken nur *Thymol* (1:2000) u. *4-Chlorthymol* (1:3000). Nach Waschen der Samen konnte die Hemmung rückgängig gemacht werden. Alkohol. Lsgg. hemmen ihres A.-Geh. wegen. Verss. an Erbsen (*Pisum sativum*) ergaben Beeinflussung der Keimung u. Wurzellänge bereits durch 1% Alkohol. Von den äther. Ölen ist das der Zwiebel am besten wirksam. Die äther. Öle wurden in warmem W. gelöst bzw. durch Schütteln fein verteilt; die Samen wurden in dieser Lsg. 24 Stdn. lang gequollen. Steigende Quelltemp. steigert die hemmende Wirkung. Waschen mit W. beseitigt auch hier ganz oder zum größten Teil die Hemmung. Auch die nach den Vorschriften der Pharmakopöe hergestellten Destillatwässer zeigen analoge Eigenschaften. Auch das äther. Öl der Schafgarbe hemmt die Keimung. Vf. vermutet, daß die Wrkg. hier einem noch unbekanntem Lacton zuzuschreiben ist. Zwiebelöl wird in Analogie zu den Versuchsergebnissen als Mittel gegen Infektionserkältungskrankheiten verwendet. Keimhemmung u. baktericide Wrkg. werden so erklärt, daß die Hemmungsstoffe sich mit den W.-Moll. an die Eiweißkomponente der Enzyme anlagern u. eine Wechselwrkg. hervorrufen, die sich auf das Zellplasma auswirkt u. bestimmte Lebensvorgänge beeinflusst. Keimhemmung ist keine Vergiftung oder Lähmung der Enzyme, die eine dauernde Störung hervorruft. (Pharmazie 3. 410—15. Sept. 1948. Udersleben a. Kyffh., Organ.-Chem. Laborr.) 342.4455

E. R. Stromme und C. L. Hamner, *Verzögertes Reifen von Bohnenpflanzen durch Besprengen mit geringen Konzentrationen von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure*. Die Verss. wurden mit einer bestimmten Bohnenrasse im Gewächshaus u. im Feld durchgeführt, das Besprengen mit Lsgg. von *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure* (Konz. von 0,1, 0,01 u. 0,001<sup>0/100</sup>) erfolgte nach Entfaltung der ersten Blätter. Bei den behandelten Pflanzen wurde das Wachstum der Seitenknospen gefördert u. die Reifezeit um etwa 2 Wochen verlängert. Der Fruchtansatz schien gesteigert, die entwickelten Früchte waren jedoch nicht zahlreicher als bei den Kontrollen. (Science [New York] 107. 170—71. 2/4. 1948. East Lansing, Mich., State Coll., Dep. of Horticulture.) 273.4485

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

C. A. Mawson, *Honigtau an Linden*. Vf. untersuchte den Tau, der während des trockenen Sommers 1947 in großer Menge durch *Therioaphis tiliae* L. auf Lindenblättern ausgeschieden wurde. Die Hälfte des Trockengewichts bestand aus Zuckern (durchschnittlich mehrere kg pro Baum!), u. zwar neben freier *Glucose* u. *Fructose* hauptsächlich aus *Saccharose*. (Nature [London] 161. 176. 31/1. 1948. Reading, Royal Berkshire Hosp., Patholog. Labor.) 273.4520

Colette Randavel, *Untersuchungen über das Vorkommen der Ribonucleinsäure im Chondriom verschiedener Organe der weißen Maus. Technik. Erste Beobachtungen*. Bei Fixierung mit ZENKER-Formol (HELLY) ohne Nachfärbung bleibt das Chondriom erhalten, u. eine spätere *Ribonuclease* (I)-Wrkg. u. Färbung mit UNNAS Methylgrün-Pyronin-Lsg. (II) werden ermöglicht. Die Präpp. wurden direkt oder nach I-Wrkg. mit II oder mit Toluidinblau (III) gefärbt. Mit dieser Meth. wurden in den Zellen verschied. Organe der Maus (Dünndarm, Leber, Speicheldrüse, Niere, Nebenhoden, LEYDIG-Zellen der Testikel, Ganglienzellen) durch II oder III färbbare Körner u. kleine Fasern beobachtet, die ihre Färbefähigkeit nach I-Wrkg. verlieren. Sie enthalten also *Ribonucleinsäure*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 392—93. März 1948. Inst. d'embryologie et de morphologie expérimentale.) 362.4520

Colette Randavel, *Untersuchungen über das Vorkommen der Ribonucleinsäure im Chondriom verschiedener Organe der weißen Maus. Erörterung der Ergebnisse*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit ZENKER-Formol (HELLY) fixierte Schnitte wurden mit UNNAS Methylgrün-Pyronin-Lsg. (II) gefärbt, fotografiert, dann entfärbt, nach *Ribonuclease* (I)-Wrkg. mit *Ferrihämatoxylin* (IV) wieder gefärbt u. nochmals fotografiert. Der Vgl. der beiden Bilder eines Schnittes der verschied. Organe, bes. der Leberzellen,

zeigt, daß die mit II gefärbten Teile *Chondriosomen* sind, die *Ribonucleinsäure* enthalten, daß sie aber nur ein Teil des gesamten Chondrioms sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 394—95. März 1948.) 362.4520

Colette Randavel, *Untersuchungen über das Vorkommen der Ribonucleinsäure im Chondriom verschiedener Organe der weißen Maus. Wirkung der Ribonuclease auf die Färbbarkeit des Chondrioms und des Ergastoplasmas durch Ferrihämatoxylin.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Ribonuclease (I)-Wrkg. vor der Färbung mit Ferrihämatoxylin unterdrückt die Siderophilie (Färbbarkeit durch die Eisenverb.) des Ergastoplasmas u. des Cytoplasmas, aber nicht des Chondrioms. Mit dieser Meth. ist also das Chondriom nachweisbar. Für die I-Wrkg. wird eine Dauer von 45 Min. bei 50° empfohlen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 395—96. März 1948.) 362.4520

Ralph I. Dorfman, *Untersuchungen über die biologische Auswertung von Hormonen. Die Auswertung von Testosteronpropionat und von Androsteron durch eine Hahnenkammablenmethode.* 2—3 Tage alten Hähnchen werden die Androgene durch 7 Tage in einer Gesamtmenge von 0,35 ccm Maisöl in den Kamm eingerieben. Unter Verwendung der Berechnung von FRANK (vgl. Endocrinology 31. [1942.] 63) u. beim Arbeiten in einem Dosenbereich zwischen 20 u. 40  $\gamma$  Androsteron hatte die Meth. einen mittleren Fehler von 13%. Bei der Auswertung von Testosteronpropionat ergibt die Beziehung zwischen dem log der Dosis u. dem log der Zunahme des Kammgewichts eine gerade Linie. Bei gleichzeitiger Benutzung eines Standardpräp. u. bei einer Gesamtzahl von 96 Küken war die Genauigkeit der Auswertung —17 u. +21%. (Endocrinology 42. 1—6. Jan. 1948. Cleveland, O., Western Reserve School of Med., Dep. of Med. and Biochemistry, and Lakeside Hosp.) 120.4559

Ralph I. Dorfman und Adeline S. Dorfman, *Untersuchungen über die biologische Auswertung von Hormonen. Die relative Reaktivität des Kammes verschiedener Hühnerassen auf Androgene.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit der gleichen Technik wird die Empfindlichkeit von 3 Hühnerassen [weiße Leghorn (I), Rhode Island Rote (II) u. Barred Rocks (III)] in einem Dosenbereich von 2 bzw. 40—20480  $\gamma$  untersucht. Die Kammgröße unbehandelte Kontrolltiere nahm in der Reihenfolge I—II—III ab. Dies galt für beide Geschlechter. Unter Benutzung der minimal wirksamen Testosteronpropionatdosis als Vergleichsmaßstab waren I 15mal empfindlicher als II u. 20mal empfindlicher als III. Bei weiblichen Tieren waren I 10mal empfindlicher als II u. 20mal empfindlicher als III. Die Neigung der Regressionslinie war bei allen 3 Rassen gleich. Unter Berücksichtigung der Parallelverschiebung der Regressionslinie u. unter der Annahme der Empfindlichkeit von I = 100 war bei Männchen die Empfindlichkeit von II = 10 u. von III = 1,8, bei Weibchen von II = 8,9 u. von III = 1,8. (Endocrinology 42. 7—14. Jan. 1948.) 120.4559

Dan H. Moore, *Wirkung reziproker Steroidbehandlung auf das elektrophoretische Verhalten von Hühnerseren.* Unterss. des elektrophoret. Verh. der Sera von Hühnern (Rhode Island Rote). Geschlechtsdifferenzen treten nach dem 175. Lebenstage auf. Behandlung mit dem konträren Sexualhormon (0,1 mg  $\alpha$ -Östradioldipropionat bzw. 0,2 mg Testosteronpropionat täglich durch 14 Tage intramuskulär oder Gaben von 1 mg der beiden Hormone an Kapaunen durch 18 Tage) kehrte die Verhältnisse um. Der größte Teil der durch die Geschlechtsdifferenzen bedingten Unterschiede war durch Ae.-Extraktion der Seren nach McFARLANE zu beseitigen. Verluste an N bei dieser Extraktion lassen auf Anwesenheit sehr fester Lipoid-Eiweiß-Komplexe schließen, die für die geschlechtsbedingten Unterschiede des elektrophoret. Verh. verantwortlich gemacht werden. (Endocrinology 42. 38—45. Jan. 1948. New York City, Columbia- Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Electrophoresis Labor.) 120.4559

George B. Wislocki und Edward W. Dempsey, *Die chemische Histologie und Cytologie der Zirbeldrüse und Neurohypophyse.* Vergleichende Unterss. an Rhesusaffen. Durch die Anordnung der Blutgefäße u. des diese umgebenden Bindegewebes, ferner durch die Färbbarkeit mit Azofarbstoffen in vivo unterscheiden sich Zirbeldrüse (I) u. Neurohypophyse (II) deutlich vom übrigen Gehirn. Obwohl ihre Parenchymzellen letzterem entstammen, nähern sie sich in ihren Eigg. mesenchymalen Organen. Durch die cytochem. Unterss. werden die Parenchymzellen von I charakterisiert durch große, chromatinreiche gelappte Kerne, einen hohen Ribonucleoproteingeh. des basophilen Protoplasmas, einen Geh. an alkal. Phosphatase u. Spuren von Glykogen, während die Parenchymzellen von II im Protoplasma Lipoidtröpfchen u. alkal. Phosphatase, nur Spuren von Ribonucleoproteiden u. kein Glykogen enthalten. (Endocrinology 42. 56—72. Jan. 1948. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Anatomy.) 120.4560

H. Küchmeister und O. Jacobs, *Erfahrungen mit der Methylthiouracilbehandlung der Hyperthyreosen.* Methylthiouracil (I) hat gegenüber Thiouracil den Vorteil geringerer

Nebenwrkkg., ist rascher wirksam u. erzeugt geringere Drüsenhyperplasie. Während bei leichten Hypothyreosen die Erfolge nicht überzeugend sind (hier bleibt die sedative Behandlung die Meth. der Wahl), ist I-Behandlung die wirksamste konservative Therapie des mittelschweren u. schweren Basedow. Der Grundumsatz nimmt ab, das Gewicht steigt an, die Tachycardie geht zurück. Nur Fälle von großen Strumen mit Verdrängungserscheinungen oder I-Versager sind operationspflichtig. Als Nebenwrkg. sind Agranulocytose u. eine Sensibilisierung für cancerogene Stoffe zu beachten. (Therap. Gegenwart 1948. 49—53. Hamburg-Eppendorf, Univ., II. Med. Klinik.) 130.4562

L. I. Pugsley und Sybil Rampton, *Die Auswertung von Insulin beeinflussende Variable*. Bei der Auswertung von *Insulin* an Kaninchen kann mit Vorteil die intravenöse Injektion des Versuchs- u. des Standardpräp. benutzt werden. Eine einzige Blutzuckerbest. 50 Min. nach der Injektion ist ausreichend. Bei Benutzung dieser vereinfachten Technik wird befriedigende Genauigkeit bei einem Minimum von Zeit- u. Arbeitsaufwand unter ausgesprochener Schonung der Versuchstiere erzielt. (Endocrinology 42. 31—37. Jan. 1948. Ottawa, Canada, Dep. of Nat. Health and Welfare, Food and Drug Labor.) 120.4564

Arnold G. Ware, Robert C. Murphy und Walter H. Seegers, *Die Wirkung von Ac-Globulin bei der Blutgerinnung*. Die Wirksamkeit von *Ac-Globulin* (I), einem von den Vff. aufgefundenen wirksamen Faktor, der die Aktivierung von gereinigtem Prothrombin (II) durch Thromboplastin (III) vermehrt, ist im Serum größer als im Plasma, wie durch Kurvenbilder wiedergegeben wird. Die Funktion von I kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden: 1.  $II + III \xrightarrow{Ca^{++}}$  Thrombin; 2.  $Plasma-I \xrightarrow{Thrombin}$  Serum-I; 3.  $II + III \xrightarrow{Serum-I}$  Thrombin; 4.  $Fibrinogen \xrightarrow{Thrombin}$  Fibrinausfällung. Vff. stellten fest, daß weder Serum-I noch Plasma-I III bei der Aktivierung von II in Ggw. optimaler Mengen an Ca-Ionen ersetzen kann. Das verwandte II wurde durch  $(NH_4)_2SO_4$ -Fällung nach der Meth. von SEEGERS (Arch. Biochemistry 6. [1945.] 85) erhalten u. besitzt eine spezif. maximale Aktivität von 23 000 Einheiten/mg Tyrosin. Diese wurde nach der Zweistufenmeth. bestimmt. (Science [New York] 106. 618—19. 19/12. 1947. Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Physiol.) 160.4573

C. G. Holmberg und C.-B. Laurell, *Histaminolytische Aktivität eines Kupferproteins im Serum*. Unters. an dem schon früher beschriebenen blauen Serumglobulin (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 459), das einen Cu-Geh. von 0,05% aufwies. Durch Behandlung mit einem Gemisch aus A. u. Chlf. u. Fraktionierung des Überstandes mit Ammonsulfat konnte ein Cu-Protein mit 0,36% Cu erhalten werden. Zusatz dieses Proteins zu männlichem Plasma in einer Endkonz. von 0,7 mg% Cu erhöhte die histaminolyt. Kraft des Plasmas auf das 400fache. Das blaue Cu-Protein scheint daher ein Bestandteil dieses Fermentsyst. zu sein. Dazu stimmt auch, daß die Zunahme der histaminolyt. Kraft des Plasmas während der Gravidität mit einem Ansteigen des Cu-Geh. einhergeht, sowie, daß dieses Cu an die Globulinfraktion gebunden ist. (Nature [London] 161. 236. 14/2. 1948. Lund, Dep. of Clinical Chem.) 120.4574

Ernst Ludwig Schäfer, *Epithelkörperchen-Insuffizienz und chronische Unterernährung*. (Vorläufige Mitt.) Unter den augenblicklichen Ernährungsbedingungen können durch Störungen im Kalk(I)-Nachschub u. mangelndes Fettangebot für die endocrine Regulation des I-Stoffwechsels erschwerte Bedingungen eintreten. Bei der alimentäre bedingten *Epithelkörpercheninsuffizienz* (infolge Aminosäuremangel gestörte Hormonsynth.) vermag der Organismus das I-Defizit nicht aus den Depots zu decken. Die Verschiebung des K/Ca-Quotienten zugunsten des K führt zu einer parasymphaticoton. Erregungslage des vegetativen Nervensystems; nächtliche Schweiße u. Paraesthesien vasalen Charakters werden in Beziehung zu I-Stoffwechselstörungen gebracht u. sprechen auf eine kombinierte *Calcium-AT 10*-Therapie gut an. (Med. Klin. 43. 236. April 1948. Düsseldorf, Med. Akad., I. Med. Klin.) 130.4586

Armin Süßenguth, *Fortschritte in der Lebensmittelindustrie*. (Vgl. auch MASSATSCH, C. 1949. I. 939.) Den Ausführungen von STREUDEL (C. 1948. I. 481) über die Verwendung von synthet. Fetten für die menschliche Ernährung wird lebhaft widersprochen mit dem Hinweis, daß dafür nur stark ungesätt. Fette (z. B. Pflanzenöle oder Lebertran) oder gesätt. Fette mit sehr kurzer Paraffinkette geeignet sind. Solche mit langer gesätt. Paraffinkette sind für die Ernährung fast wertlos, da sie fast restlos durch Darm u. Talgdrüsen wieder abgeschieden werden. Dies trifft schon für manche Margarintarten zu. Fette mit verzweigten Paraffinketten sind sogar giftig, wenn sich dies beim Genuß kleiner Mengen auch nicht auswirkt. Die entgegenstehenden Gutachten des Reichsgesundheitsamts aus der Zeit von 1933—45 sind wertlos, da sie nach Kenntnis des VI.

keine freien wissenschaftlichen Mitt. darstellen. (Pharmaz. Ztg. 84. 95. 15/2. 1948. Pasing-München.) 121.4586

A. Ss. Wetscher, *Eine Farbreaktion des Vitamins A bei der Adsorption an Bentonit und eine Methode zu seiner Bestimmung*. Auch Bentonit (I) gibt, bes. nach Bearbeitung mit 2nHCl, bei Adsorption von Vitamin A (II) oder Carotin eine intensiv blaue Färbung, wie sie verschied. Bestimmungsmethoden von II, z. B. mit SbCl<sub>3</sub>, zugrunde liegt. Das von Vf. verwandte Präp. von I besitzt die Zus.: 54,56(%) SiO<sub>2</sub>, 14,13 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,35 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,38 TiO<sub>2</sub>, 2,10 CaO, 3,15 MgO, 2,40 Na<sub>2</sub>O, 1,93 K<sub>2</sub>O, 6,5—12 H<sub>2</sub>O. Es ergibt sich hier die Möglichkeit einer chromatograph. Charakterisierung von II in Lsgg. von Bzn., Bzl., Dichloräthan, CCl<sub>4</sub>, Chlf. oder Xylol. Lösungsmittel wie Ae., Aceton, A., Methylalkohol, Methyläthylketon u. auch W. verhindern das Auftreten der Blaufärbung. Bei Vorliegen sehr geringer II-Mengen ist Chlf. den anderen Lösungsmitteln vorzuziehen. Die Erscheinung der Halochromie ist spezif. für II u. Carotinoide mit unverletztem Jononring. *Lycopin* aus Tomaten oder *Capsanthin* aus verschied. Früchten geben keine reine Blaufärbung, es treten grünliche Schattierungen auf.  $\beta$ -Jonon gibt bei Adsorption durch I eine ziegelrote, *Vitamin D<sub>2</sub>* eine rosa Färbung. *Citral* wie auch an der Luft oxydiertes II geben keine Färbung. Zur Best. von II auf Grundlage der gefundenen Halochromieerscheinung schlägt Vf. vor, 100—400 mg I mit 0,25—1,0 ml Leichtbzu. anzufeuchten, 0,25—1,0 ml der auf II zu prüfenden Lsg. hinzuzugeben, umzurühren u. nach Entw. der Blaufärbung diese mit einer geeichten Serie von 15 Proben von I + Ultramarin zu vergleichen. Wie Verss. zeigten, entspricht einem Farbbereich von 7—100 mg Ultramarin auf 1 g I eine Konz. von 2,5—20,2  $\gamma$  II in Chlf., oder 13,0—135,0  $\gamma$  II in Petroläther. Somit lassen sich mit Hilfe dieser 2 organ. Lösungsmittel II-Mengen von 2,5—135,5  $\gamma$  in 1 ml der zu untersuchenden Probe bestimmen. Detailliert beschreibt Vf. abschließend die Best. von II in *Fischöl* oder *Fischleber*. (БЮХИМИЯ [Biochimia] 13. 501—07. Nov./Dez. 1948. Krasnodar, Inst. für Lebensmittelindustrie.) 146.4587

Folke Jarl, *Untersuchungen über die Bedeutung des Vitamins D im Kaninchenfutter*. In der Tierversuchsstation der Schwed. Landwirtschaftlichen Hochschule durchgeführte Vitamin D-Verss. an wachsenden Kaninchen. In einer Versuchsreihe 1 traten bei Verabreichung einer gegenüber Ratten rachitogenen Kost, die als Ballaststoff 9% Stroh enthielt, ernste rachit. Erscheinungen auf; das Röntgenbild zeigte mangelhafte Verkalkung der Schienbeinepiphysen. In einer Versuchsreihe 2 wurde an 6 Gruppen von Kaninchen, von denen 3 trächtig waren, u. anschließend an die junge Generation bis zum Alter von 12 Wochen eine Diät aus Alfalfamehl (Luzerne) u. getrocknetem Zuckerrübenmark verfüttert, der variierende Mengen von Vitamin D<sub>3</sub> (I) beigemischt waren. Das Wachstum der jungen Kaninchen erwies sich als unabhängig von der Menge an I, das an die Mütter bzw. an die Jungen verabreicht worden ist. Das Ausmaß der Verkalkung der Schienbeine war nach dem Röntgenbild bei der Gruppe ohne I-Zulage geringer als bei der Gruppe mit I. Im Alter von 12 Wochen war die Verkalkung mit u. ohne I gleich. In einer Versuchsreihe 3 wurde kein Unterschied im Wachstum der Versuchstiere gefunden, wenn unterschiedliche I-Mengen bei einem Verhältnis von Ca: P = 9,1 in der Kost verabfolgt wurden. Das Ausmaß der Verkalkung lag niedriger, wenn die Extra-I-Gabe fehlte, nach 8wöchiger Fütterung aber war ein Unterschied nicht mehr erkennbar. In einer Versuchsreihe 4 ließen sich weder krankhafte Anzeichen noch Unterschiede im Wachstum bei 3 Gruppen von Kaninchen feststellen, wenn eine Kost verabfolgt wurde, die 1. 3% I-Konzentrat, 2. handelsgängiges Fischöl (hinsichtlich I-Geh. auf 1. eingestellt) oder 3. keine Extra-I-Zulage enthielt. Es wird gefolgert, daß wachsende Kaninchen keiner Zulage von Vitamin D in Form von Fischöl oder anderer Art bedürfen. (Lantbrukshögskolan, Husdjursförsöksanst., Medd. Nr. 29. 5—40. 1948. Norrtälje.) 294.4587

Hans Wanntorp und Gunvor Nordlund, *Die chemische Bestimmung von Vitamin E in tierischen Materialien*. Zur chem. Best. von Vitamin E (*Tocopherol*) (I) in tier. Material gibt die Meth. von EMMERIE u. ENGEL (C. 1939. I. 3022; II. 2942; 1943. II. 1974) die besten Ergebnisse. Die Extraktion von I erfolgt am besten nach vorangegangener Verseifung des zu untersuchenden Materials. Wie festgestellt wurde, ist das sonst in alkal. Lsg. sehr oxydationsempfindliche I im natürlichen Material durch andere Substanzen geschützt. Zur Entfernung störender Begleitsubstanzen wird der Ae.-Extrakt einer Adsorption an vorherbehandeltem *Floridin XXF* unterzogen. Bei dieser Arbeitsweise scheint eine Mol.-Dest. von I, die bei 100° in 1 Stde. ohne Verluste durchzuführen ist, entbehrlich. — Best. von I in *Blutserum*: Zu 20 ccm Serum in einem 250-ccm-Scheidetrichter werden nacheinander 10 ccm 0,2nKOH-Lsg., 30 ccm neutrale Formaldehydlsg. (40%ig.) u. 30 ccm absol. A. gegeben. Luftausschluß durch

Aufleiten von Stickstoff ist erforderlich. Man extrahiert 1mal mit 50 u. 2mal mit je 25 ccm Ae., wobei man nach jeder Extraktion 10 ccm A. zum Serum zugibt. Die vereinigten Ae.-Extrakte werden unter N<sub>2</sub> nacheinander mit 2%ig. KOH-Lsg., 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dest. W. gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Absaugen u. Nachwaschen des Trockenmittels mit Ae. werden zu den Filtraten 10 ccm Bzl. zugegeben, zur Trockne verdampft u. der Rückstand mehrfach mit Bzl. abgedampft. Der wasserfreie Rückstand wird in 10 ccm Bzl. gelöst u. durch eine 25—30 mm hohe Säule von Floridin XXF filtriert. Nach dem Nachwaschen mit 20 ccm Bzl. zur Trockne verdampfen u. Rückstand in 5 ccm frisch hergestelltem Eisen-Dipyridyl-Reagens lösen (8 mg FeCl<sub>3</sub>, 20 mg  $\alpha$ . $\alpha$ '-Dipyridyl, 20 ccm Bzl., mit absol. A. auf 100 ccm auffüllen). Nach 5—60 Min. Extinktion im Photometer (PULFRICH mit Filter S 50) messen. Mol. Extinktionskoeff. von I L  $\frac{1\%}{1\text{cm}}$  = 369. Arbeiten bei künstlichem Licht ist empfehlenswert wegen des Anwachsens des Extinktionskoeff. im Licht. — Best. von I in *Muskeln, Leber* und anderen *Organen*: 5,00 g fein zerkleinertes Material mit 20 ccm alkohol. KOH-Lsg. (10%ig.) unter Stickstoff 30 Min. verseifen. Nach 3maliger Extraktion mit je 50 ccm Ae. wie oben beschrieben weiterarbeiten. Wegen des höheren Geh. an Vitamin A u. Carotinoiden wählt man eine 40—50 cm lange Säule zur Adsorption. — Vorbereitung von Floridin XXF: 200 g Floridin XXF, 25 g SnCl<sub>2</sub> in 500 ccm konz. HCl zum Sieden erhitzen. Nach Filtration durch eine Glasfritte mit 600 ccm A. u. dann mit 1,5—2 l Bzl. nachwaschen, dabei Floridin nicht trocken saugen. In einer Glasstöpsel- flasche unter Bzl. aufbewahren. — Nach dem hier beschriebenen Verf. wurden in Rinderleber 4—12 mg I/kg, in Pferdeserum 1,2—1,4 mg I/Liter gefunden. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 25. Nr. 6. 1—28. März 1948. Stockholm, State Veterin. Med. Inst.) 278.4587

Committee on Survey of Food and Nutrition Research of the Food and Nutrition Board, Survey of Food and Nutrition Research in the United States. 1947: A Compilation of Research Pertaining to Foods and Nutrition in Academic, Governmental, and Industrial Laboratories. Washington: Food and Nutrition Board, National Research Council. 1948. (306 S.) \$ 1.—

E. O. Erbe-Knudsen, Diabetes Mellitus and Exercise: A Physiopathologic Study of Muscular Work in Patients with Diabetes Mellitus. Kopenhagen: G. E. C. Gads Forlag. 1948. (152 S. m. 39 Abb.)

Gregory Plnus, Recent progress in hormone research; proceedings of the Laurentian Hormone Conference. Vol. 3. New York: Academic Press. 1948. (378 S.) \$ 7,80.

Samuel Soskin, The endocrines in diabetes. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. 1948. (32 S.) \$ —,90.

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

Robert Birstenbinder, *Reine oder Kombinations-Therapie?* (Vgl. EICHENGRÜN, C. 1949. I. 945.) Anführung bekannter Beispiele für die sogenannte Kombinationstherapie, bei der die gemeinsame Anwendung mehrerer Heilmittel wirksamer ist als ihre getrennte Einwirkung. Vgl. mit chem. Rkk., bei denen sich Gemische anders verhalten als die Komponenten, z. B. Gemische von Lösungsmitteln (Bzl. + A.) gegenüber Acetylcellulose. (Pharmaz. Ztg. 83. 426. 15/12. 1947.) 121.4600

K. Henkel, *Meine Erfahrungen mit Ultraschall zur Behandlung von Neuritis und Asthma.* Nach kurzer Diskussion der Gefahren der Ultraschallbehandlung wird ein kurzer Erfolgsbericht bei Verss. an einer Reihe von Fällen gegeben. 15 Ischiasfälle u. 18 weitere Neuritisfälle wurden nach 10—15 Beschallungen von 10—15 Min. Dauer, die unter Bewegung des Sendekopfes entlang des Nervenverlaufs durchgeführt wurden, zu je einem Drittel geheilt bzw. gebessert, während der Rest nicht beeinflusst wurde. Bei 12 Asthmafällen wirkte die Beschallung des Thorax unter Aussparung des Herzens in 10 Fällen günstig. Bei 5 Fällen von Epicondylitis wurden nur 2 Erfolge erzielt. Ein schwerer Fall von Morbus BECHTEREW wurde nach 10 Beschallungen wieder arbeitsfähig. Im Selbstvers. stellte Vf. wesentliche Besserungen neurit. Beschwerden in seinem Amputationsstumpf durch Beschallung fest. (Strahlentherapie 77. 291—95. 1948. Garmisch.) 120.4604

F. Huidobro, R. Valdés und M. Dávila, *Der Einfluß des autonomen Nervensystems auf die Resorption einer hypertonen Glucoselösung durch den Darm.* Nüchternen Katzen in Nembutalnarkose wurde in eine Dünndarmschlinge eine Kanüle eingeführt, u. das Darmstück an beiden Seiten abgebunden. 4 ccm einer 10%ig. Glucose (I)-Lsg. wurden durch den Tubus in den Darm, dessen Gefäße u. nervöse Versorgung nicht unterbrochen waren, eingeführt. In regelmäßigen Abständen (5, 10, 15, 20, 30 usw. Min. nach Versuchsbeginn) wurde die Flüssigkeitsmenge gemessen u. an einer kleinen entnommenen Probe die I-Konz. bestimmt. Vagus- u. Sympathicusreiz durch Kondensatorentladungen. — 3 Versuchsreihen: 1. Unter *Atropin, Prostigmin* u. *Ergotamin*. 2. Splanchnicusreizung mit u. ohne Nebenniere. 3. Vagusreizung. Dabei wurden die Verän-

derungen der Flüssigkeitsmenge u. der I-Konz. im Darm beobachtet. Leerverss. zeigten Flüssigkeitsvolumenzunahme in den ersten 30 Minuten. Nach 60 Min. Verminderung bis auf ungefähr den Ausgangswert. Schnelle Zuckerresorption in den ersten 15 Minuten. Unter Atropin wird das Volumenmaximum schon nach 20 Min. erreicht. Das Gesamtvolumen ist in bezug auf den Leerverss. geringer. Unter Prostigmin (0,0005 g/kg) zeigt sich das größte Vol. nach 35 Minuten. Die absol. Flüssigkeitsmenge war am größten, bezogen auf den Leerverss. u. alle anderen untersuchten Stoffe. — Ergotamin bewirkt Volumenzunahme u. verringert die Resorptionsgeschwindigkeit bei parallelem Kurvenverlauf zu den anderen Kurven. Splanchnicusreizung, auch nach Nebennierenzerstörung, beeinflusst das Flüssigkeitsvol. nicht wesentlich. Die Absorption der I wird ebenfalls nicht wesentlich beeinflusst. Nach Nebennierenentfernung steigt allerdings die Absorptionsgeschwindigkeit. Nach Vagusreizung Zunahme des Vol. u. Beschleunigung der Absorption. Reiz an den zerschnittenen Vagi führt auch zur Resorptionsbeschleunigung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92, 336—44. März 1948. Santiago, Chile, Catholic Univ., Dep. of Pharmacol. and of Biological Chem.) 441.4608

A. Jullien, *Ist die toxische Substanz der Drüse der Purpurschnecke ein Cholin-derivat?* Als Versuchstiere dienten vor der Reede von Toulon allg. vorkommende Fische (Boops, Pagellus, Sargus u. a.), denen die Cholinerriv. im Vgl. zum Gesamtextrakt der Drüse der *Murex trunculus* in die Bauchhöhle injiziert wurden. Die Fische vertrugen in gleicher Weise ohne Störung; bis zu 600  $\gamma$  *Acetylcholin* mit u. ohne *Anticholinesterase* (Eserin oder Prostigmin), 100—1000  $\gamma$  *Propionylcholin* mit u. ohne Prostigmin, 100  $\gamma$  *Benzoylcholin* perchlorat, 1000  $\gamma$  *Acetyl- $\beta$ -methylcholin*, 50—1000  $\gamma$  *Cholin* salpetersäureester, 100—1000  $\gamma$  *Bromcholin* bromid u. 50  $\gamma$  *Carbaminocholin*. Diese Mengen übertreffen alle die tödliche Dosis des Extraktes der Hypobranchialdrüse mehrfach. — Behandelte man den Gesamtextrakt der Drüse im Brutschrank mit *Serumcholinesterase*, so wird er vollständig inaktiv, gegenüber dem Blutergemüskel u. verliert in gleicher Weise seine curareähnlichen Eigg. im Froschversuch. Das Toxin der Drüse ist also kein Cholin-derivat. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 101—12. Jan. 1948. Besançon, Labor. Zool.; Tamaris-sur-Mer, Stat. Biol.) 362.4608

Georg Banzer, *Novocain in der Therapie*. Heute erfährt das *Novocain* über Infiltrations-Leitungs- u. Spinalanästhesie hinaus eine Erweiterung seines Indicationsgebietes. Die Wrkg. bezieht sich auf sensible, motor. u. sympath. Nerven, auch das Zentralnervensyst. ist betroffen. Die subcutane Injektion wirkt lokalanästhet. u. lähmend auf das autonome Syst. u. führt durch Lsg. von Gefäßspasmen zu besserer Durchblutung. Ein großes Anwendungsgebiet sind allerg. Erkrankungen, Ulcus (Dämpfung des vegetativen Tonus), akuter Lungeninfarkt, Pleuritis (intrapleurale Anwendung). Im Stadium klin. Prüfung befindet sich die bei inneren Erkrankungen sehr langsam anzuwendende i. v. Injektion am liegenden Kranken (1—3 cem 1%ig. Lsg., 1—2mal je Woche). Cave Kreislaufkranke. Vergiftungserscheinungen bei rascher i. v. Injektion u. Urethralanästhesie betreffen die lebensnotwendigen Zentren. (Therap. Gegenwart 1948. 68—69. Berlin-Charlottenburg, Paulinenhaus.) 130.4614

Gruner, *Über Neosal in der Hals-, Nasen- und Ohrenheilkunde*. Die klin. Prüfung des *Neosals*, in dem gegenüber dem früher verwendeten der antispast. Bestandteil Octinum durch das hydrierte Octinum ersetzt ist (vgl. Therap. Gegenwart 83. [1942.] Nr. 8) als Analgeticum (6—25 Tropfen) in der Hals-, Nasen- u. Ohrenheilkunde ergab in der Wirkungsstärke (Eintritt u. Dauer der Wrkg.) keinen Unterschied, Nebenwrkgg. wie leichte Übelkeit, Schwindel u. Herzklopfen traten etwas häufiger auf, Gewöhnung war geringer als beim alten Präparat. Es erwies sich bes. wirksam bei Kopfschmerzen aller Art u. bei Schmerzen im Zusammenhang mit Tumoren. (Therap. Gegenwart 1948. 67—68. Stuttgart, Katharinenhosp.) 130.4614

R. Wawersig, *Gonorrhöbehandlung bei Fehlen von Penicillin*. Durch eine von vornherein kräftige Behandlung der Gonorrhö mit *Sulfonamiden* läßt sich die Entstehung von resistenten Erregern verhindern u. durch Verb. mit *Olobintin*-(Terpentinöl) u. *Pyrifera*nwendung eine prim. Resistenz brechen. Nach der Aufnahme werden 1,5 cem 40%ig. Olobintin intramuskulär gegeben, ab 3. oder 4. Tag täglich 5mal 3 Tabletten Eleudron 4 Tage lang u. jeden Tag abends 1 Stde. nach der letzten Eleudrontablette 50—100 E. Pyrifera. In Ermangelung von Penicillin kann dieses alte Verf. in den meisten Fällen ausreichen. (Therap. Gegenwart 1948. 54—55. Neuruppin, Kreiskrankenhaus.) 130.4619

J. Klosa, *Penicillin, seine Haltbarkeit und praktische Anwendung*. Vf. warnt vor der öfters beobachteten allzu unkrit. Anwendung von *Penicillin* u. weist auf dessen begrenzte Haltbarkeit (höchstens 3 Monate) hin. (Pharmaz. Ztg. 84. 142. 15/3. 1948. Udersleben a. Kyffhäuser, Organ.-Chem. Labor.) 149.4619

Nicholas P. Sullivan, Alfred T. Symmes, Henry C. Miller und H. W. Rhodehamel jr., *Ein neues Penicillin mit verlängertem Blutspiegel*. Durch Verb. von Procain (=Novocain) mit Penicillin G wird ein kristallisierter Komplex mit 940 E./mg erhalten, der infolge seiner Schwerlöslichkeit (ca. 7000 E./ccm) sowohl in Öl wie in Öl-Wasser-Emulsion oder in physiol. NaCl-Lsg. zur Erzielung verlängerter Wrkg. angewandt werden kann. Nach nur einmaliger Injektion von 300000 E. in Öl wird noch nach 24 Stdn., bei Applikation von einmalig 900000—1200000 E. auch noch nach 36—48 Stdn. ein therapeut. ausreichender Blutspiegel gefunden. (Science [New York] 107. 169—70. 2/4. 1948. Indianapolis, General Hosp.) 107.4619

H. H. Brennecke und W. Jung, *Lokale Penicillinapplikation bei Vulvovaginitis gonorrhoeica*. Als Verbesserung der bisher unbefriedigenden Penicillintherapie der Vulvovaginitis gonorrhoeica wird empfohlen, durch leichte Tamponade der Vagina mit einem penicillingetränkten Gazestreifen die intramuskuläre Anwendung zu unterstützen, um so auch in resistenten Fällen einen Heilungserfolg bei wesentlich verkürzter Behandlungsdauer zu erzielen (13 Fälle). (Therap. Gegenwart 1948. 55—57. Rheinhausen, Bertha-Krankenhaus.) 130.4619

Hans Stäglic, *Über Möglichkeiten der arzneilichen Verwendung von Rheum palmatum und Rh. undulatum*. Zugleich ein Beitrag zur vergleichenden Pharmakologie der Laxantia (Südttsch. Apotheker-Ztg. 88. 332—33. 15/10. 1948.) 306.4620

M. A. Wein, *Arsenoxyde bei chronisch abwechselnder Anwendungsmethode*. VI. behandelt über 1000 Kranke mit Mapharsen u. 172 mit Novarsenol (Gesamtmenge der verabreichten Präpp. 0,45—1,2 g je Behandlung). Bei höheren Dosen wird die WASSERMANN-Rk. schneller negativ, nach dem 3. Behandlungskurs gleichen sich ihre Prozentsätze aus. Es werden fast 100% erreicht. Bessere Wrkg. von Novarsenol wird nicht festgestellt. Rückfälle zu positiver Rk. werden fast ausschließlich bei ungenügend behandelten Kranken beobachtet. Bei Fällen, die neben As-Oxyden noch Hg-Lsgg. bzw. Biochinol erhielten, werden Erkrankungen des Zentralnervensyst. gefunden. Die As-Oxyde selbst erweisen sich als gut verträglich, auch bei sehr hohen Dosen innerhalb kurzer Zeit, vor allem wird keine Vermehrung der Ikterusfälle beobachtet. Schädliche Folgen bei Graviden treten nicht ein. VI. empfiehlt eine Gesamtdosis von 1,2 g Sowarsen innerhalb 6 Wochen bei Verabreichung 3mal wöchentlich. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 4. 19—26. Juli/Aug. Zentralinst. für Haut- u. Geschlechtskrankh. beim Gesundheitsminist. der UdSSR.) 424.4624

M. M. Sheltakov, *Über die Ablagerung von Salvarsanverbindungen in den Histocyten der mit der Quecksilberquarzlampe bestrahlten Haut*. Die Haut bildet ca. 18% des Körpergewichts,  $\frac{3}{4}$  davon entfällt auf bindegewebige Anteile. Im Tiervers. werden koll. Farbstoffe von Histocyten der Unterhaut aufgenommen. Bei der z. B. mit Wärme gereizten Haut ist die Aufnahmefähigkeit vermehrt. Dasselbe gilt für die Aufnahme von Salvarsan durch die Haut. Da dieses aber einen viel höheren Dispersionsgrad hat als die grob dispersen Farbstoffe, wird es auch stärker resorbiert. Die mit einer Erythemdosis Quarzlicht bestrahlten Hautteile eines Kaninchens speichern wesentlich mehr Salvarsan als unbestrahlte Kontrollbezirke. Dasselbe wird bei kranken Menschen beobachtet, bei denen die bestrahlten Hautteile 4mal soviel Salvarsan speichern u. dessen Ausscheidung 2,5mal länger dauert. Da bei chron. Infektion die längere Dauer der Verweilzeit des Heilmittels im Körper günstig wirkt, wird die Erzielung eines Salvarsandepots in der Haut durch deren Bestrahlung empfohlen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1948. Nr. 2. 27—31. März/April. Moskau, Med. Inst. des Gesundheitsminist., Lehrst. für Haut- u. Geschlechtskrankh.) 424.4624

Félix-Pierre Merklen und Paul Bertaux, *Die Arsenurie und ihre Veränderungen während der Injektionen steigender Dosen Novarsenobenzol*. Der Stoffwechsel, die Umwandlung, Fixierung u. Mobilisierung in den Organismus eingeführter Arsenverb. wird durch zahlreiche individuelle u. andere Faktoren beeinflusst. Die Arsenurie ist nur ein ungenauer Reflex der Arsenretention des Organismus. In der Mehrzahl der Fälle steigen die Arsenuriewerte fortschreitend mit der Erhöhung der injizierten Novarsenobenzoldosen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 313—15. März 1948.) 362.4624

D. D. Martin, F. S. Spring, T. G. Dempsey, C. L. Goodacre und D. E. Seymour, *p-Aminosalicylsäure in der Tuberkulosebehandlung*. An Stelle der mühsamen Darst. der p-Aminosalicylsäure (I) aus p-Nitrosalicylsäure wurde die direkte Carboxylierung von p-Aminophenol unter modifizierten KOLBE-Bedingungen durchgeführt, die nicht zu p-Oxyanthranilsäure, sondern zu I führt. Einige Derivv. der I erwiesen sich bes.

wirksam gegen den H<sub>27</sub>RV-Stamm von M. tuberculosis. (Nature [London] 161. 435. 20/3. 1948. Glasgow, Royal techn. Coll.; London, Grove Park L. C. C. Hosp.; Welwyn Garden City, Herts., Pharmaceut. Limit.) 130.4626

W. T. McClosky, M. I. Smith und J. E. G. Frias, *Die Wirkung von p-Aminosalicylsäure (PAS) bei experimenteller Tuberkulose*. Auf Grund der Beobachtungen von BERNHEIM (C. 1941. I. 217; II. 1865), daß Na-Salicylat mehr oder weniger die O-Aufnahme von Tuberkelbacillen begünstigt, untersuchte LEHMAN (Lancet 1946. I.) die antituberkulöse Wrkg. von p-Aminosalicylsäure (PAS) u. fand, daß sie in vitro stark hemmend wirkt; auch für Tiere ist die Verb. nicht sehr giftig. Nach SIEVERS (Svenska Läkartidn. 43. [1946.] 2041) konnte PAS das Wachstum von 19 verschied. Arten pathogener u. nichtpathogener Bakterien nicht verhindern, verhinderte jedoch das Wachstum von Tuberkelbacillen bei einer Konz. von 0,15 mg %. YOUNG (Quart. Bull. Northwestern Univ. med. School 20. [1946.] 420) fand, daß PAS mit 0,019 bis 0,156 mg% Wrkg. zeigte, „weiter daß streptomycinresistente Stämme beeinflußt werden u. daß bei tuberkulösen Mäusen, deren Nahrung 1% PAS enthielt, eine deutliche Wrkg. erkennbar war. Nach Verss. der Vff. vertrugen Ratten ohne weiteres in vitro 2 g/kg, Meerschweinchen per os 2 g/kg, Kaninchen in vitro als Na-Salz 0,5 g/kg. Bei Meerschweinchen wurde eine Kumulation festgestellt. Die Substanz wird gut vom Magen-Darm-Traktus vertragen; der Blutspiegel sinkt, in vitro gegeben, sehr rasch; etwa 80—90% werden anscheinend als Acetylverb. ausgeschieden. Hierbei wurde eine Verb. vom F. 225—226° isoliert, während der F. von PAS 150—151° ist; eine Diazotierung war erst nach saurer Hydrolyse möglich. — Es wurde PAS allein u. zusammen mit Streptomycin untersucht. Die mit Streptomycin u. PAS behandelten Tiere waren frei von Erscheinungen; der Zusatz von PAS war deutlich zu beobachten; allein gegeben, zeigt PAS kaum eine Wirkung. Eine Potenzierung der Wrkg. von Streptomycin durch PAS scheint nicht vorzuliegen, wie dies bei jenem u. Sulfonen (SMITH u. Mitarbeiter, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 64. [1947.] 261) festgestellt worden war. Bei einem Stamm menschlicher Tuberkelbacillen in Meerschweinchen war mit PAS allein kaum eine Wrkg. zu beobachten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 447 bis 453. April 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Div. of Physiol.)

159.4626

A. B. Rawitzki und I. M. Wilk, *Elektrophorese von Novocain im Bereich von Gefäß- und Nervensträngen des Halses bei der Bekämpfung der Dysphagie bei Kehlkopf-Lungen-Tuberkulose*. Die starken Schmerzen in Rachen u. Kehlkopf bei Tuberkulösen mit disseminierter Form des Prozesses zwingen vielfach die Kranken, auf jede Nahrungs- u. Getränkeaufnahme zu verzichten. Bei 53 solchen Kranken, bei denen die üblichen lokalen Behandlungsarten u. die intracutane Novocainblockade des Halses versagten, wurde die Dysphagie in 27 Fällen völlig, in 3 weiteren weitgehend beseitigt. Die Behebung dieser Schmerzen wirkte sich günstig auf den allg. u. psych. Zustand der Kranken aus. (Вестник Ото-Рино-Ларингологии [Nachr. Oto-Rhino-Laryngologie] 10. Nr. 2. 49—53. März/April 1948. Jalta, Zentralsanatorium Nr. 1 des Heeres.)

424.4626

Friedrich Wagner, *Klinischer und histologischer Befund des Sehnerven im akuten Stadium einer Methylalkoholvergiftung*. Der bei einer akut tödlich verlaufenden Methylalkoholvergiftung (I) erhobene histolog. Befund eines hochgradigen Opticus-ödems, einer Stauungspapille ähnelnd, spricht für die therapeut. Bedeutung der Lumbalpunktion zur Entlastung des Opticus u. des Gehirns. Die im Spätstadium der I auftretenden Degenerationserscheinungen am Opticus werden nicht als prim. am Opticus angreifende Wrkg., sondern als aufsteigende Degeneration gedeutet. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 112. 167—72. 1947. Leipzig, Univ., Augenklinik.)

130.4650

Donald G. Anderson and Chester S. Keefe, *The therapeutic value of penicillin; a study of 10,000 cases*. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards, 1948. (311 S.) \$ 7,—.

Chester S. Keefe and William L. Hewitt, *The therapeutic value of streptomycin (a study of 3,000 cases)*. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards, 1948. (302 S.) \$ 7,—.

W. N. Kemp, *Elementary anesthesia*. Baltimore: Williams & Wilkins, 1948. (320 S.) \$ 5,—.

Carl W. Walter, *Aseptic Treatment of Wounds*. New York: Macmillan Co. 1948. (372 S. m. Fig.) \$ 9,—.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Ulrich Weber, *Über einige Drogen im südlichen Vorderindien*. Übersicht. (Pharmaz. Ztg. 84. 385—89. 1/9. 1948. Marburg.) 306.4786

Wolfgang Weck, *Pharmakologisches von der Insel Bali*. Bericht über einheim. Drogen u. Heilmethoden. (Pharmaz. Ztg. 84. 389—92. 1/9. 1948.) 306.4786



Hans Ulrich Koepsch, *Vorschlag für einen Ersatz von Fruct. Anis. durch Fruct. Foenicul. im DAB. 6 im Land Sachsen-Anhalt.* VI. schlägt vor, bei der Herst. von Liquor Ammonii anisatus u. Tinctura Opii benzoica an Stelle von Anisöl die 20fache Menge Fructus foeniculi zu verwenden, die mit dem für das Präp. vorgeschriebenen A. extrahiert werden. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 160. Juni 1948.) 306.4790

Hermann Welte, *Ein Beitrag zur Tinctura Strophanthi DAB. 6.* Prakt. Anweisungen über die Herstellung. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 270—71. 15/9. 1948. Geisingen/Stg.) 306.4790

Helmut Häbel, *Fragen um die Zäpfchenbereitung in der Apotheke.* Die Eigg. der Grundmassen *Oleum Cacao*, *Suppositol*, *Lasupol*, *Postonal*, *Suppobasin* u. *Butyrium Tego* werden besprochen u. prakt. Hinweise gegeben. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 193—202. Juli 1948. Klotsche bei Dresden.) 306.4796

Armin Wankmüller, *Supponal O und ON — zwei neue Suppositorienmassen.* Die Eigg. der Massen werden beschrieben. Zu beachten ist, daß beide Silbersalze reduzieren. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 161. Juni 1948. Tübingen.) 306.4796

Hans Dietmann, *Die Eisentherapie und die Blaudschen Pillen.* Nachtrag zu der C. 1948. II. 104 referierten Arbeit. BLAUDSche Pillen wiesen beim Lagern eine geringe Abnahme des Geh. an FeII auf. — Bei FeCl<sub>2</sub> konnte keine Lipoidlöslichkeit festgestellt werden. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 336. 15/10. 1948. Göttingen.) 306.4804

H. Schönenberger, *Über die Sterilisation in Öl gelöster Pharmaka.* Die üblichen Verff. mit Tempp. bis 150° reichen nicht aus, um Erdsproren sicher abzutöten. Höhere Temp. verändert die Arzneimittel. Es wird daher Keimfiltration vorgeschlagen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 223—24. 15/8. 1948. Augsburg, Krankenhausapotheke.) 306.4836

Paul-Anton Runge, *Über Prüfungsmethoden der Zerfallbarkeit von Tabletten und Pillen.* Krit. Betrachtung der bisherigen Prüfungsmethoden. Eine eigene Meth. wird beschrieben. (Pharmaz. Ztg. 84. 380—82. 15/8. 402—06. 1/9. 1948.) 306.4880

Hans Vogt, *Eine einfache Bestimmung des Bleigehalts in Liquor Plumbi subaceticici DAB. 6.* Das Blei wird als Jodat gefällt u. das überschüssige Kaliumjodat jodometr. bestimmt. (Pharmazie 3. 308—09. Juli 1948. Kiel, Univ., Pharmazeut. Inst.) 306.4880

\* Monsanto Chemical Co., *N,N-Dialkylaminoalkohole.* Setzt man Polyalkanole, die eine prim. u. eine sek. OH-Gruppe enthalten, in Ggw. eines Metallhydrierungskatalysators, bes. eines Ni-Katalysators, mit aliph. sek. Aminen um, so tritt nur die prim. OH-Gruppe in Reaktion. — Erhitzt man 300 (g) CH<sub>3</sub>CH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, 250 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH u. 20 eines Ni-Katalysators (hergestellt durch therm. Zers. von Ni-Formiat in Mineralöl) 4,5 Stdn. unter Rühren bei 160—180° in einem Stahlautoklaven, kühlt, trennt den Katalysator ab u. fraktioniert das Filtrat, so erhält man in 25%ig. Ausbeute 1-Diäthylamino-4-pentanol (I), Kp.<sub>35</sub> 118—120°. Durch Einw. von NH<sub>3</sub> bzw. SOCl<sub>2</sub> auf I erhält man CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>CHCl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, *Zwischenprod. zur Herst. von Antimalariamitteln.* Zur Umsetzung können noch 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, u. an aliph. sek. Aminen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>NH u. (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH verwendet werden. (E. P. 598 298, ausg. 16/2. 1948.) 813.4806

Distillation Products, Inc., übert. von: Kenneth C. D. Hickman, Rochester, N. Y., V. St. A., *Vakuumtrocknung*, bes. geeignet für Blutplasma- oder Penicillingewinnung. Das Verf. beruht darauf, daß der im Vakuum unter 5 mm Hg gebildete Dampf abgesaugt, komprimiert u. dann kondensiert wird. Am Ende des Prozesses, wenn nicht mehr viel Dampf gebildet wird, wird statt Kondensation eine Eisbildg. eingeleitet, wobei Arbeitstemp. zwischen —8 u. —12° angewendet werden. Nähere Beschreibung der Vorr. u. Abbildung. (A. P. 2 436 693 vom 18/10. 1944, ausg. 24/2. 1948.) 823.4806

\* Merck & Co., Inc., übert. von: Dorothea Heyl, Stanton A. Harris und Karl Folkers, *Physiologisch aktive Pyridinderivate.* Ein 4-Alkoxy (Aryloxy oder Aralkoxy)-methyl-3-oxo-5-(oxymethyl)-2-methylpyridin (I) ergibt mit NH<sub>3</sub> behandelt 4-(Aminomethyl)-3-oxo-5-(oxymethyl)-2-methylpyridin (II). — 30 g I (4-CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>-), 400 cem CH<sub>3</sub>OH u. 400 cem fl. NH<sub>3</sub> erhitzt man 16 Stdn. unter Druck bei 140°, entfernt die Lösungsmittel u. reinigt das rohe Prod. durch Lösen in einer Säure u. Wiederausfällen mit einer Base. II, F. 193—193,5° (Di-HCl-Salz, F. 226—227°; Pikrat, F. 191—192°), kann in das Vitamin B<sub>3</sub> übergeführt werden. Für gewisse Organismen, wie *Streptococcus lactis*, besitzt II eine mehrhundertfach größere wachstumsfördernde Aktivität als Vitamin B<sub>3</sub>. (E. P. 600 676, ausg. 15/4. 1948.) 813.4809

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: John Weijlard, Westfield, und John Paul Messerli, Clark Township, Union County, N. J., V. St. A., *Racemisierung von  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton*. Zur Herst. eines rac. Gemisches von *d*- u. *l*- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton (I) aus der *d*-Form erlitzt man diese zusammen mit einem nichtpolaren Lösungsm. in Ggw. eines Alkali- oder Erdalkalihydroxyds oder -carbonats oder von Chinidin einige Stdn. lang am Rückflußkühler auf Temp. zwischen 100 u. 200°, vorzugsweise auf 125°. Als Lösungsm. werden hierbei Xylol, Pyridin u. KW-stoffe, wie Petrolnaphtha, verwendet; die Ggw. von W. ist bei der Rk. streng zu vermeiden, da diese sonst leicht explosionsartig unter vollständiger Zers. von I verläuft. Man erhitzt z. B. 32,5 g *d*-I ( $\alpha_D = +50,3^\circ$ ), 17,5 g wasserfreies  $K_2CO_3$  u. 50 ccm Xylol 22 Stdn. auf 125—128°, verd. das Reaktionsgemisch mit 50 ccm W., säuert mit verd. HCl an u. destilliert das Xylol ab. Der fl. Rückstand wird erst 1 Stde. bei 90°, dann im Vakuum eingedampft, dreimal mit 50 ccm Aceton extrahiert u. bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand stellt zu 99,5% racemisiertes I,  $\alpha_D = +0,25^\circ$ , dar. Er wird als Zwischenprod. zur Herst. von *Pantothensäure* durch Kondensation mit  *$\beta$ -Alanin* verwendet. (A. P. 2 434 061 vom 13/3. 1945, ausg. 6/1. 1948.) 805.4809

Carl Ludwig Lautenschläger und Fritz Lindner, Frankfurt a. M., *Extraktion der anti-diabetischen Substanz aus dem Pankreas*. Mit einer Mischung aus A. u. HCl wird der Pankreas bei 0—15° extrahiert u. die Fl. vom Rückstand getrennt. Zum fl. Extrakt wird dann  $NH_3$  bis zum  $pH$  7,5 gegeben, wobei ein Nd. auftritt, der abzentrifugiert wird. Die Fl. wird nach Einstellung auf  $pH$  3 durch Vakuumdest. konz. u. mit NaCl-Lsg. versetzt. Der Nd. wird abgetrennt, in W. gelöst u. die NaCl-Fällung wiederholt. Schließlich folgt Lsg. in W. u. Einstellung des  $pH$ -Wertes auf 6—8. Ausführliche Einzelbeispiele. Das Endprod. hat sehr ähnliche analyt. Werte wie kryst. Insulin. (A. P. 2 449 076 vom 25/3. 1943, ausg. 14/9. 1948. D. Prior. 29/1. 1938.) 823.4809

William Mair, *An Index of Modern Remedies*. Pollokshields, Glasgow: Albert Drive. 1948. (68 S.)

C. H. Rogers, *Pharmaceutical chemistry*. 4th ed. Philadelphia: Lea & Febiger. 1948. (704 S. m. Abb.) \$ 10,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

G. W. Monk, *Apparat für Wägung im Vakuum*. Der App. besteht aus 2 Teilen, die getrennt evakuiert werden. In dem einen oberen Teil befindet sich die Waage. Gewichtsstücke, Reiter, Arretierung der Schalen werden mittels einer motorbetriebenen Vorr. betätigt. Der zu wägende Körper, der an einem Pt-Draht u. an der einen Waagschale hängt, befindet sich in einem im unteren Teil der App. angebrachten elektr. Ofen. Als Beispiel werden Wägungen von Al-, Kohle- u. Kunststoff („Teflon“)-Zylindern gegeben. Es zeigen sich bei höheren Temp. Verdampfungen u. chem. Zersetzungen. Bei entsprechend niedrigen Temp. oder nach hinreichender therm. Alterung (Entgasen bei  $10^{-6}$  Torr) sind konstante Massenwerte erhalten worden. (J. appl. Physics 19. 485—86. Mai 1948.) 322.5022

S. A. Schaaf und R. R. Cyr, *Ansprechzeit bei Vakuummetern*. Es wird berichtet, daß ein übliches Syst. für die Druckmessung verd. Gase so eingerichtet wurde, daß zwischen Rezipient u. Vakuummeter ein enges kon. Rohr eingeschaltet worden ist, dessen Anfangsdurchmesser kleiner ist als der Enddurchmesser. Es wird evakuiert, bis sich längs des Rohres ein konstanter Druckabfall eingestellt hat. Die Einstellzeit sowie die Druckdifferenz an den beiden Rohrenden sind Funktionen des Abspumpvorganges u. der geometr. Abmessungen. Diese Verhältnisse sind auch experimentell untersucht worden. (Physic. Rev. [2] 73. 1253. 15/5. 1948.) 322.5026

H. Brintzinger, *Die Ionengewichtsbestimmung mit der Dialysenmethode*. Da die von BRINTZINGER u. Mitarbeitern ausgearbeitete Dialysenmeth. von JANDER u. SPANDAU (C. 1940. I. 1617) bes. im Hinblick auf die Frage des verwendeten Membranmaterials bemängelt wurde, werden nochmals das Grundsätzliche der Meth., ihre experimentellen Voraussetzungen u. die durch sie gewonnenen neuen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt. Für die Richtigkeit der früheren Messungen werden zum Beweis Messungen sowohl mit Cuprophan- bzw. Cellophan- als auch mit Cellamembranen an Formiatokomplexen von Co, Ni, Zn, Cd u.  $Cr^{III}$ , ferner an komplexen Aquometall-Ionen des Cu, Ni, Co u. Mn mit  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  als Bezugs-Ion u. auch an verschied. Komplexverb. mit höheren Ionengewichten verglichen zusammengestellt. Hierbei wird durchweg Übereinstimmung gefunden, so daß die unter Verwendung von Cellophanmembranen gefundenen Ionengewichte bis mindestens 1400 als richtig anzusehen sind. Eine Kontrolle mancher auffallender Resultate, wie der zweischaligen komplexen Ionen mit ihrer Hydratationshülle, steht noch aus. (Z. anorg. Chem. 256. 89—97. März 1948. Jena, Univ.) 116.5030

John Strong, *Parastatisches Nadelgalvanometer*. Bei einem neuartigen parastat. Nadelgalvanometer, das heißt einem nicht nur astat, sondern auch gegen Raumgradienten des magnet. Störfeldes immunen Meßgerät, sind 2 astat. Magnetnadelpaare gegenseitig zueinander nahe den Längsseiten einer einzigen rechteckförmigen Meßstromspule an einem gemeinsamen Quarzfaden so aufgehängt, daß sie gleichsinnige Meßdrehmomente, jedoch gegensinnige Stördrehmomente erzeugen. Bei Ausbildg. als Resonanzvibrationsgalvanometer eignet es sich bes. für hochempfindliche Strahlungsmessungen (bes. im Infrarotgebiet) nach dem Resonanzprinzip mit Bolometer oder Thermosäule ohne Verwendung von Röhrenverstärkern. — 1 Abbildung. (Rev. mod. Physics 20. 180—84. Jan. 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) 122.5052

W. L. Pondrom und W. W. Robertson, *Ein Intensitätsregler mit Photozelle für eine Wasserstoffentladungsröhre*. Für Zwecke der Absorptionsspektralphotometrie ist eine Intensitätskonstante Lichtquelle von hinreichender Intensität erforderlich. Es wurde ein Intensitätsregler für eine 2,5-kVA-HANOVI-Wasserstoffröhre mit kontinuierlichem Spektr. zwischen 2500 u. 3000 Å entwickelt, der aus einer vom rückseitigen Fenster des Rohres belichteten Photozelle besteht, deren Ausgang eine mit dem Primärkreis des Hochspannungstransformators in Serie liegende Impedanz so steuert, daß Intensitätsschwankungen der Lichtquelle kompensiert werden. Bei künstlich erzeugten Schwankungen der Netzspannung von  $\pm 6\%$ , die ohne Regulator Lichtstromschwankungen von 20% erzeugen, bleibt der Strom einer Photozelle auf weniger als 0,1% konstant. (Physic. Rev. [2] 73. 652. 15/3. 1948. Texas Univ.) 194.5063

D. H. Rank und J. S. McCartney, *Spektrale Charakteristiken einiger Quecksilberbögen im Hinblick auf Untersuchungen von Ramanspektren*. Mit einem selbstregistrierenden Gitterspektrographen (vgl. C. 1948. II. 993) wurden verschied. Hg-Lampen auf ihre Eignung für die RAMAN-Spektroskopie untersucht. Gemessen wurden das Intensitätsverhältnis blaues Triplett zu kontinuierlichem Untergrund, Intensitätsverhältnis der drei Linien des Triplettts u. die Intensitäten der Gittergeister. Am besten geeignet erwiesen sich Niederdrucklampen. (J. opt. Soc. America 38. 279—81. März 1948. Pennsylvania State Coll., Physics Dep.) 238.5063

William H. Longenecker, *Glastrog für die chromatographische Trennung mit Filtrierpapier*. Man schmilzt die Enden eines Pyrexglasrohres (I) von 40 mm Weite u. gewünschter Länge ab, nachdem man in die Seite desselben zum Luftdruckausgleich ein kleines Loch geblasen hat. Man klebt einen 25 mm breiten Streifen Klebeband der Länge der gewünschten Trogöffnung entsprechend auf das I, wobei das Druckausgleichsloch überklebt wird. In einer Entfernung von 3 mm klebt man 4 weitere Streifen auf, je 2 zu jeder Seite u. an jedem Ende des ersten, wodurch ein Weg für den Glasschneider freigelassen u. das I verstärkt wird. Dann legt man das I über eine Gummischwammplatte auf ein flach gerilltes Abtropfbrett u. schneidet mit einer an einer biegsamen Achse (Arm eines Dentistengeräts) angebrachten Carborundumscheibe von 51 oder weniger mm Durchmesser, während man W. auf I u. Scheibe strömen läßt. Gewöhnlich bricht die Glasfläche dabei unverletzt heraus. Danach sind noch die Kanten sorgfältig mit der Seite der Carborundumscheibe zu glätten. (Science [New York] 107. 23—24. 2/1. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Industrial Hygiene Res. Labor.) 129.5065

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

W. I. Kusnetzow, *Farbreaktionen zum Nachweis von gelösten Mineralsalzen in minimalen Konzentrationen*. Zum Nachw. von Spuren anorgan. Salze in W. werden das Pyridin- u. Triäthanolaminsalz der 2-Oxynaphthalin-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure (I) u. der Stilben-4,4'-bis-[1'-azo-2''-oxynaphthalin]-2,2'-disulfonsäure (II) empfohlen. I u. II sind in Form gesätt. Lsgg. der freien Säuren in einer 0,5%ig. alkohol. Lsg. von Pyridin oder Äthanolamin anzuwenden. Ein Tropfen von I gibt in reinem W. eine orange, einer von Meinerosa Färbung. Ggw. von Salzspuren führt zu gefärbten Trübungen. Die Empfindlichkeit der Rk. ist so groß, daß z. B. Ca in einer Verdünnung von 1:1000000, oder Sr von 1:2000000 nach einiger Zeit noch eine deutliche Farbrk. geben. Mit Kationen gibt I feine Suspensionen nachstehender Färbungen:  $U^{VI}$  orange,  $K$ ,  $Na$  rötlichorange,  $Ba$  rotorange,  $Cs$ ,  $Th$ ,  $Tl^{II}$ ,  $Bi$ ,  $Fe^{III}$  orangeförmlich,  $Hg$ ,  $Al$ ,  $La$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Mn$  rot,  $Li$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Ce^{III}$  rosarot,  $Sc$ ,  $Ti$ ,  $Pb$  rosa,  $Rb$  rosa-himbeerfarben,  $Sr$ ,  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Y$ ,  $Co$ ,  $Fe^{II}$  himbeerfarben,  $Ca$ ,  $Zn$ ,  $Er$ ,  $Ni$  bläulich-himbeerfarben. I u. II sind bes. zur schnellen Prüfung von dest. W., zur Best. der Vollständigkeit eines Waschvorganges oder zur Unters. der Widerstandsfähigkeit von Gläsern gegenüber Säuren oder W. geeignet. — Zur Darst. von I löst man 5,0 g 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure mit 1,5 g wasserfreiem  $Na_2CO_3$  in 80 ccm W. u. gießt nach Zugabe von 5 ccm 4nNaNO<sub>2</sub> in dünnem Strahl in verd. HCl (20 ccm HCl [D. 1,12] + 20 ccm W.).

Das ausfallende Diazoniumsalz wird abfiltriert u. in üblicher Weise mit  $\beta$ -Naphthol (2,9 g + 20 ccm A. + 20 ccm 10%ig. NaOH) gekuppelt. Reinigung über das Na-Salz. — Zur Darst. von II werden zu 7,5—8,0 g in W. suspendierter techn. Diaminostilbendisulfonsäure 7,5 ccm 4nNaNO<sub>2</sub> u. 25 ccm HCl (D. 1,10) zugegeben, u. nach 1std. Stehen wird mit  $\beta$ -Naphthol (3,5 g + 30 ccm A. + 60 ccm 8%ig. NaOH) gekuppelt. Der ausfallende schwarze Nd. von II wird über das Na-Salz gereinigt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 545—49. Mai 1948. Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.) 146.5100

P. Souchay, *Polarographie der Perjodate. Analytische Anwendungen*. Vf. untersucht die Polarographie der Perjodate u. gibt eine kurze Übersicht über die Polarographie der Hypojodite. Erstere wird zur Best. von Jodatspuren in Perjodaten u. umgekehrt angewandt; sie ermöglicht es außerdem, die Mikrometh. der K-Best. von WILLIARD u. BOYLE (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13. [1941.] 137) in schneller u. empfindlicher Weise an den Polarographen anzupassen. Die Anwendungsmöglichkeiten der zweiten Meth. bei Unterss. über die Entw. von Hypojoditlsgg. u. im allg. von analogen instabilen Systemen werden gezeigt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 17—29. Febr. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. d'enseignement pratique de Chimie générale.) 143.5100

M. Bachelet und P. Mouret, *Abtrennung der Phosphorsäure durch Fällung als Eisen(III)-phosphat*. Man kann H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Form eines Nd. von FePO<sub>4</sub> abtrennen, indem man eine ihr äquivalente Menge Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, allmählich NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zufügt u. kocht. Die günstigsten Arbeitsbedingungen sind: 1. Anwendung von mindestens 1 Mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> für 1 Mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. 2. Anwendung von konz. Lsgg.; die Ausgangslsg. soll jedoch einen Geh. von 35 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht überschreiten, weil der entstehende Nd. einen großen Raum einnimmt u. nicht umgerührt werden kann. 3. Allmählich fortschreitende Neutralisierung unter Beobachtung des p<sub>H</sub>-Wertes. Dieser soll zwischen 1,8 u. 2,0 liegen. Wenn die NaOH auf einmal zugegeben wird, bildet sich ein Nd. von Fe(OH)<sub>3</sub>, u. eine große Menge H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bleibt gelöst. Es empfiehlt sich, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu neutralisieren, weil das frei werdende CO<sub>2</sub> den Nd. u. die Lsg. durchwirbelt u. dadurch die Geschwindigkeit der Umsetzung erhöht. (Bull. Soc. chim. Franco, Mém. [5] 15. 268—70. März-April 1948.) 397.5100

G. Schwarzenbach und W. Biedermann, *Komplexe*. VII. Mitt. *Titration von Metallen mit Nitrilotriessigsäure H<sub>3</sub>X. Endpunktsindication durch p<sub>H</sub>-Effekte. — Titration mit Alkalihydroxyd als Maßlösung*. (Vf. vgl. Helv. chim. Acta 29. [1946.] 811.) Versetzt man die Lsg. eines reinen mehrwertigen Metallsalzes mit einem Überschub der neutral reagierenden Lsg. eines Dialkalisalzes K<sub>2</sub>HX der Nitrilotriessigsäure, so entsteht eine der Metallmenge äquivalente Menge Säure: HX<sup>2-</sup> + Me<sup>2+</sup> → MeX + H<sup>+</sup>, die sich alkalimetr. — entweder potentiometr., konduktometr. oder mit Hilfe von Farbenindikatoren — titrieren läßt. Eine Diskussion der so erhaltenen potentiometr. Titrationskurven ergibt, daß für die prakt. komplexometr. Titration vor allem die zweiwertigen Metall-Ionen Ca, Cd, Co, Cu, FeII, HgII, Mn, Ni, Pb u. Zn geeignet sind. Von den seltenen Erdmetallen würden nur Ce u. La untersucht u. als gut titrierbar befunden. Auch Al u. Mg lassen sich in dieser Weise bestimmen, während Ba, Cr<sup>III</sup> u. Fe<sup>III</sup> hierfür nicht geeignet sind. Nach Befreiung der Lsg. des zu bestimmenden Metall-Ions von überschüssiger Säure oder Base wird zur neutralisierten Metallsalzlsg. das Nitrilotriacetat hinzugegeben, wobei ein möglichst geringer Überschub zu verwenden ist, u. schließlich wird das Gemisch mit der Alkalihydroxydlsg. titriert. Alle analyt. Operationen sind mit CO<sub>2</sub>-freiem W. auszuführen. Anstatt die Lsg. des zu bestimmenden Metalls mit HX<sup>2-</sup> zu versetzen u. nachher die entstandene Säure alkalimetr. zu titrieren, kann man auch direkt X<sup>3-</sup> als Maßlsg. verwenden. Man bringt dazu die Metall-Lsg. auf einen p<sub>H</sub>-Wert von etwa 5 u. erhält für die Endpunktsanzeige wiederum p<sub>H</sub>-Sprünge, weil das erste Auftreten von X<sup>3-</sup> in der Lsg. eine alkal. Rk. hervorruft. Die für beide Verff. bei den einzelnen Metall-Ionen auftretenden p<sub>H</sub>-Sprunggebiete u. geeignete Indikatoren werden in einer Tabelle gegenübergestellt. Ferner werden die Bildungskonstanten von Komplexen der genannten Metalle mit Nitrilotriacetat angegeben. Das komplexometr. Titrationsverf. arbeitet mit einer Fehlergrenze von etwa 1% u. ist vielleicht weiterer Verfeinerung fähig. (Helv. chim. Acta 31. 331 bis 340. 15/3. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 116.5100

G. Schwarzenbach und W. Biedermann, *Komplexe*. VIII. Mitt. *Titration von Metallen mit Uramidiessigsäure H<sub>3</sub>Z. Endpunktsindication durch p<sub>H</sub>-Effekte*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die mit H<sub>3</sub>Z bezeichnete Uramidiessigsäure (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O) verhält sich als Komplexbildner sehr ähnlich wie die Nitrilotriessigsäure; beide Säuren besitzen zwei stark acide Protonen, das dritte H<sup>+</sup> verläßt die Moll. erst bei p<sub>H</sub>-Werten

von ca. 11, erfährt aber durch Metall-Ionen eine kräftige Aciditätssteigerung.  $\text{HZ}^{2-} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{MeZ} + \text{H}^+$ . Für die verschied. mehrwertigen Metall-Ionen werden in analoger Weise wie bei der Nitrilotriessigsäure nach zwei Verf. durchgeführte Titrationsen beschrieben. (Best. von Ca, Ce, Co, La, Mg, Mn, Ni, Zn u. Al). Gegenüber derjenigen mit Nitrilotriessigsäure ergibt sich dabei nur für Mg ein analyt. Vorteil. (Helv. chim. Acta 31. 456—59. 15/3. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 116.5100

G. Schwarzbach und W. Biedermann, *Komplexzone*. IX. Mitt. *Titration von Metallen mit Äthylendiamintetraessigsäure  $\text{H}_4\text{Y}$ . Endpunktsindication durch  $\text{p}_\text{H}$ -Effekte*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es werden drei Methoden zur Titration von Metallen beschrieben, bei welchen die Komplexbldg. mit Äthylendiamintetraessigsäure (I) ausgewertet wird. Unter diesen ist die Meth. bes. prakt., bei der mit dem Salz  $\text{K}_2(\text{H}_2\text{Y})$  gearbeitet wird. Die Lsg. dieses Salzes mit dem Anion  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  hat einen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert von 5,0. Fügt man zu einer solchen Lsg. ein mehrwertiges Metallsalz, so sinkt der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert auf ca. 3 ab. Titriert man das Gemisch von Metallsalz u.  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , so entsteht bei Cd, Co, Cu, FeII, HgII, Mn, Pb, Zn sowie bei Ce, La u. voraussichtlich bei allen anderen seltenen Erdmetallen stets ein u. dieselbe Titrationskurve mit einem Sprung bei Zugabe von zwei Äquivalenten. Bei der zweiten Meth. arbeitet man mit einer 0,1 mol. Lsg. des Salzes  $\text{Na}_3\text{HY}$  mit einem  $\text{p}_\text{H}$ -Wert von 8,5, der bei Zusatz eines Metallsalzes auf 3,5—6,5 absinkt. Nach der ersten Meth. entstehen beim Zufügen des Metallsalzes zwei u. im zweiten Fall ein titrierbares  $\text{H}^+$  pro Metall:  $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MeY}^{2-} + 2\text{H}^+$ ;  $\text{Me}^{2+} + \text{HY}^{3-} \rightarrow \text{MeY}^{2-} + \text{H}^+$ . Die zweite Meth. eignet sich für die Erdalkali-Ionen, bes. Ca u. Mg, doch sind auch die genannten Schwermetall-Ionen damit zu bestimmen. Ein drittes Verf., bei dem allerdings die Herst. der dazu benötigten Maßlsg. wegen ihrer glasangreifenden Wirkg. schwierig ist, beruht auf der Titration mit  $\text{Na}_3\text{Y}$  als Maßlösung. Titriert man eine Lsg. von Mg, Ca, Cd, Co, Cu, FeII, HgII, Mn, Ni, Pb, Zn, Ce oder La vom  $\text{p}_\text{H}$ -Wert 4—5 mit einer Komplexlsg., die pro I genau 4 Mol Alkali enthält, so erhält man Neutralisationskurven mit bes. langen von  $\text{p}_\text{H}$  5 bis über 9 reichenden Sprüngen. Die sich bei diesen Titrationsen bildenden Komplex-Ionen enthalten neben dem Anion der I noch Wassermoll. als Liganden u. haben daher saure Eigg., die bei den zweiwertigen Metallen sehr gering, bei Al, Fe u. Cr jedoch beträchtlich sind. Im Falle des CeIII wurde die Komplexverb.  $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{O})\text{H}_2\text{O}]$  präparativ durch Erwärmen der konz. Lsg. der Komponenten dargestellt u. näher untersucht. Höhere Komplexe mit mehr als einem Anion der I als Ligand konnten in keinem Fall aufgefunden werden. (Helv. chim. Acta 31. 459—65. 15/3. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 116.5100

S. Mischonsniky und G. Jondeau, *Colorimetrische Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs in Stählen mit geringem C-Gehalt*. Bei der colorimetr. C-Best. nach EGGERTZ wird die Intensität der durch freien Zementit hervorgerufenen Gelbfärbung der  $\text{HNO}_3$ -sauren Lsg. im Photocolorimeter von PULFRICH gemessen. Bei Gehh. an gebundenem C unterhalb 0,050% liefert die übliche Ausführungsart der Meth. ungenaue Ergebnisse, die die Vf. durch Abwandlungen der Bestimmungsweise verbessern. Die Eichkurve der nach PULFRICH gemessenen Intensitäten stellt eine Gerade dar. Der Ausgangspunkt dieser Geraden wird um einen Betrag, der der Löslichkeit des C in  $\alpha$ -Eisen entspricht, korrigiert. Für die Messungen wird monochromat. Licht (Hg-Dampf-Lampe) benutzt. Für die Ausführung der Best. löst man 0,50 g Stahlspäne (Rückstand auf 1,2-mm-Sieb) in einem 25-cm-Meßkolben in 11,2 cem  $\text{HNO}_3$  von 24° Bé (Bürette). Der Meßkolben steht in einem Kühlgefäß mit  $\text{H}_2\text{O}$  von 20°. Die Säure wird langsam zugegeben, erst 2 cem, dann wieder 2 cem, dann der Rest. Nach 5 Min. stellt man den Kolben für 15 Min. auf ein sd. Wasserbad u. kühlt danach 15 Min. in  $\text{H}_2\text{O}$  (20°) ab. Mit dest. W. auffüllen. Die filtrierte Lsg. ist für die Best. fertig. Einfl. auf die Messung haben a) der Säuregeh. der Lsg., b) ihre Klarheit, c) die gleichmäßige Behandlung, d) die Größe der Späne, e) die Meßgenauigkeiten. Die Maßnahmen, die zum Erhalt übereinstimmender Resultate einzuhalten sind, werden erläutert. Für angelassene C-Stähle beträgt die Abweichung im C-Geh. zwischen den Ergebnissen dieser modifizierten Best. u. der direkten Verbrennung maximal 0,003%. Im untersuchten Gebiet (Stähle mit 0,007—0,140%C) geben Si-Stähle mit geringen C-Gehh. keine merkbaren Abweichungen, wenn sie nach der Warmverformung an der Luft abgekühlt sind. Analyse u. Mikroskop zeigen, daß bei Si-Stählen ein C-Defizit durch Auftreten von Graphit hervorgerufen wird. (Chim. analytique 30. 76—81. April 1943. Laborr. des Etablissements Schneider et Cie., Usine de Creusot.) 407.5100

Georg Geuer, *Die nephelometrische Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl*. 1 g Einwaage bei niedrigem u. 0,25 g bei voraussichtlich höherem S-Geh. wird bei ca. 1200° durch Zuleiten gereinigten u. getrockneten  $\text{O}_2$  im MARS-Ofen verbrannt. Die entstehenden Gase werden durch ein näher beschriebenes Gasdurchleitungsfilter mit

Watte vom Eisenoxyd befreit u. in die 100-cem-Küvette des Universalcolorimeters nach LANGE geleitet, die mit folgender Lsg. beschickt wird: 2,5 g Bleiacetat, 10 cem n. Essigsäure, 100 g Na-Acetat, aufgefüllt auf 5000 cem;  $pH$  6,5. Wie durch Kurven erläutert, ist unter den gewählten Versuchsbedingungen der S-Geh. dem Extinktionswert proportional. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 25—27. 1948. Sömmerda.)

116.5100

Je. A. Schilow, *Über die Anwendung organischer Flüssigkeiten in der argentometrischen Titration*. An Stelle des durch seinen Geruch bei Reihenanalysen stark belästigenden Nitrobenzols können zur Erreichung eines scharfen Endpunktes bei der VOLHARD-Best. schwer lösl. Alkohole verwandt werden. Die beste Suspension mit dem ausgeschiedenen Silberhalogenid gibt *Octylalkohol*, dann folgen *Cyclohexanol*, *Benzylalkohol* u. *Isomylalkohol*. Das Verf. zeigt gleiche Genauigkeit bei Verwendung der üblichen (10 ml) sowie kleinerer (2 ml) Mengen der zu titrierenden Flüssigkeit. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 232—35. Juli/Aug. 1948. Iwanowsk, Chem.-technolog. Inst. u. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

240.5100

Simonne Peltier und Clément Duval, *Automatische Analyse von Kupfer-Silber-Legierungen*. Die unterschiedlichen Zersetzungstemp. von  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Zers. in W.,  $CuO$  u. Stickoxyde) u.  $AgNO_3$  (Zers. in  $Ag$  u. Stickoxyde), die bei 252° bzw. 608° liegen, bieten die Möglichkeit, mit Hilfe der Thermowaage von CHEVENARD  $Cu$  u.  $Ag$  im Gemisch ihrer Nitrats zu bestimmen. Die Thermowaage zeichnet die beim allmählichen Erhitzen eintretenden Gewichtsverluste selbsttätig als stufenförmige Kurven auf vorher geeichtem Papier auf. Aus Höhenunterschieden der Stufen kann die zum  $AgNO_3$  gehörende Menge  $NO_3$  abgelesen u. daraus die Menge an  $Ag$  berechnet werden. Die Menge an  $Cu$  ergibt sich aus der Differenz. Als analyt. Operationen bleiben lediglich die Aufslg. der  $Cu-Ag$ -Legierung in  $HNO_3$ , die Aufnahme mit W. u. das Eindampfen bis zur Trockne übrig. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1727—29. 24/5. 1948.)

267.5100

W. Biberschick, *Über eine neue Zinkbestimmung auf photometrischem Wege*. Berichtet wird über eine neue indirekte  $Zn$ -Bestimmungsmeth., bei der das  $Zn$  mit Diäthylanilin u. Kaliumferricyanid gefällt wird. Da das im Nd. chem. gebundene  $Fe$  zu dem vorhandenen  $Zn$  in einem bestimmten Verhältnis steht, kann durch absol.-colorimetr. Best. des  $Fe$ -Geh. nach Überführung in  $Fe(CNS)_3$  auf den  $Zn$ -Geh. geschlossen werden. Dieses Verf. eignet sich auch zur Best. von  $Fe$  in Legierungen u. bietet besondere Vorteile als Schnellmeth. bei der Analyse von Leichtmetallen. (Metall 3. 80—82. März 1949. Zell a. See/Österreich.)

118.5100

### b) Organische Verbindungen.

E. Kahane, *Über die Faktoren der Entwicklung der modernen analytischen Chemie. Die selbsttätige organische Mikroanalyse*. Vortrag über die Verbesserungen der Spezifität, der Präzision, der Empfindlichkeit u. der Zeitdauer der modernen analyt. Verfahren. Diesen großen Vorteilen steht der Nachteil der Notwendigkeit von Spezialapp. u. bes. geschulten Arbeitskräften gegenüber. Die Methoden der quantitativen organ. Mikroanalyse nach ZIMMERMANN sind nur für ein großes Labor., das laufend Analysen durchführt, anwendbar. (Chim. analytique 30. 100—03. Mai 1948.)

409.5350

Erwin Elsner, *Die Bestimmung der Verseifungszahl unter Verwendung anderer als weingeistiger Lauge*. Der Ersatz des heute schwer zu beschaffenden A. bei der Herst. der  $\frac{1}{2}nKOH$  durch  $CH_3OH$  scheidet an der wesentlich schwierigeren Verseifung u. der schwereren Löslichkeit der Fette, selbst in absol.  $CH_3OH$ . Ersatz durch n-Propylalkohol, der über Ätzkali durch Dest. gereinigt ist, gibt glatte Verseifung bei kurzer Verseifungsdauer. Mit  $CH_3OH$  vergällter A., über 5 g Ätzkali/Liter eine Stde. lang gekocht, dann dest., ergibt gleichfalls gute Werte. Pyridin-vergällter Brennspritus muß erst mit 25 cem konz.  $H_2SO_4$ /Liter gereinigt werden, um gleichfalls eine gute Verseifung zu erzielen. (Pharmazie 3. 401—02. Sept. 1948. Greiz-Dörlau, Fa. Zschimmer & Schwarz, Analyt. Labor.)

342.5358

I. A. Pastac und R. Lecrivain, *Schnellbestimmung der Löslichkeit organischer Verbindungen*. Wenn A die Menge einer Verb. ist, die nicht mehr in 10 cem des betreffenden Lösungsm. lösl. ist, so wiegt man 2 A g ab u. unterteilt diese im Verhältnis der geometr. Reihe: A, A/2, A/4, A/8 . . . g. Jede Portion wird mit 10 cem des Lösungsm. versetzt, im Wasserbad erwärmt u. abgekühlt. Die Grenzen der Löslichkeit liegen zwischen der Küvette, die gerade noch Krystalle zeigt, u. der mit vollkommener Löslichkeit. Je

nach der gewählten Temp. kann man auf diese Weise die Löslichkeit bei verschied. Temp. bestimmen. (Chim. analytique 30. 28—31. Febr. 1948. Versailles, Labor. Georges Truffant.) 409.5364

**G. Métayer**, *Neue Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung der mehrwertigen Alkohole durch azeotrope Destillation mit Hilfe selektiver Hilfsflüssigkeiten. Anwendung auf die quantitative Bestimmung des Glycerins.* Bei der vom Vf. beschriebenen Meth. handelt es sich um eine destillative Zerlegung von Gemischen, die H<sub>2</sub>O, Glykole u. Glycerin enthalten, mit Hilfe geeigneter organ. Fl., die mit einem oder mehreren der genannten Stoffe azeotrop dest. u. mit ihnen prakt. nicht mischbar u. daher von ihnen leicht abtrennbar sind. Es wird gefunden, daß sich Chlf. zur Abtrennung des H<sub>2</sub>O von den Glykolen u. Glycerin, Cyclohexan zur Abtrennung der niedrigmol. Glykole (Äthylen-, Propylen-, Trimethylenglykol) von den höhermol. (Diäthylenglykol), u. Glycerin u. Dekalin zur Abtrennung der Glykole u. des Glycerins von anderen organ. Stoffen, bes. den Zuckern, eignen. (Chim. analytique 30. 148—56. Juli 1948. Bellevue-Meudon, Labor. Cheoreul u. Paris, Inst. Pathologique Labor. de Chimie organique.) 408.5391

**Sidney Siggia und Magde Maisch**, *Bestimmung von Carbonsäuresalzen.* Die Meth. von HURD u. FIEDLER (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9. [1937.] 116; C. 1938. I. 384) zur Best. von Na-Acetat durch Veraschung zum Carbonat u. Titration des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Säure erwies sich auch als anwendbar für Na-, K-, Ba- u. Ca-Salze von Carbonsäuren. Fehlergrenze 0,5%. (Analytic. Chem. 20. 235—36. März 1948. Easton, Pa., General Aniline and Film Corp.) 101.5441

**Heikki Suomalainen und Evi Arhimo**, *Die oxydative Bromierung bei der Bestimmung der Äpfelsäure und der Asparaginsäure.* Inhaltlich ident. mit der in C. 1947. 902 referierten Arbeit. (Z. analyt. Chem. 128. 206—10. 1948. Helsinki, Univ., Alkoholuntersuchungslabor. u. Mikrobiolog. Inst., Biochem. Abtlg.) 258.5449

**G. Frey**, *Über eine Semimikro-Kjeldahl-Bestimmung des Aminosäurestickstoffes.* Die Semimikro-KJELDAHL-Best. zeigt in ihrer App. gewisse Abweichungen von der KJELDAHL-App. nach PARNAS u. WAGNER. Zum Aufschluß der Substanz wird ein etwas modifiziertes Veraschungsgestell nach PREGL verwendet. Als Absaugevorr. dienen 2 Bleiröhren, die mit der Wasserstrahlpumpe verbunden werden. Zur Beschleunigung der Veraschung wird ein KMnO<sub>4</sub>-Se-Gemisch zugesetzt. Die Destillationsapp. besteht aus denselben Teilen wie die von PARNAS u. WAGNER, nur wird als Dampfentwickler ein Dreihalskolben verwendet, der durch einen Tauchsieder (750 W) erhitzt wird. Die Seitenhähse dienen zur W.-Zufuhr u. Dampfableitung. Während des Einfüllens der Analysenlsg. wird der Dampf in eine Wasserstrahlpumpe umgeleitet. Die Dest. dauert 1 Min. 30 Sek., anschließend wird der Destillationskolben mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe entleert. Als Vorlage verwendet man eine wss. Lsg. (2 Liter gekochtes W., 20 ccm Tashiro, 0,5—1 ccm 0,02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur blaß rosaviolettten Färbung), in der die Best. des NH<sub>3</sub> nach Beendigung der Dest. durch direkte Titration nach FRESSENIUS mit 0,02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgt. Die Einstellung der 0,02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgte durch Titration bekannter NH<sub>4</sub>OH-Mengen, die durch alkal. Dest. von Ammonsalzsgg. hergestellt wurden. (Helv. chim. Acta 31. 709—15. 30/4. 1948.) 343.5450

Robert Thomas Sanderson, *Vacuum manipulation of volatile compounds.* New York: Wiley. 1948. (170 S. m. Diagr.) \$ 3,—.

Abraham Wald, *Sequential Analysis.* New York: John Wiley. 1947. (212 S.) \$ 4,—.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Feuerschutz. Rettungswesen.

**Ernest A. Dench**, *Arbeit in fensterlosen Fabrikräumen als Ursache für Claustrophobie.* Die Leistungsfähigkeit von Arbeitern in fensterlosen Fabrikräumen wird durch eine als „Claustrophobie“ bezeichnete Erscheinung erheblich herabgesetzt u. kann auch nicht durch beste Klimatisierung der Räume, Bestrahlung mit UV-Licht während u. nach der Arbeit u. andere Hilfsmittel ausgeglichen werden. Die Anbringung von Fenstern ist deshalb in jedem Falle rationeller als diese Hilfsmittel, wo nicht äußere Gründe zur Arbeit in unterird. Räumen zwingen. (Glass Ind. 29. 146—47. 170—71. März 1948. Brit. Ministry of Health.) 121.5912

**Ralph Stair**, *Standardisierung der optischen Dichte von Gläsern für Industrieschutzbrillen.* Systemat. Unters. der spektralen Durchlässigkeit von 24 Schutzbrillengläsern des Handels (24 Kurvendiagramme) haben ergeben, daß sich hauptsächlich 2 Standardtypen herausgebildet haben: 1. Gläser mit geringen Durchlässigkeiten im UV u. Infrarot

auch in geringen Intensitäten (z. B. „Arc-Ban“, „Filterweld“, „Cescoweld“ usw.); 2. Gläser für Arbeiten mit Al- u. Mg-Schmelzen u. Schweißdrähten (Didymgläser, die wie die erstgenannten absorbieren, außerdem stark um 589 m $\mu$ , z. B. „Novi-Weld“, „Willson-Weld“ usw.) Außerdem sind noch einige Sorten im Verkehr, die wie 2, außerdem aber stark im Rot absorbieren (z. B. „Alubroweld“), ferner Blaugläser wie „Melters Blue“ u. „Cobaltblue“ u. eine Spezialart „Bessemer Lens“ für Hochofenarbeiten. Ausführliche Beschreibung der Untersuchungsmethode. (Glass Ind. 29. 375—80. 406. Juli 1948. Nat. Bureau of Standards.) 121.5912

Richard R. Cook, übert. von: Ray Wilson, Chicago, Ill., V. St. A., *Luftreiniger*. Ein Ventilator saugt die zu reinigende Luft durch den Reiniger; diese streicht über keimtötende Lampen, welche durch ultraviolette Strahlung auch Sporen vernichten. Staubpartikel werden von den Lampen ionisiert u. positiv geladen. Durch elektrost. Anziehung werden sie auf negativ geladenen Platten niedergeschlagen. Die durch perforierte Bleche austretende Luft ist rein. (A. P. 2 449 681 vom 23/7. 1947, ausg. 21/9. 1948.) 833.5916

Frank A. Patty, *Industrial hygiene and toxicology*. Vol. I. New York: Interscience. (559 S.) \$ 10,—.

### III. Elektrotechnik.

G. L. Jenkins und F. T. Rogers jr., *Kompensation von elektrischen Kreisen bei Temperaturänderungen*. Vff. weisen auf Grund theoret. Überlegungen darauf hin, daß die in elektr. Kreise häufig eingeschalteten gesinterten Oxydelemente nicht eine hinreichende Temp.-Kompensation gewährleisten können. (Physic. Rev. [2] 74. 120. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 287.5980

Eli Ossosky, *Der Betrieb mit konstanter Temperatur des Hitzdrahtanemometers bei hohen Frequenzen*. Die Anwendung des Hitzdrahtanemometers bei Turbulenzmessungen ergab wilde Schwingungen in der Gesamtapparatur. Es wird darauf hingewiesen, was bei der Auslegung des zugehörigen Verstärkers bes. zu beachten ist. (Physic. Rev. [2] 73. 410. 15/2. 1948. Aberdeen Proving Ground, Md., NACA, Flight Propulsion Res. Labor.) 298.5990

H. G. Flanary, F. B. Pauls und L. A. Pardue, *Ein Stromintegrationsapparat für kleine Ströme*. Vff. beschreiben einen App. zum genauen Bestimmen von Ladungen, die aus Ionenquellen hoher Spannungen, wie z. B. einem VAN DE GRAAFF-Generator, stammen. Vff. legten parallel einem 1000-pF-Kondensator ein 1/4-W-Neonlämpchen mit Widerstand. Das Lämpchen verursachte bei jedem Zünden im Widerstand einen Spannungsstoß, der verstärkt u. mechan. registriert wurde. Die Stöße werden gezählt; deswegen war eine Eicheinrichtung für das Zählen nötig. Stromstoßzahl u. -stärke zeigen gute Linearität. Die Einrichtung läßt Ströme messen von 10<sup>-8</sup>—5·10<sup>-6</sup> Amp. (Physic. Rev. [2] 74. 125. 1/7. 1948. Univ. of Kentucky.) 287.5992

\* N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, übert. von: Anthony F. P. J. Claassen und Johan M. Basart, *Elektrolytkondensator*. Der Elektrolyt besteht aus einer Lsg. gleicher Mengen von *Borsäure* u. *Ammoniak* in einem Gemisch aus *Äthylenglykol* u. Wasser. Man löst z. B. 70 g H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, 500 g Äthylenglykol u. 12 cem nNH<sub>3</sub> in 500 cem Wasser. Der Elektrolyt hat bei 20° einen spezif. Widerstand von 500—10 000  $\Omega$  u. ist für Spannungen über 350 V verwendbar. (Holl. P. 61 138, ausg. 15/6. 1948.) 805.5961

Libbey-Owens-Ford Glass Co., übert. von: Harold A. McMaster, Toledo, O., V. St. A., *Herstellung von elektrisch leitenden Überzügen auf Glas, glasiertem oder unglasiertem Porzellan und keramischen Körpern*. Eine Mischung aus 1 (Vol.-Teil) Eisessig, 1 absol. A. u. 2 Zinnchlorid wird erhitzt, bis der Kp. zwischen 120 u. 130° erreicht ist. Glas wird bis nahe an den Erweichungspunkt erhitzt u. dann in diese Lsg. für 1—5 Sek. getaucht. Nach dem Herausnehmen des Gegenstandes aus der Lsg. wird er an der Luft getrocknet. Es bildet sich ein filmartiger Überzug von gleichmäßiger Dicke. Er ist sehr hart u. zähe u. wird durch Waschen mit Scheuerpulver nicht angegriffen. Die Lichtübertragung eines 1/2 Wellenlänge dicken Filmes wurde mit 92% ermittelt. Der elektr. Widerstand betrug etwa 200  $\Omega$  zwischen Parallelelektroden, die sich in einem Abstand gleich ihrer Länge befanden. Die Leitfähigkeit des Filmes wurde mit zunehmender Dicke größer. (A. P. 2 429 420 vom 5/10. 1942, ausg. 21/10. 1947.) 800.5979

Olin Industries, Inc., Del, übert. von: Morris D. Koppelman, New Haven, Conn., V. St. A., *Verschluß für Trockenbatterie*. Bei Taschenlampenbatterien, deren eiserner Schutzmantel oben u. unten über den Zinkelektrodenbecher gebördelt ist u.



mit diesem Kontakt hat, besteht die Gefahr eines Kurzschlusses zwischen der oberen Bördelkante des Schutzmantels u. der Kohlelektrode z. B. beim Anlegen an den Boden einer anderen Batterie. Um dies zu verhindern, ist die aus Isolierstoff, z. B. Kunststoffpreßmasse, Hartpreßspan u. ähnlichem, hergestellte obere Abschlußkappe mit einer ringförmigen Erhebung versehen, die zwar den Kohlepol noch etwas überragen läßt aber so geformt ist, daß eine die obere Bördelkante des Eisenschutzmantels berührend, Gerade, die zum Kopf der Kohlelektrode führt, durch das Material der Abschlußkappe gehen muß. — Zeichnung. (A. P. 2 434 703 vom 25/5. 1943, ausg. 20/1. 1948.) 806.5985

#### IV. Wasser. Abwasser.

Hayo Bruns, *Zu der „Angst vor der sogenannten Wasserfabrik“*. (Vgl. MERKEL, C. 1948. I. 1241.) Auch bei Abwägung wirtschaftlicher Gesichtspunkte gegenüber grundsätzlichen hygien. Belangen ist der Verwendung von Grundwasser bes. für kleinere Verhältnisse, unter denen die dauernde ordnungsgemäße Überwachung der Aufbereitung nicht so gewährleistet ist, gegenüber dem Oberflächenwasser der Vorzug zu geben. Die Verallgemeinerung von MERKEL (l. c.), daß „fast aus jedem beliebig verschmutzten Rohwasser „ein einwandfreies Trinkwasser“ erzeugt werden könne, würde zu Fehlgriffen Veranlassung geben. (Gas- u. Wasserfach 89. 206. 1948. Hannover.) 230.6014

Friedrich Krauss, *„Die Wasserfabrik“ anders gesehen*. (Vgl. vorst. Reff.) Nach der geschichtlichen Entw. der Wasserversorgung, der Überlegenheit der Grundwasserversorgung hinsichtlich Wassergüte u. -menge bes. in Trockenzeiten, ihrer Betriebssicherheit, ist die wahllose Aufbereitung von Oberflächenwasser abzulehnen. (Gas- u. Wasserfach 89. 207—13. 1948. Eßlingen, N.) 230.6014

Wilhelm Merkel, *Schlußworte zur „Wasserfabrik“*. (Vgl. vorst. Reff.) Schlußwort auf die vorst. Kritiken. (Gas- u. Wasserfach 89. 213—14. 1948. Wiesbaden-Frankfurt a./M.) 230.6014

Fritz Schmidt, *Methode zur Ermittlung des mengenmäßigen Anteils gewerblichen Abwassers an der Wasserführung von Flüssen*. Es wird das für die vorherrschend kleinindustriellen Verhältnisse des Landes Württemberg-Hohenzollern angewendete Verf. zur Ermittlung der Niedrigst-, Mittel- u. Hochwasserführung bzw. deren zeitlichen Dauer, des Abwasseranfalls nach Gewerbebezügen u. Beschäftigtenzahl für die Jahre 1938 u. 1946 u. des ungünstigsten Verhältnisses zwischen Flußwasser u. Abwasser bei Niedrigwasser erläutert u. die Auswertung der Ergebnisse besprochen. (Gas- u. Wasserfach 89. 161—67. 1948. Reutlingen.) 230.6044

#### V. Anorganische Industrie.

V. W. Slater und W. S. Wood, *Hochkonzentriertes Wasserstoffsperoxyd. Das britische Verfahren mit doppelter Destillation*. (Vgl. C. 1949. I. 722.) Die fraktionierte Dest. des 35%ig. Wasserstoffsperoxyds (I), die in einer durch eine schemat. Skizze erläuterten Anordnung ausgeführt wird, ergibt in der ersten Stufe 70%ig., in der zweiten 90—92%ig. I. Im Hinblick auf die Verwertung des hochkonz. I auf Grund seines Oxydationsvermögens bzw. seiner Zers. unter hoher Energieabgabe in Form von überhitztem Wasserdampf werden verschied. Eigg. in Abhängigkeit von der Konz. der Fl. in Tabellen zusammengestellt: verfügbare O<sub>2</sub>-Menge, Zers.-Wärme, Temp. des bei der Spaltung gebildeten Wasserdampf-O<sub>2</sub>-Gemisches, D., F., Dampfdruck bei 15° (auf Grund neuer Bestimmungen), Zus. der Dampfphase bei 45°, Viscosität bei 18°. Ferner werden die Einfl. auf die Haltbarkeit der Lsgg. besprochen, u. zwar die Ggw. von positiven u. negativen Zersetzungskatalysatoren in Lsg. u. die Eigg. der Behälterwandung. An weiteren Einfl. werden genannt: suspendiertes Material, Temp.-Erhöhung u. Lichtwirkung. (Chem. Age 59. 315—17. 4/9. 1948. Laporte Chemicals, Ltd.) 129.6082

Sydney J. Johnstone, *Mineralien für die chemische und verwandte Industrien*. XXII. Mitt. Ausführliche Beschreibung der Vorkk., Verarbeitungs- u. Verwendungsarten von *Talkum, Seifenstein, Steatit u. Pyrophyllit*. Analysen von 8 Mustern verschied. Herkunft. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 24. 461—66. Juli 1948. London, Imperial Inst., Mineral Resources Dep.) 121.6150

\* Allied Chemical & Dye Corp., übert. von: Abner C. Hopkins jr., Richard M. Stephenson und William E. Watson, *Abscheiden von Fluorwasserstoff aus Siliciumtetrafluorid*. Aus einem gasförmigen Gemisch von HF u. SiF<sub>4</sub> wird HF in Form von HSO<sub>3</sub>F absorbiert u. aus der HSO<sub>3</sub>F durch Erhitzen wiedergewonnen. (Can. P. 448 662, ausg. 25/5. 1948.) 813.6095

\* F. L. Smidth & Co. A/S, *Mangansalze* erhält man aus Mn-Oxyde enthaltenden Substanzen, z. B. Rückständen aus der Permanganaterzeugung oder Rückständen, die nach Permanganatoxydationsverf. erhalten werden, durch Behandlung dieser Rückstände mit gasförmigem SO<sub>2</sub>. In den Beispielen behandelt man 1. 30% MnO<sub>2</sub> enthaltendes Material, das sich in übereinanderstehenden Gefäßen mit durchlöcherter Böden befindet, mit einem 8% SO<sub>2</sub> enthaltenden Luftstrom, 2. 30% MnO<sub>2</sub> enthaltendes Material unter schwachem Druck mit reinem SO<sub>2</sub>, u. 3. 60% MnO<sub>2</sub> enthaltende Rückstände mit reinem SO<sub>2</sub>. In allen Fällen erhält man die Salze in quantitativer Ausbeute. (Dän. P. 66 423, ausg. 15/3. 1948.) 813.6141

\* Martinus H. Caron, *Elektrolytische Trennung von Kobalt und Nickel*. In einer Lsg., die Co u. Ni nebeneinander enthält, werden beide Verbb. in NH<sub>3</sub>-Komplexverbb. verwandelt u. dann elektrolysiert. Es scheidet sich dabei auch bei Ggw. eines großen Co-Überschusses zunächst reines Ni ab. (Holl. P. 61 227, ausg. 15/6. 1948.) 805.6141

John W. Vanderwilt, *Mineral Resources of Colorado*. Denver, Colo: Colorado Mineral Resources Board. 1948. (547 S.) \$ 2,50.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Melvin E. Clark, *Soda in der Glasindustrie*. 12 Diagramme über den Sodaverbrauch in der Glasindustrie der V. St. A. u. Voraussage einer starken Erhöhung infolge starker Erhöhung der Flaschenherstellung. (Glass Ind. 29. 322—24. 342. 344. Juni 1948. Wyandotte, Mich., Wyandotte Chemicals Co.) 121.6182

L. W. Tscherewatanenko, *Die elektrische Erhitzung des Glases im Fourcaultkanal*. Durch die Einführung von wasser- oder luftgekühlter Elektroden in den FOURCAULT-Kanal wird das Auftreten von Devitritkrystallen in der Glasmasse unterbunden; dadurch werden n. Arbeitsbedingungen für das FOURCAULT-System geschaffen. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 5. Nr. 1. 14—16. Jan. 1948.) 185.6210

Green und Blodgett, *Elektrisch leitfähiges Glas*. Wirkliche Leitfähigkeit der Glasmasse (nicht nur eine solche einer aufgetragenen Metallschicht) kann nur durch 2 Verf. erzielt werden: 1. Nach ROSENTHAL durch Fritten einer niedrigschmelzenden Glasmasse, Vermahlen mit Graphit in verschied. Mengenverhältnissen u. Zusammenschmelzen bei 800—900°. (Diese Glasschmelzen werden meist auf Porzellanplatten zur Herst. von Widerständen aufgetragen.) 2. Zusatz der Oxyde von Bi, Pb u. Sb zur Glasschmelze u. mehrstd. Red. im H<sub>2</sub>-Strom. Dabei entsteht in einer 0,001 in. starken Oberflächenschicht eine Elektronen (nicht Ionen)-Leitfähigkeit, die bedeutend höher als die nach dem ROSENTHAL-Verf. erzielte ist. Bei Verwendung von Pb ist diese sehr stark von der Reduktionstemp. abhängig. Andere Mittel, wie z. B. der Zusatz von leitenden u. halbleitenden Oxyden u. Spinellen, führen nur dann zu einer meßbaren Leitfähigkeit, wenn der Zusatz die zusammenhängende Phase bildet. (Glass Ind. 29. 395. 410. Juli 1948.) 121.6210

H. Jebesen-Marwedel, *Mikroreaktionen an Grenzflächen in Glasschmelzen*. Mit Hilfe von Mikrophotos wurde festgestellt, daß auch für Glasschmelzen das Gesetz gilt, daß die Teilchen einer Fl. mit geringerer Oberflächenspannung die mit höherer Oberflächenspannung nicht durchdringen, sondern zu umhüllen versuchen. Komponenten mit großen Unterschieden in der Oberflächenspannung hindern deshalb die Diffusion u. das gleichmäßige Mischen der Glasschmelze u. führen zu Streifenbildung u. anderen Inhomogenitäten. (Glass Ind. 29. 553—57. Okt. 1948.) 121.6210

H. Jebesen-Marwedel, *Mikroreaktionen an Grenzflächen in Glasschmelzen*. Weitere 11 Mikrophotos von opt. Erscheinungen bei Rkk. an den Grenzflächen verschied. Komponenten u. Gasblasen in Glasschmelzen von ihrer vollständigen Homogenisierung. (Glass Ind. 29. 629—31. 660. Nov. 1948.) 121.6210

A. D. Fedossejew und T. A. Alexandrowa, *Das Kaolinvorkommen von Wladimirovka*. Das Kaolinvork. liegt im südwestlichen Teil des Donbassgebietes in der Nähe der Eisenbahnstation Welikij Anadol u. ist nach den Ergebnissen der Probeunterss. in der Qualität eines der besten Vorkk. in der Ukraine. Nach einer kurzen Charakteristik des Vork. besprechen die Vff. das Schema u. die Methodik der Unterss. von 2235 verschied. Proben, die in 6 litholog. Gruppen zusammengefaßt werden konnten. Die Unterss. erstrecken sich auf keram. Prüfungen, granulometr. Unterss., chem. u. mineralog. Zus., Unters. der physikal.-keram. Eiggg., techn. Klassifizierung u. Einteilung in Sorten. (Огнюпоры [Feuerfeste Mater.] 13. 7—17. Jan. 1948.) 288.6220

P. P. Budnikow und O. P. Mtschedlaw-Petrossjan, *Toniger Gips und seine thermische Dissoziation*. Die als Bindemittel u. für Stukkatur verwendeten natürlichen Gemische

von Gips mit Ton (russ. Gasha, Gantsch oder Glinogips) finden sich in Transkaukasien, Transkaspien u. im nördlichen Kaukasus. Sie enthalten 20—90% Gips, daneben Ton, Kalkstein u. Sand. Bei höherem Gipsgeh. (über 30%) wird nur ein Teil des SO<sub>3</sub>-Geh. bis zum F. ausgetrieben, bei geringerm Gipsgeh. genügt 1/2—1 std. Erhitzen auf 1100°, um fast alles SO<sub>3</sub> zu entfernen. Für die Gewinnung von SO<sub>3</sub> u. von Bindemitteln sind vor allem die gipsärmeren Gemische zu berücksichtigen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 719—21. 1/2. 1948.) 185.6234

E. K. Keler, *Über technische Prüfung von feuerfesten Materialien*. Die Zweckmäßigkeit der techn. Prüfungsmethoden zur Kontrolle von Rohstoffen, Halbfabrikaten u. die Fertigerzeugnisse bei der Herst. von feuerfesten Materialien wird besprochen, u. die bei der Entw. neuer Prüfmethoden zu berücksichtigenden Bedingungen bei der Anwendung der Fertigerzeugnisse in der Technik werden aufgezählt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 170—73. April 1948.) 288.6248

Radio Corp. of America, *übert. von: Frederick N. Nicoll und Ferd E. Williams, Princeton, N. J., V. St. A., Behandlung von Glaskörpern mit Kieselfluorwasserstoffsäure-dämpfen zur Herstellung eines harten gerippten Überzuges mit niedriger Rückstrahlung auf der Oberfläche*. Ein mit Wachs belegtes Kupfergefäß wird zu einer Höhe von 1/8 in. mit 16%ig. Kieselfluorwasserstoffsäure gefüllt. Der entsprechende Glasgegenstand (Platte) wird über das Gefäß gelegt u. mit Kitt luftdicht abgedichtet. Darüber wird eine Kupferplatte gedeckt. Bei einer Temp. von etwa 25° wird in etwa 4 1/2 Stdn. ein harter Filmüberzug gebildet, geeignet zur Verminderung der Reflexion von grünem Licht. Die Verwendung von Kupfer als äußere Gefäßwand u. als Deckel erfolgt, um eine gleichmäßige Temp. für Glas u. Säurelg. zu erreichen. Zur Behandlung von kleineren Glasgegenständen wird über das Gefäß eine Kupferplatte mit Öffnungen gelegt, in denen die Glasstücke angebracht werden. Die verwendete 16%ig. Säure wird durch Verdünnung aus technischer 30%ig. Säure hergestellt. (A. P. 2 445 238 vom 8/10. 1946, ausg. 13/7. 1948.) 800.6211

Corhart Refractories Co., *übert. von: Theodore Estes Field, Louisville, Ky., V. St. A., Feuerfeste Körper auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis mit geringen Mengen SiO<sub>2</sub>*. Zur Herst. von gegossenem, feuerfestem Material wird eine M. aus mehreren, wenigstens 4, Stoffen bevorzugt, die nach dem Erhitzen u. nach dem Gießen in Formen beim Abkühlen nicht in Stücke bricht. Man verwendet z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO u. SiO<sub>2</sub>, ein Gemisch, bei dem nicht die gesamte M. als glasig amorphe Grundmasse erstarrt, sondern ein gewisser Überschuss als zusätzliche kryst. Phase innerhalb der amorphen Grundmasse sich ablagert. Geringe Mengen Eisenoxyd, Alkalioxyd, wie sie in den meisten verwendeten Rohstoffen zugegen sind, u. geringe Mengen TiO<sub>2</sub> stören das gleichmäßige Erstarren der M. u. die Güte des Materials nicht. Die M. soll durchschnittlich 45—92(%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,9—40 ZrO<sub>2</sub>, 1,5—5 SiO<sub>2</sub>, 1,4—7 MgO, 0—3 Alkalioxyd, 0—3 Eisenoxyd u. 0—5 TiO<sub>2</sub> enthalten. Z. B. bilden sich bei einer Zus. aus 45—92(%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5—40 ZrO<sub>2</sub>, 1,5—5 SiO<sub>2</sub>, 1,4—7 MgO, 0—3 Eisenoxyd u. 0—5 TiO<sub>2</sub> beim Erkalten inmitten der amorphen Gesamtmasse Kristalle von Korund u. ZrO<sub>2</sub>. Solches Material ist bes. geeignet als feuerfeste M. für Behälter u. Öfen zum Schmelzen von Metallen, wobei die bisher benutzten feuerfesten Stoffe oft Nachteile aufwiesen. (A. P. 2 424 082 vom 10/4. 1945, ausg. 15/7. 1947.) 800.6223

Nostrup Inc., *übert. von: James M. Johnson, New York, N. Y., V. St. A., Vergrößerung der Haftfestigkeit von bituminösen Stoffen an Gestein*. Gesteins-, Schlacken- oder Kiessplitt, -grus oder -sand wird vor Zusammenbringen mit den bituminösen Stoffen mit einem Oleylamidamin behandelt. Z. B. wird Oleinsäure mit einem gleichmol. Teil eines Äthylendiamins, Propylendiamins oder Triäthylenpolyamins unter Erwärmung in Rk. gebracht. Aus dem Reaktionsprod. u. Salzsäure wird eine wss. Lsg. hergestellt. Zu diesem Zwecke werden 8 (Teile) Salzsäure mit 72 W. verdünnt. 20 Oleylamidamin werden in die verd. Salzsäure eingebracht u. in derselben verrührt. Es entsteht eine pastenartige M., die dann weiter mit W. verd. wird, bis eine das Gestein gut benetzende Fl. erhalten wird. In einer Mischmaschine werden zu 100 Teilen trockener oder auch feucht gewordener Gesteinskörnungen 0,3—1,5 Teile dieser Lsg. hinzugefügt, u. das Ganze wird innig vermischt, so daß die Behandlungslsg. vollständig die Oberflächen der Gesteinskörner bedeckt. Danach wird das so behandelte Mineralgemisch in üblicher Weise mit Bitumen oder Teer im Warm- oder Kalteinbau umhüllt. (A. P. 2 438 318 vom 29/9. 1942, ausg. 23/3. 1948.) 800.6237

Saint Frères, S. A., Frankreich, *Baustoffe aus Cocosnußschalen*. Zur Herst. von Tafelungen u. Platten, die z. B. Gips- oder Korkplatten ersetzen können, sich leicht bearbeiten u. mit Anstrichen u. Überzügen versehen lassen, werden Cocosnußschalen nach geeigneter Zerkleinerung bestimmten Drucken ausgesetzt. Hierbei fügen sich die

in der Nußschale enthaltenen mit Faserresten gemischten Kornteilchen mit den langen Fasern der Schale gut zusammen. Man kann auch einen Teil der Schalen von den für andere bekannte Zwecke verwendbaren langen Fasern befreien u. mit nicht entfaserten Schalen nach vorheriger Zerkleinerung verarbeiten. Auch kann, um bes. haltbare Platten herzustellen, bei der Verarbeitung des Cocosnußschalenmaterials Metallgitterwerk eingefügt werden. (F. P. 918 611 vom 27/8. 1945, ausg. 13/2. 1947.)

813.6237

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

M. H. R. J. Plusje, *Physikalische und chemische Untersuchungen der Einwirkung von Salpetersäure auf Rohphosphat*. I. Mitt. Nach einem Hinweis auf verschied. techn. Verff. des Rohphosphataufschlusses durch  $\text{HNO}_3$ , die gegenüber dem früher allein üblichen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch den Wunsch nach höherkonz. Mischdüngern eine wachsende Bedeutung haben, wird als Ziel der Arbeit die Unters. der Extraktion des  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus Phosphat durch  $\text{HNO}_3$  u. der Gewinnung von einfachen Düngern auf diesem Wege genannt. Deshalb sollen die Phasengleichgewichte im Vierkomponentensyst.  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  oder im Syst.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  mit zwei reziproken Salzpaaren möglichst vollständig dargestellt werden. Ihre graph. Wiedergabe auf Grund von  $x$  (relativer Anteil der Äquivalente  $\text{PO}_4^{--}$  an den Anionen),  $y$  (desgleichen von  $\text{H}^+$  an den Kationen) u.  $m$  (Mol.-Verhältnis des nicht gebundenen W. zu der gleich 2 gesetzten Summe der Ionenäquivalente) u. die Berechnung dieser Zahlen aus der Analyse werden angegeben. Nach Mitt. über die Versuchsausführung werden in 5 Diagrammen die Ergebnisse der Unters. fremder Autoren u. die eigenen vereinigt zur Darst. der Gleichgewichte bei verschied. Temperaturen. Bei 100 u. 75° trennen die Dreiphasenlinien die Gebiete des wasserfreien  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , des  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , des  $\text{CaHPO}_4$  u. des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , innerhalb deren die isohydrat. Kurven die Gleichgewichte der Phasen mit W. darstellen. Bei 50° kommen  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , bei 25 u. 4°  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als weitere Phasen hinzu. (Ind. chimique 35. 164—67. Sept. 1948. Delft, Techn. höhere Schule.)

129.6282

J. L. Doughty, *Die Erhaltung der organischen Stoffe in den braunen Böden*. Anfänglich verliert Braunerde unter Kultivierung rasch N u. organ. Stoffe, u. zwar bis zu fast 20% innerhalb einiger Jahre. Nach 15—20 Jahren Kultur vollzieht sich die Abnahme wesentlich langsamer. In der Braunerdezone von Alberta u. Saskatchewan scheint der Ernteertrag in 25—30 Jahren nicht merklich abgenommen zu haben. Besondere Verss. ergaben eine Abnahme in den ersten 4—5 Jahren; aber nach dieser Anfangsperiode zeigen die Ernteerträge keine bestimmte Abnahme, die auf einen Verlust in der Produktivität zurückgeführt werden könnte. Der Verlust an N u. Organischem vollzieht sich nach dem Pflügen von Grasland rascher als die Ansammlung während des Grasbewuchses. Zwecks Kompensation des Verlustes an organ. Stoffen bei mittleren u. feinen Böden in der Braunerdezone wird man am besten sämtliche Ernterückstände dem Feld zurückgeben. (Sci. Agric. 28. 88—95. Febr. 1948. Swift Current Sask., Can., Soil Res. Labor.)

253.6300

M. Klemm, *Versuche über die Wirkung des Verwitterungsmittels „Kornitol“ auf den Geschmack der Tomatenfrüchte*. Bei der Anwendung des Verwitterungsmittels „Kornitol“ (zum Schutz gegen Wildkaninchen) ist mit einer Beeinflussung der reifenden Tomatenfrüchte zu rechnen, selbst wenn der Kornitolappen sich in der Entfernung von ca. 80 cm von der Tomatenpflanze befindet. Der genaue Wirkungsbereich des Kornitols auf die Tomatenfrüchte ist nicht festzustellen, da dies von der Windrichtung, Temp. u. vielen anderen Umständen abhängig ist. (Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst [N. F.] 1. (27.) 144. Dez. 1947. Berlin-Dahlem, Biolog. Zentralanst. für Land- u. Forstwirtschaft.)

246.6312

Georges Lejeune, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Kaliums in Düngemitteln*. Die Meth. beruht darauf, daß das K direkt mit  $\text{HClO}_4$  in Ggw. aller anderen Ionen gefällt wird. Zur Verhinderung der Fällung des  $\text{NH}_4^+$  wird etwas Formalin zugesetzt.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^-$  u.  $\text{Cl}^-$  werden bei Zugabe von geringen Mengen A. in Lsg. gehalten. Die in Lsg. verbleibende Menge  $\text{KClO}_4$  wird rechner. dadurch ermittelt, daß dieselbe Best. des K gleichzeitig mit verschied. Einwaagen, aber unter Zusatz genau derselben Mengen an Chemikalien, so daß die Konz. der Fremdionen genau dieselbe ist, durchgeführt wird. Der Unterschied der Auswaagen an  $\text{KClO}_4$  soll nicht allzugroß sein. Sind  $\text{P}_1$  u.  $\text{P}_2$  die Auswaagen, so errechnet sich Y (die Gesamtmenge des K) nach dem Massenwirkungsgesetz  $Y = 0,282 [P_1 + (P_1 - P_2)]$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 434 bis 435. 18/8. 1948.)

338.6322

\* Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, *Verbessertes Verfahren zur Zersetzung von Phosphaten*. Natürliche Phosphate werden mit  $\text{HNO}_3$  allein oder in Verb. mit anderen Säuren in einem Medium angesäuert, das aus den aus einer vorhergehenden Behandlung stammenden Aufschlußprodd.,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  u. möglicherweise  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , besteht. Die Menge dieses Reaktionsmittels ist mindestens fünfmal so groß wie die Menge des zur Umsetzung kommenden Phosphats. Bei dieser Arbeitsweise kann mit einer 70%ig.  $\text{HNO}_3$  bei einer Reaktionstemp. von ca.  $40^\circ$  gearbeitet werden. Es werden dadurch das Freiwerden überschüssiger Mengen von N u. F u. entsprechende Verluste an Säure vermieden. (E. P. 602 268, ausg. 24/5. 1948.) 813.6283

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Albert L. Flenner, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung eines Herbizids*. Statt unmittelbarer Anwendung der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) wird diese zunächst in Emulsions- oder Koll.-Form gebracht, wodurch sie in einfacher Weise in W. dispergiert werden kann. Zus. nach den Beispielen: I 10%, Cyclohexanon 30%, Solyesso (Lösungsm.) 55% u. N.N-Diäthylcyclohexylammonium „Lorol“-sulfat (II) 5%; I 10%, Diacetonalkohol 88%, II 2%; oder I 10%, Diacetonalkohol 85%, Carbowachs 5%. (A. P. 2 450 543 vom 22/3. 1945, ausg. 5/10. 1948.) 823.6313

Röhm & Haas Co., übert. von: William F. Hester, Drexel Hill, und W. E. Craig, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Insekticid*. Als wirksames Mittel wird in Mischung mit den üblichen Trägerstoffen eine Verb. der allg. Formel:  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}\text{OCH}_2\text{COOC}_n\text{H}_{2n}(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_m\text{X}$  verwendet. Hierin bedeutet Ph einen Phenylrest, X = Cl, Br, J, Thiocyan- oder Cyangruppe,  $m = 0$  bis 2,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ist ein Alkylen mit wenigstens 2 C-Atomen. Einzelbeispiele für die Herst. von:  $\beta$ -Chloräthylcaprylphenoxyacetat,  $\beta$ -( $\beta'$ -Chloräthoxy)-äthylcaprylphenoxyacetat,  $\beta$ -Thiocyanäthyl- u.  $\beta$ -( $\beta'$ -Thiocyanäthoxy)-äthylcaprylphenoxyacetat u.  $\beta$ -( $\beta'$ -Thiocyanäthoxy)-äthylcapryldichlorphenoxyacetat. (A. P. 2 451 085 vom 14/6. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 823.6313

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Charles B. Evans, *DDT-Präparat*. Rohes, geschmolzenes DDT wird auf erwärmte, sich langsam drehende Trommeln aufgetragen, wobei die Temp. u. die Umdrehungsgeschwindigkeit so geregelt werden, daß das DDT bei einer Umdrehung der Trommel als feste Kruste aufgetrocknet ist. Diese wird dann in Form von Schuppen bzw. Flocken abgeschabt, die in dieser Form zur weiteren Verarbeitung zu Lsgg. oder Suspensionen in den Handel gebracht werden. (E. P. 601 886, ausg. 13/5. 1948.) 805.6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

W. A. Glembotzki und A. W. Troitzki, *Arbeitsergebnisse und weitere Aufgaben auf dem Gebiete der Erzaufbereitung*. Zusammenfassende Schilderung von modernen Verff. der Erzaufbereitung, wie sie in der UdSSR u. anderen Ländern zur Anwendung gelangen, unter besonderer Berücksichtigung von Flotationsprozessen. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 4. 28—30. April 1947.) 195.6360

W. A. Kulibin, *Aufbereitung der Eisenerze in den letzten 30 Jahren*. Die Steigerung der Leistung u. Zahl der verschied. Aufbereitungsanlagen, Durchsatzleistungen u. Aufbereitungsergebnisse in den letzten 30 Jahren werden an Hand kurzer Tabellen erläutert. Die geschichtliche Entw. verschied. neuartiger Verff. sowie der Aufbau dieses Industriezweiges werden geschildert. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 11. 37—40. Nov. 1947.) 195.6360

Hubert Gleichmann und Karl Heinz Zepter, *Ein Beitrag zur Frage der Erfolgsermittlung bei der Aufbereitung des Siegerländer Spateisenerzes*. Außer der bekannten Abhängigkeit zwischen den Fe-, Mn- u. Erdalkaligeh. der Erze bzw. des Rostspates besteht auch eine Gesetzmäßigkeit zwischen dem Fe-Geh. u. dem Rückstand bzw. dem  $\text{SiO}_2$ -Geh. des Spates. Es wird ein „Strahlendiagramm“ zur Ermittlung des Röstfaktors entworfen u. an Hand von Beispielen die Anwendung des Diagramms zur Überwachung der Aufbereitungsarbeit gezeigt. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 178—82. Sept. 1948. Eiserfeld/Sieg bzw. Clausthal/Harz.) 271.6360

—, *Phosphorentfernung aus Eisenerzen in Schweden*. Auf Grund von Verss. zur Entfernung von P aus P-reichen Fe-Erzen aus Zentralschweden durch Aufbereitung u. Säurelaugung wird von der GRÄNGESBERG Co. eine Großanlage errichtet. Das gereinigte Gut soll auf Schwammeisen verarbeitet werden, das als Ersatz für Holzkohlenroheisen bei der Stahlherst. dienen soll. (Chem. Age 59. 184. 7/8. 1948.) 271.6390

Herbert J. French, *Fortschritte bei legierten Stählen*. Überblick über den Einfl. eines Geh. an Mn, Ni, Cr, Mo, V, W, Co, Cu, Pb, Al, Sn, Zn u. Nb. (Min. and Metallurgy 29. 336—40. Juni 1948. Internat. Nickel Co. of Canada.) 112.6410

—, *Niedrig gekohlter Stahl mit 8,5% Nickel für tiefe Temperaturen*. Der Stahl enthält 8—9% Ni, kann leicht verarbeitet werden, ist schweißbar u. versprödet nicht bei tiefen Temperaturen. (Machinery [New York] 54. Nr. 8. 180. April 1948.) 112.6410

R. C. Fitzgerald, A. B. Wilder, G. V. Smith und A. E. White, *Eigenschaften eines Stahles mit 0,5% Chrom und 0,5% Molybdän*. Die Unterss. des für erhöhte Temp. vorgesehenen Stahles ergaben, daß seine mechan. Eigg. sowie seine Schweiß- u. Verarbeitbarkeit nicht wesentlich von den Eigg. eines Cr-freien Mo-Stahles abwichen. Jedoch zeigten Verss. bei erhöhten Temp., daß der Stahl unabhängig von einer Desoxydation mit Al sowohl als stumpfgeschweißtes Rohr als auch als breite Schweißraupe widerstandsfähig gegen eine Graphitabscheidung war, wenn er bis zu 15 000 Stdn. bei 1025° F (545° C) u. bis zu 12 000 Stdn. bei 1100° F (595° C) beansprucht wurde. Verss., bei denen der Stahl bei erhöhten Temp. dem Luftangriff ausgesetzt war, ergaben eine nur unwesentliche Oxydation u. eine nur geringe oder gar keine Versprödung. Die Kriechfestigkeit des Stahles bei 950—1000° F (510—538° C) war gut; während der Kriechverss. traten keine Veränderungen des Gefüges oder Verschlechterungen der physikal. Eigg. ein. Ein gewalzter u. spannungsfreigelegter Stahl, der mit Al desoxydiert war, hatte eine erhöhte Kriechfestigkeit; andererseits besaß auch ein nicht mit Al desoxydierter Stahl eine verbesserte Kriechfestigkeit, wenn er normalisiert u. dann spannungsfreigelegt war. (Weld. J. 27. 457s—69s. Sept. 1948. Baltimore, Md., Consolidated Gas, Electric Light and Power Co.; Pittsburgh, Pa., Nat. Tube Co.; Kearny, N. J., U. S. Steel Corp., Res. Labor.; Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) 112.6410

Waldemar Jensen, *Die Modernisierung der Unterharzer Metallhütten im letzten Jahrzehnt*. Überblick. Bes. behandelt werden die auf der Blei-Kupfer-Hütte Oker u. der Zinkhütte Harlingerode eingeführten Verfahren. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 12—20. April 1948. Goslar.) 118.6420

F. P. Sinn, *Zinkgewinnung*. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. der Zn-Gewinnung in USA. im Jahre 1947. (Min. and Metallurgy 29. 97—98. Febr. 1948.—Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 115—16. Juli 1948.) 118.6426

Passmann, *Verwendung von Leichtmetall-Legierungen im Bergbau und in der Elektroindustrie*. Kurzer Überblick. (Glückauf 81/84. 467—68. 3/7. 1948.) 112.6442

G. S. Nesselstraus, *Erfolge der Metallographie in der UdSSR in 30 Jahren*. Rückblick auf die Entw. der sovjet. Metallographie u. allg. Überblick über ihre Leistungen auf dem Gebiete mkr. Stahl- u. Metallunterss., der Röntgenographie u. der theoret. Metallkunde. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1326—29. Nov. 1947.) 310.6482

F. Erdmann-Jesnitzer, *Verwendung von Methanergas für Sauerstoffschneidbrenner*. In Rußland konnte Methanergas (94,8 [%] CH<sub>4</sub>, 3,4 N<sub>2</sub>, 1,8 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) erfolgreich bei 0,2—0,5 atü Gasdruck zum Schneiden von Stahlplatten bis 90 mm Dicke verwendet werden, wenn die Ringöffnung des n.Acetylen-Sauerstoff-Brenners zwischen äußerer u. innerer Düse vergrößert wurde. Der mittlere Wärmewert des Gases beträgt 8350 kcal/cbm. Die Schnittgeschwindigkeiten liegen um 10% höher als bei Benzingemischen. (Technik 3. 364. Aug. 1948.) 393.6502

—, *Brennschneiden von Eisen-Legierungen*. Unterschieden werden das bekannte Oxyacetylenverf., das Pulverschneidverf., bei dem vorerhitztes Fe-Pulver in einem O<sub>2</sub>-Strom mit starker Hitzeentw. verbrannt wird, das Flußmittelschneidverf., bei dem statt des vorgenannten Fe-Pulvers ein chem. Flußmittel verwendet wird, u. das Oxyarcverf., bei dem die Schneidhitze durch einen elektr. Lichtbogen u. einen O<sub>2</sub>-Strom erzeugt wird. Der Einfl. von C, Mn, Cr, Ni, Mo, W, Cu, S, P u. V auf die Schneidbarkeit von Eisen mittels des Oxyacetylenverf. wird besprochen. (Materials and Methods 28. Nr. 2. 87. 89. Aug. 1948.) 112.6502

W. P. Nikitin, *Entwicklung der Elektroschweißung*. Übersicht über die Entw. der Elektroschweißung, die als Erfindung des russ. Elektrotechnikers ПЕТРОВ u. der Ingenieure БЕНАРДОС u. СЛАВЯНОВ bezeichnet wird. (Электричество [Elektrizität] 1947. Nr. 12. 24—27. Dez.) 240.6506

J. S. McKeighan, *Handelektroschweißung unter Schutzschicht („Hidden-Arc“-Verfahren)*. Es wird ein halbautomat. Schweißverf. beschrieben, das für emaillierte Behälter für die chem. Industrie verwandt wurde u. ähnlich wie das ELLIRA-Verf. —

nur im kleineren Maßstabe — unter einer Deckschicht von Schweißpulver arbeitet. Geschweißt wurden X-Nähte von innen u. außen in je einer Lage durch einen kontinuierlich zugeführten Schweißdraht. Die Schweißgeschwindigkeit beträgt etwa 300 in. (7,62m) je Min. (Weld. Engr. 33. 40. 43. Juli 1948. Cleveland, Electric Co.) 393.6506

Victor Hauk, Über Eigenspannungen von Punktschweißverbindungen. Die beim Punktschweißvorgang zu erwartenden Eigenspannungen werden besprochen. Mittels Röntgenrückstrahlaufnahmen werden die in der Umgebung eines Wärmedurchganges durch eine Stahlscheibe aus einem Mn-Stahl mit 0,2(%) C, 0,49 Si, 2,14 Mn, 0,025 P u. 0,024 S u.  $\sigma_{0,02} = 64,2$ ,  $\sigma_{0,2} = 69,7$ ,  $\sigma_B = 81,2$  kg/qmm,  $\delta_s = 20\%$  u.  $E = 21\ 900$  kg/qmm, in der Umgebung eines Einzelschweißpunktes u. in einer Doppelschweißpunktreihe auftretenden Radial- u. Tangentialspannungen gemessen. Zwischen Meßergebnissen u. Berechnungen bestand verhältnismäßig gute Übereinstimmung. (Z. Metallkunde 39. 276—79. Sept. 1948.) 393.6506

W. Engelhardt, Plattierung. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über den gegenwärtigen Stand der Plattierung. Es werden die wissenschaftlichen Grundlagen, die techn. Herstellungsverf. u. die Prüfmeth. erörtert. (Technik 3. 381—86. Sept. 473—77. Nov. 1948. Auc.) 382.6516

Erich Müller, Zur Theorie der Chromabscheidung aus wässrigen Chromsäurelösungen. Der Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine bekannte Theorie der Verchromung. Sie ist gekennzeichnet durch die Annahme der Red.  $Cr^{VI}-Cr$ , der Bldg. eines Schutzfilmes u. des Einbezuges von Fremdionen durch diesen Film. (Arch. Metallkunde 2. 110—20. 1948 [ausg. 7/10].) 382.6518

O. Issajewa, Verchromen von Spindeln und Büchsen. Durch Überziehen mit porösen Cr-Schichten wird die Haltbarkeit der Spindeln von Spinnmaschinen um das 3fache, die der Büchsen um das doppelte verlängert. Zum Verchromen von Spindeln wurden Bäder mit 250 g  $CrO_3/l$  u. 2 g  $H_2SO_4/l$  bei 65—70° u. 60 Amp/sq. in. (930 Amp/qdm) benutzt. Büchsen wurden 8—12 Min. bei 45 Amp/sq. in. (700 Amp/qdm) u. 50 ± 2° verchromt. Dicke der Chromschicht 0,160 mm. Zur Fernhaltung von  $H_2$ -Einschlüssen wird nach dem Verchromen 2—2,5 Stdn. auf 180—200° erhitzt. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 7. 31. Juli 1947.) 240.6518

—, Färbung von nichtrostendem Stahl. Die Färbung beruht auf Oxydation der Metalloberfläche. Der Farbton hängt vom Oxydationsverf. u. von der Zus. der Legierung ab. Zur Erzielung einer Musterung hat sich ein elektrolyt. Verf. bewährt, bei dem das Oxyd abgelöst wird, ohne daß der Stahl oder das Abdeckmittel angegriffen wird. Es werden Angaben für geeignete Badzuss. gemacht. (Metalloberfläche 2. 165. Aug. 1948.) 382.6534

William Mann, Fortschritt im Kampf gegen Korrosionsverluste bei Metallen. Allg. Ausführungen über den Begriff, die Ursachen u. die elektrochem. Grundlagen der Korrosion u. über die Schutzverf. durch Legieren u. Überziehen. (Materials and Methods 28. Nr. 2. 51—55. Aug. 1948.) 112.6538

A. P. Mamet, Die Korrosion von Messing unter der Einwirkung von Ammoniak. Es werden Verss. über die Korrosion von Messing durch  $NH_3$  in wss. Lsg. u. im Gemisch mit Wasserdampf,  $CO_2$ ,  $O_2$  usw. mitgeteilt. Bei völliger Abwesenheit von  $O_2$  findet prakt. überhaupt keine Korrosion, selbst bei hohen Konz., statt. Die Korrosion in Ggw. von  $O_2$  beruht auf einer Wechselwrkg., da auch  $O_2$  ohne  $NH_3$  kaum korrodiert (0,02—0,03 g/cbm Stde.). Bei geringen  $NH_3$ -Konz. ist die Korrosionsgeschwindigkeit (I), auch in Ggw. von  $O_2$ , sehr klein. Die maximal erreichbare I hängt ausschließlich von der Geschwindigkeit der Diffusion des  $O_2$  zur Metalloberfläche ab, sie wird bei ca. 60° erreicht. Bei genügend hoher  $NH_3$ -Konz. wirkt  $NH_3$  im Dampfgemisch schneller als in wss. Lösung. Gekühlte Messingflächen werden (wegen hoher  $O_2$ - u.  $NH_3$ -Konz. im Flüssigkeitsfilm) bei erheblich geringeren  $NH_3$ -Konz. korrodiert als ungekühlte; letztere werden von Dämpfen mit 50—100 mg  $NH_3$  im kg auch bei Ggw. von  $O_2$  prakt. nicht angegriffen, erstere schon bei 3 mg/kg. Bei der Konstruktion von Kühlern u. dgl., die mit  $NH_3$ -haltigen Dämpfen in Berührung kommen, muß darauf geachtet werden, daß nicht durch lokale Wasseransammlung die Korrosion des Messings durch  $NH_3$  gefördert wird. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института Имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetech. Inst. Felix Derschinski] 16. Nr. 10. 26—32. Okt. 1947.) 185.6538

International Nickel Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Gerald Robert Brophy, Westfield, und Arthur John Miller, Elizabeth, N. J., V. St. A., Ferritische Nickel-Stähle mit geringer Abnahme der Korbschlagzähigkeit bei sehr tiefen Temp. enthalten 0,03

bis 0,15%) C u. 8—15 Ni. Durch Zusatz geringer Mengen Al u./oder Ti (0,05—0,1%) kurz vor dem Gießen der Blöcke wird die Schlagfestigkeit günstig beeinflusst. Die Stähle werden bei Temp., die mit steigendem Ni-Geh. von etwa 1650 auf 1450° F (899—788° C) abnehmen, normalisiert, an der Luft oder besser in Öl auf Raumtemp. abgekühlt, darauf wieder erhitzt auf etwa 100° niedrigere Temp., auf Raumtemp. abgekühlt u. schließlich auf 1100—900° F (593—482° C) ebenfalls umgekehrt proportional zum Ni-Geh. erhitzt u. abgekühlt. Durch diese Warmbehandlung erhält man ein Gefüge aus feinen Austenitinseln eutektoider Zus., die in einer ferrit. Grundmasse fein verteilt sind u. einen hohen Grad von Stabilität bei tiefen Temp. besitzen. Diagramme u. Gefügebilder. (A. P. 2 451 469 vom 2/8. 1946, ausg. 19/10. 1948.) 802.6411

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: Franz R. Hensel und Earl I. Larsen, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Kupfer-Legierung*, die zur Verdampfung zwecks Aufbringung von Cu-Überzügen geeignet ist, besteht aus 0,001—1(%) Li, 0,25—20 Pt oder Pd, Rest Cu. Infolge ihres Li-Geh. benetzt die geschmolzene Legierung den zur ihrer Erhitzung benötigten W-Glühdraht in dem Vakuumverdampfungsapp., wodurch ein Abtropfen verhütet wird. (A. P. 2 447 979 vom 6/7. 1944, ausg. 24/8. 1948.) 818.6433

Callite Tungsten Corp., Union City, übert. von: Jacob Kurtz, Teaneck, N. J., V. St. A., *Herstellung von Nickel-Legierungen*, die bes. zum Fassen von Ziehdiamanten geeignet sind. Man stellt zunächst eine Vorlegierung aus 90(%) Ni u. 10 Cr durch Pressen u. Erhitzen bis zur Legierungsbldg. (300—400°) her. Die porige gesinterterte M. zerkleinert man u. setzt ihr eine Pulvermischung aus 70 Ni u. 30 Cu zu in einer Menge, daß das Gesamtgemisch 1—20 Ni-Cr-Legierung enthält. Dieser fügt man schließlich 25—4 Ag-Pulver zu, worauf man die M. preßt u. zunächst bei 300—400° u. dann bei 800—900° bis zur vollständigen Diffusion erhitzt. Das Erhitzen der Preßkörper muß in trockenem H<sub>2</sub> oder einem anderen Schutzgas vorgenommen werden, um eine Oxydation von Cr u. Bldg. von porphyr. Gefüge zu vermeiden. Das Cr kann teilweise durch Zr, Be oder Al ersetzt werden. Die Legierungen, die sich bes. zum Fassen von Diamanten zum Warmziehen von W- oder Mo-Draht eignen, sind widerstandsfähig gegen Oxydation u. starke Alkalien, wie geschmolzene Nitrate, die man zum Lösen von W od. dgl. aus der Ziehöse beim Reißen des Drahtes benutzt. (A. P. 2 441 126 vom 13/1. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 818.6435

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, übert. von: Wayne E. White, Plum Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Reinigen von Aluminiumgegenständen*. Die Werkstücke werden mindestens 5 Sck. in geschmolzenes NH<sub>4</sub>F oder NH<sub>4</sub>F·HF von wenigstens 240° F (116° C) getaucht. Zweckmäßig ist auch eine Mischung von 50% NH<sub>4</sub>F u. 50% NH<sub>4</sub>F·HF. Durch die Behandlung werden Ölflecken u. Oxydüberzüge entfernt u. gleichzeitig die Oberfläche glänzend gemacht. Die Oberfläche wird nur schwach angegriffen. (A. P. 2 431 595 vom 6/8. 1942, ausg. 25/11. 1947.) 804.6513

National Cash Register Co., übert. von: Merill M. Thompson und Walter E. Moline, Dayton, O., V. St. A., *Glanzbeize für Messing und Goldbronze (gilding metal)* besteht aus einer wss. Lsg. von je 27 (oz.) Na-Dichromat u. -Nitrat u. 40 Na-Bisulfat/gal. (ca. 200 bzw. 300 g/l). Durch Ionisierung beginnt die Lsg. erst bei etwa 45° wirksam zu werden. Eine Regelung von Temp. u. Eintauchzeit ermöglicht die Vermeidung von Ätzfehlern. Die Arbeitstemp. liegen gewöhnlich bei 60—70°. (A. P. 2 434 021 vom 8/3. 1943, ausg. 6/1. 1948.) 818.6513

American Rolling Mill Co., Middletown, O., übert. von: Irvine Clayton Clingan, Baltimore, Md., V. St. A., *Färben von rostfreiem Stahl*. Es wird ein im wesentlichen aus NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> bestehendes Bad verwendet, in das der Stahl mit 10—35% Cr 5—40 Min. bei 730—840° F (388—450° C) eingetaucht wird. Je nach der Behandlungsdauer u. Temp. wechseln die Eindringtiefe, die Haftfestigkeit u. das physikal. Verh. der gefärbten Schicht, die strohgelb bis blauschwarz ist. (A. P. 2 431 986 vom 22/7. 1942, ausg. 2/12. 1947.) 804.6535

W. F. Brandsma, Handleiding voor de practische oefeningen in de metallogie. Gorinchem: J. Noorduijn en Zoon N. V. 1948. (158 S.) fl 5,—.

## IX. Organische Industrie.

Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd., London, übert. von: Sydney Jamieson Ralph und George Anthony Dummett, Point Pleasant, Wandsworth, London, England, *Azeotrope Destillation von Gemischen*, bes. solcher aus etwa 25% paraffinähnlichen u. etwa 75% aromat. Prodd., die zwischen 109,8 u. 114,4° destillieren. Dem Gemisch wird eine Mischung aus 47,5% Aceton u. 2,5% Methanol mit 50% W. zugesetzt u. dann derart dest., daß am Kopf der Kolonne etwa 57°, in der Mitte 70—75° u. am Fuß



90—95° sowie ein Rückflußverhältnis von 1,5: 1 eingehalten werden. Die nichtaromat. Stoffe dest. dann am Kopf der Kolonne ab mit dem Aceton, am Fuß werden die aromat. Bestandteile u. das Methanol nebst W. abgezogen. Beide Gemische lassen sich dann leicht trennen, wobei das Aceton zusammen mit dem Methanol u. dem W. wieder gegenüber dem Rohprod. in die Kolonne eingeführt werden. (A. P. 2 450 381 vom 28/3. 1944, ausg. 28/9. 1948. E. Prior. 19/3. 1943.) 823.6561

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Carl B. Linn, Riverside, und Julian M. Mavity, Hinsdale, Ill., V. St. A., *Reinigen von mit organischen Fluorverbindungen verunreinigten Kohlenwasserstoffen*. Zur Entfernung des Fluors werden die KW-stoffe bei —50 bis +80° mit SO<sub>2</sub> unter solchem Arbeitsdruck behandelt, daß das SO<sub>2</sub> in fl. Form einwirkt. Gegebenenfalls wird eine Lsg. von SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwandt. Es können auch rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HF als Entfluorierungsmittel verwendet werden. — Zeichnung. (A. P. 2 438 565 vom 26/10. 1945, ausg. 30/3. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: George R. Reading und Roy E. Vinyard, Phillips, Tex., V. St. A., *Wiedergewinnung von Fluorwasserstoff aus Gemischen mit leichten Kohlenwasserstoffen*, bes. leichten Paraffin-KW-stoffen, z. B. Butan, Isobutan, Propan, durch fraktionierte Dest. u. durch Zuführung von Propylen, welches sich mit HF zu Propylfluorid umsetzt. Die KW-stoff-Gemische werden fraktioniert destilliert. Dabei gehen Propan u. die leichteren KW-stoffe über, u. in der Bodenfraktion sind Isobutan u. Propylfluorid enthalten. — Zeichnung. (A. P. 2 448 620 vom 17/7. 1944, ausg. 7/9. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Harold R. Legatski, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Gewinnung von geruchlosen Fraktionen von Seitenkettenparaffinkohlenwasserstoffen* in einer Plattenfraktionierkolonne. Zunächst wird die Kolonne unter Totalrückfluß gehalten, während das KW-stoff-Gemisch zugeleitet wird. Wenn die Kolonne hinreichend beschickt ist, wird der Zustrom unterbrochen u. die Dest. so geleitet, daß sich ein Gleichgewicht zwischen der Fl. auf den verschied. Platten der Kolonne u. den KW-stoff-Dämpfen einstellt. Anschließend wird eine geruchhaltige Fraktion von dem oberen Teil der Kolonne abgetrennt, während von den unteren Teilen der Kolonne die geruchfreien Fraktionen gewonnen werden. — Als Ausgangsmaterial werden bes. die Seitenketten-KW-stoff-Gemische benutzt, welche bei der katalyt. Alkylierung von Olefinen mit niedrigsd. Isoparaffinen erhalten werden. — Zeichnung. (A. P. 2 442 011 vom 3/9. 1946, ausg. 25/5. 1948.) 808.424

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Carl S. Kelley, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Alkylierung von niedrigsiedenden Isoparaffinkohlenwasserstoffen mit Olefinen, besonders Propylen*, in Ggw. von HF als Katalysator unter Gewinnung von höhersd. verzweigten Paraffin-KW-stoffen. — Isobutan wird mit einem Butylen-Amylen-Gemisch in Ggw. von HF alkyliert. Das Reaktionsgemisch wird zunächst fraktioniert dest., um die niedrigsd. Anteile, welche das nicht umgesetzte Isoparaffin, die niedrigsd. KW-stoffe u. im wesentlichen allen HF enthalten, zu entfernen. Durch Kühlen u. Kondensieren wird der fl. HF vollständig als fl. Phase abgeschieden u. in die Reaktionszone zurückgeleitet. Der übrige Teil der kondensierten Fraktion wird einer zweiten fraktionierten Dest. unterworfen u. dabei ein Olefin-KW-stoff in solcher Menge zugeleitet, welche ausreicht, mit dem noch vorhandenen HF unter Bldg. von Alkylfluorid zu reagieren. Der verbleibende restliche Anteil an fraktionierten niedrigsd. KW-stoffen ist frei von HF u. enthält diejenigen KW-stoffe, welche niedriger sd. als das alkylierte Isoparaffin. In der höhersd. Fraktion sind die alkylierten Isoparaffin-KW-stoffe u. die Alkylfluoride enthalten. Diese Fraktion wird in die Alkylierungszone zurückgeleitet. (A. P. 2 448 601 vom 4/3. 1946, ausg. 7/9. 1948.) 808.424

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, übert. von: H. Hoog, H. Verschoor und M. t Hart, *Isomerisieren von Butan zu Isobutan*. Der Katalysator besteht aus auf einem Träger befindlichem u. mit HCl aktiviertem AlCl<sub>3</sub>. Entfernt man die KW-stoffe mit höherem Kp. als Butan, so bleibt der Katalysator zweimal so lange akt.: 300—350 an Stelle von 170 Stunden. (Holl. P. 61 158, ausg. 15/6. 1948.) 813.424

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Maryan P. Matuszak, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* in exothermer oder endothermer Rk., z. B. zum Dehydrieren, Hydrieren, Polymerisieren, Depolymerisieren, Alkylieren, Oxydieren, Reformieren oder Entschwefeln von KW-stoffen. Zu den exothermen Rk. gehört auch das Regenerieren bzw. Abbrennen der kohlenstoffbeladenen Katalysatoren. Das Verf. arbeitet so, daß die exotherme Wärme für endotherme Vorgänge verwendet u. die Reaktionsprodd. der ersten Umsetzung unmittelbar zu einer weiteren Umsetzung verwendet werden. — Z. B. werden Olefine durch Dehydrierung von Paraffinen, verbunden mit einer Alkylierung,

Polymerisation, Hydratation oder Halogenierung gewonnen. — 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 443 773 vom 24/8. 1940, ausg. 22/6. 1948.) 808.425

\* Standard Oil Development Co., *Abscheiden und Konzentrieren von Olefinen*. Ein Gemisch von KW-stoffen, die das gewünschte Olefin enthalten, behandelt man mit einer Kupfersalzlsg., wobei das Olefin selektiv absorbiert u. anschließend gewonnen wird. Das Verf. wird durch eine Zeichnung erläutert. (E. P. 600 063, ausg. 31/3. 1948.) 813.425

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Henry J. Hibshman, Plainfield, N. J., V. St. A., *Trennung und Gewinnung von Olefinen aus ihren Gemischen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen*, bes. Gewinnung von tert. Olefinen aus solchen Gemischen, durch Extrahieren der Olefine mit konz.  $H_2SO_4$ , z. B. von 55—70%, Abtrennung des Säureextraktes u. Extraktion der Olefine aus dem Säureextrakt mit den Dämpfen eines KW-stoff-Gemisches von Kp. 200—375° F (93—191° C) in einer Rieselkolonne. Das olefinhaltige KW-stoff-Gemisch wird durch Dest. getrennt. Z. B. wird danach *Isobutylen* aus einem  $C_4$ -KW-stoff-Gemisch bei Verwendung einer Petroleumnaphtha als Extraktionsmittel gewonnen. (A. P. 2 443 245 vom 24/8. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 808.425

General Motors Corp., übert. von: Wheeler G. Lovell, Maurice J. Mulligan und Hart K. Lichtenwalner, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von mit Seitenkettenalkylgruppen substituierten Olefinkohlenwasserstoffen* durch Alkylierung von Olefin-KW-stoffen mit Alkylhalogeniden, z. B. mit Methylchlorid, Methyljodid, Methylbromid, Äthylchlorid, Isopropylchlorid, in Ggw. eines alkal. wirkenden Mittels, z. B. CaO. — 2.3-Dimethyl-2-buten u. Methylchlorid geben dabei 2.2.3-Trimethyl-3-buten. Arbeitstemp. 200—250°. — Zeichnung. (A. P. 2 453 144 vom 3/5. 1946, ausg. 9/11. 1948.) 808.425

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Lewis F. Hatch, Austin, Tex., und Theodore W. Evans, Oakland, Calif., V. St. A., *Hydratisierung von Olefinaldehyden.  $\alpha$ -Olefinaldehyd* von der allg. Formel  $CH_2 = CR - CHO$  werden hydratisiert u. anschließend hydriert. Hierbei bedeutet R ein H-Atom oder eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, alicycl. oder heterocycl. Gruppe, die mit Halogenatomen oder  $NH_2$ - u. OH-Gruppen substituiert sein kann. Die Hydratisierung wird in Ggw. eines sauren Katalysators ausgeführt, wodurch Polymerisationen weitgehend verhindert werden, z. B. in Ggw. von HCl, HF,  $H_2SO_4$ , organ. oder Sulfonsäuren in Mengen von  $1/2$ —1% des Aldehyds in wss. Lsg. bei 75—100°. Der  $p_H$ -Wert der Rk. soll damit auf 0,5—7,0 eingestellt werden. Es ist ferner zweckmäßig, ein Antioxydationsmittel, wie z. B. ein Phenol, zuzusetzen, sowie einen Hydrierungskatalysator wie RANEY-Ni. Die Hydrierung wird bei 80—100° mit 5000 lbs./sq. in. ausgeführt. Das Verf. wird bes. zur Herst. von *n-Propylalkohol* aus *Acrolein* u. von *2-Methyl-3-propanaldehyd* aus  $\alpha$ -*Methylacrolein* angewandt. Man erhitzt z. B. 5,37 Mol Acrolein mit 12,9 Mol W., 0,5 Gew.-%  $H_2SO_4$  u. 5 g Hydrochinon 8 Stdn. auf 70—80° u. hydriert das Reaktionsgemisch in Ggw. von RANEY-Ni 5 Stdn. lang bei 32—40° u. 1000 lbs./sq. in. Druck. Die Ausbeute beträgt 12,3% *n-Propylalkohol*, daneben unverändertes Acrolein, *Trimethylenglykol* u. *1.5-Dioxy-2-methylolpentan*. (A. P. 2 434 110 vom 24/8. 1942, ausg. 6/1. 1948.) 805.583

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: John George M. Bremner und David G. Jones, *Methylvinylketon* (I) erhält man durch Erhitzen von Lävulinsäure (II) oder ihrem Ester oder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Angelicalacton (III) mit oder ohne Füllkörper, wie  $SiO_2$ -Stücke (IV) oder Bimsstein oder Katalysatoren, wie Al-Silicat, auf Temp. von 450 bis 650°. III kann durch eine vorhergehende Behandlung von II bei 350° in Ggw. von bas. Al-Phosphat (V) hergestellt werden. — So ergeben 193 (g) II mit IV bei 570° 20,3 I u. 92 nicht umgesetztes II. Aus 146 II bei 350° mit V u. anschließend bei 570° mit IV behandelt erhält man 24,5 I u. 19,6 II. In 80%ig. Ausbeute erhält man I, wenn man  $\alpha$ -III bei 570° mit IV erhitzt. (E. P. 601 922, ausg. 14/5. 1948.) 813.610

Distillers Co., Ltd., übert. von: Bruce Duval und Karl H. W. Tuerck, *Äthylcapronsäure*. Farblose, von 3.4-Heptandion (I) freie  $\alpha$ -Äthylcapronsäure (II) erhält man dadurch, daß man  $C_3H_7CH : C(C_2H_5)CHO$  (III) hydriert, das erhaltene Gemisch von III u. 2-Äthylhexanol oxidiert u. eine I u. II enthaltende Fraktion abdest., aus der I durch  $O_2$  u. ultraviolette Strahlen,  $H_2O_2$ , Semicarbazid,  $C_6H_5NHNH_2$  oder  $NaHSO_3$  entfernt wird. (E. P. 601 901, ausg. 13/5. 1948.) 813.648

\* A. E. Staley Mfg. Co., übert. von: Wendell W. Moyer, *Entfärben und Geruchlosmachen von Lävulinsäure*. Lävulinsäure (I) wird zum Geruchlosmachen einer Behandlung mit 0,3—0,8% (bezogen auf die Säuremenge)  $NaClO$  u. zum Entfärben einer Behandlung mit 0,05—0,8%  $H_2O_2$  unterworfen. Die erhaltene geruchlose u. entfärbte I

wird dann durch 1—3tägiges Stehenlassen geklärt. (Can. P. 449 689, ausg. 6/7. 1948.) 813.794

U. S. Secretary of Agriculture, übert. von: Roderich Koenig Eskew, Glenside, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Rutin*. Frischer Buchweizen wird mit A. extrahiert u. dann letzterer quantitativ entfernt. Der Rückstand besteht aus einem wss. Schlamm, in dem das Rutin (I) kryst. vorliegt. Dieses Gemisch wird kurze Zeit mit zugesetztem W. gekocht zum Unlöslichmachen der Harze u. Fette. Nach Zusatz von Filtermasse wird abfiltriert. Aus der Fl. scheiden sich nach 48 Stdn. Krystalle von I aus, die durch Umkrystallisieren gereinigt werden können. Getrocknet werden sie bei Temp. nicht über 130°. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert aller Extraktions- u. Reinigungsfl. muß unter 7,0 gehalten werden. (A. P. 2 448 175 vom 9/8. 1946, ausg. 31/8. 1948.) 823.958

Universal Oil Products Co., übert. von: Vladimir N. Ipatieff, Chicago, und Vladimir Haensel, Clarendon Hills, Ill., V. St. A., *Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 6 C-Atomen in gerader Kohlenstoffkette durch Dehydrierung bzw. Dehydrocyclisierung bei 450—650° in Ggw. eines Katalysators, welcher größtenteils aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht u. 5—15 Gew.-%  $\text{ZnO}$  u. 5—10 Gew.-%  $\text{Cu}$  enthält.* — 183 (Gew.-Teile)  $\text{Zn-Nitrat}$  u. 23,7  $\text{Cu-Nitrat}$  werden in 1000 W. gelöst u. in eine Suspension von 192,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 2500 W. eingerührt. Man erhitzt danach auf 80—85° u. gibt eine Lsg. von 81  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 500 W. zu. Man erhält eine Suspension von bas.  $\text{Cu-Carbonat}$ ,  $\text{Zn-Carbonat}$  u.  $\text{Al-Hydroxyd}$ . Man läßt unter Abkühlen stehen u. dekantiert mehrmals mit Wasser. Danach wird filtriert, gewaschen, 10 Stdn. bei 250° getrocknet u. 1 Stde. bei 225° mit Wasserstoff (1 Vol.  $\text{H}_2$  u. 3 Voll.  $\text{N}_2$ ) reduziert. Der red. Katalysator enthält  $\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Er wird in Kügelchen geformt, wobei hydriertes Cocosöl als Schmiermittel dient. Die Kügelchen werden nochmals nach dem Entfernen des Schmiermittels mit Luft einem  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Gemisch bei 225° ausgesetzt. Der Katalysator enthält 15(%)  $\text{ZnO}$ , 5,4  $\text{Cu}$  u. 79,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — Hexan wird mit diesem Katalysator in Bzl. übergeführt. (A. P. 2 444 509 vom 24/12. 1941, ausg. 6/7. 1948.) 808.1143

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: Alfred E. Hirschler, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch selektive Adsorption mit Silicagel*. Ein Gemisch aus 90 (Vol.-%) Toluol u. 10 Bzl. wird durch eine Kolonne geleitet, welche mit 780 g akt.  $\text{SiO}_2$ -Gel von 28—200 Maschen gefüllt ist. Temp. 45—50° F (7—16° C). Dabei wird das Toluol adsorbiert u. danach unter Durchleiten von A. aus dem Adsorptionsmittel herausgelöst. Man gewinnt dabei 4 Fraktionen, die für sich nach der Meth. des Ausfrierens aufgearbeitet werden u. dabei nacheinander ein 95,2, 93,6, 92,9 u. 92,2 vol.-%ig. Toluol liefern. — In weiteren Beispielen werden Äthylbenzol u. o-Xylol oder m-Xylol oder ein Gemisch von m- u. p-Xylol voneinander getrennt. — 2 Blatt mit Kurvenzeichnungen. (A. P. 2 448 489 vom 14/4. 1948, ausg. 31/8. 1948.) 808.1145

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: I. H. Simons, *Fluorwasserstoffalkylierungskatalysator*. Es wird ein Verf. zur Alkylierung cycl. organ. Verb. mit einem ersetzbaren H-Atom, wie  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Phenol, Toluol, Naphthalin, Cyclopropan, Cyclohexen usw., mit einem wirksamen Alkylierungsmittel, z. B. einem organ. Halogenid, einem Alkohol oder einem Olefin, beschrieben, bei dem HF der alleinige wirksame Katalysator ist. Die Ausbeuten sind hoch u. die Polymerisation ist gering. Dreizehn Beispiele mit guter Kennzeichnung der erhaltenen alkylierten Prodd. erläutern das Verfahren. (A. P. 2 423 470, ausg. 8/7. 1947.) 813.1145

\* Standard Oil Development Co., *Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Ein aromat. KW-stoff (I) wird kontinuierlich mit einem Olefin in Ggw. einer vorher hergestellten Komplexverb. aus  $\text{AlCl}_3$  u. einem Überschuß von I alkyliert. Die polyalkylierten Prodd. (II) werden abgetrennt u. zurückgeführt, um der Bldg. von II entgegenzuwirken. (E. P. 600 505, ausg. 12/4. 1948.) 813.1151

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Charles L. Thomas, Winnetka, und Vladimir Haensel, Clarendon Hills, Ill., V. St. A., *Katalytische Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Olefinen bei 350—850° F (177—455° C) unter Verwendung eines Katalysators, welcher aus den Oxyden des Si, Al, Zr u./oder Th besteht.* — Der Katalysator wird hergestellt durch Fällen von  $\text{SiO}_2$  als Hydratgel u. durch nachträglichen Zusatz oder Niederschlagen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  u./oder  $\text{ThO}_2$  auf das  $\text{SiO}_2$ -Hydrat. Das  $\text{SiO}_2$ -Hydrogel wird durch Ansäuern einer verd. wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit HCl erhalten. Das gereinigte  $\text{SiO}_2$ -Hydrat wird in einer Lsg. von Al-, Zr- u./oder Th-Salzen, z. B.  $\text{AlCl}_3$ , Zirkonyl- oder Th-Nitrat, suspendiert, u. die Hydrogele des Al, Zr u. Th werden durch Zusatz eines flüchtigen bas. Fällungsmittels, wie  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SH}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , auf dem suspendierten  $\text{SiO}_2$ -Hydrogel niedergeschlagen. Der Nd. wird bei 932° F (500° C) calciniert, u. damit wird ein

Gemisch aus 32,8(%) *Propen* u. 67,2 *Bzl.* unter einem Druck von 1900 lbs./sq. in. bei 530° F (277° C) alkyliert. Es entsteht *Cumol* in einer Ausbeute von 68%, auf *Bzl.* berechnet, u. von 56%, auf *Propen* berechnet. (A. P. 2 448 160 vom 20/2. 1939, ausg. 31/8. 1948.) 808.1146

\* **Dominion Rubber Co., Ltd.**, übert. von: **Wm. P. Ter Horst, Charles H. Stiteler** und **Glenn P. Smith, Chlorchinone.** Chloranilerhält man durch Chlorieren von in 96—100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verteiltem Pentachlorphenol unter 150° in Ggw. von Fe, Abtrennen des festen Reaktionsprod. von der Schwefelsäure u. Hydrolysieren. Die hohe Ausbeute bei den Temp. unter 150° wird dadurch ermöglicht, daß man die Rk. in eisernen App. durchführt. (Can. P. 448 130, ausg. 27/4. 1948.) 813.1346

**Shell Development Co., San Francisco**, übert. von: **Theodore W. Evans, Oakland, Calif., V. St. A., Silberkatalysator zur katalytischen Oxydation von Olefinen zu Olefinoxyden.** Zur Erhöhung der Wirksamkeit des Silbermetalls werden diesem 0,5—5% des Na- oder Li-Salzes von aliph. Carbonsäuren, z. B. Na-Oxalat oder Na-Formiat, beigegeben. — Mit diesem Katalysator wird ein Gemisch, welches 28(Vol.-%) *Äthylen* u. 72 Luft enthält, bei 240—260° zu *Äthylenoxyd* oxydiert. (A. P. 2 446 132 vom 2/4. 1946, ausg. 27/7. 1948.) 808.2832

**United States Rubber Co., Chlorierte Chinone.** (E. P. 589 501, ausg. 23/6. 1947. — C. 1948. I. 033 [A. P. 2 422 229].)

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**J. P. Gill, Einige Spezialanwendungen von Farbstoffen.** Aufzählung von Beispielen für die Verwendung von Farbstoffen für Polituren, Kopierpapiere, Bleistifte, Kerzen, Benzin, Seife, Nahrungsmittel, Aluminium u. a. Metalle, Kunststoffe, Tinten, Holz, Arzneimittel, Photomaterial sowie einige Anwendungen während des Krieges. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 213—18. Juni 1948.) 285.7000

**Je. Ss. Schatrowa, Neue Prüfungsmethode zur Beurteilung der Farbechtheit.** Bisher wurde die Farbechtheit gefärbter Stoffe durch die Einw. von Licht, Witterung, Schweiß, bzw. mehrmaliger Wäsche, geprüft, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, zu welchem Zweck die Stoffe Verwendung finden. Vf. schlägt vor, eine neue kombinierte Prüfungsmeth. anzuwenden, indem man die Stoffe gleichzeitig dem Licht u. der Witterung aussetzt, die Reibung im nassen Zustand ausführt u. die Seifenwaschbäder in ihrer Intensität u. Einwirkungsdauer variiert, je nach dem Verwendungszweck der Stoffe. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 7. 47—48. Juli 1948.) 385.7004

—, *Die Chemie der Küpenfarbstoffe.* Behandelt werden die Molekularstruktur der Küpenfarbstoffe sowie deren Verh. in der Küpe. Hingewiesen wird auf die Abspaltung der Acylaminogruppen durch Hydrolyse u. auf die Gefahren der zu starken Red. beim Verküpen u. Färben. Angeführt werden auch die Faktoren, durch die die Lichtechtheit beeinflusst werden kann. Als vorteilhaft wird in diesem Zusammenhang das Vorhandensein eines Iminorings im Mol. angesehen. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 101. Nr. 1. 21. 14/1. 1949.) 104.7018

**Karl Wojatschek, Der Echtheitsgedanke beim Unifärben von Maschinenstrickgarnen aus Wolle-Viscose-Zellwolle-Gemischen.** Vf. gibt auf Grund eigener Erfahrungen prakt. Hinweise hinsichtlich des Unifärbens von Wolle-Viscose-Zellwolle-Gemischen unter Berücksichtigung der heutigen wirtschaftlichen Lage. Bes. behandelt wird das Echtfärben von Maschinenstrickgarnen aus der angegebenen Fasermischung. (Textil-Praxis 3. 398—99. Dez. 1948.) 104.7020

**Wilhelm Busch, Verbessertes automatisches Färben von Seide und Kunstseide in Strangform.** Beschrieben werden einleitend die Schwierigkeiten u. die Fehler, die beim automat. Färben von Garnen in Strangform auftreten, u. dann wird eine automat. Färbeapp. behandelt, die diese Mängel nicht zeigt. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 14—15. Jan. 1949.) 104.7020

**André Meyer und Lazare Silberstein, Über die sich vom 4-Oxychinaldin (4-Oxy-2-methylchinalin) ableitenden Azofarbstoffe.** Das 4-Oxychinaldin (I) unterscheidet sich vom *Oxycarbostryl* (II) durch die Substitution der OH- durch die CH<sub>3</sub>-Gruppe in der Stellung 2. Es wird nach **CONRAD u. LIMPACH** durch Kondensation von *Anilin* mit *Acetessigester* erhalten (MEYER u. MAURIN, C. 1935. I. 3791). Kurze Beschreibung der physiol. Wrkg. als *Antisepticum* u. verschied. Homologer u. Deriv. von I. Gegenüberstellung mit II u. die zu erwartenden färber. Eigenschaften. — Herst. der Azofarbstoffe aus I: Diese wird in der gewohnten Weise durchgeführt, geht jedoch viel langsamer vor sich. Es muß wegen der leichten Dissoziation des Na-Salzes in stark

alkal. Medium gearbeitet werden. Im Falle der *Benzidin*farbstoffe des I kuppelt die 2. Azogruppe nur bei sehr hoher Temp. (40–50°). Ein I-Überschuß ist vorteilhaft. In Ggw. von Na-Acetat ist die Rk. nicht energ. genug. — Monoazoderivv.: Igekuppelt mit *p-Nitranilin*, trübgelb; mit  $\alpha$ -*Naphthylamin*, ziegelrot;  $\beta$ -*Naphthylamin*, kastanienbraun; zum Studium der färber. Eigg. wurden folgende Farbstoffe hergestellt: mit *Sulfamilsäure*, (Lsg.) trübgelbbraun, (Färbung auf Wolle) orange gelb; *G-Säure*, hellrot, ziegelrot; *R-Säure*, scharlachrot, scharlach; *Naphthionsäure*, ziegelrot, kupferrot; die Färbungen auf Wolle sind wenig tief u. ziemlich trüb, nur mit *R-Säure* schönes Scharlachrot. Die Farbstoffe ziehen langsam auf. Beim Vgl. mit 3-*Oxychinolin* ergibt sich, daß sich die Färbung mit der Entfernung der OH-Gruppe vom Pyridin-N aufhellt. Chromierung bringt keinen Vorteil. — Di- u. Polyzofarbstoffe: Von substantiven, I-Farbstoffen wurden nach dem Schema: I-*Benzidin*-R hergestellt: für R = I, (Lsg.) rot, in W. unlösl.; *G-Säure*, violettblau, (Färbung auf Baumwolle) korinthviolett; *H-Säure*, alkal., violettblau, trübblau; *H-Säure*, sauer, violett, blau; *Naphthionsäure*, orangefarben, granatrot; *NEVILLE-WINTHER-Säure*, granatrot, violettrot;  $\gamma$ -*Säure*, alkal., rotviolett, grau violett;  $\gamma$ -*Säure*, sauer, rotviolett, trübrotviolett; *J-Säure*, alkal., korinth, rotviolett; *J-Säure*, sauer, rotviolett, lila; *Salicylsäure*, orange, orangegelb. — Mit *Tolidin*: I, dunkelrot, unlösl.; *Naphthionsäure*, rotorange, rotorange; *H-Säure*, alkal., blauviolett, blau; *H-Säure*, sauer, violettblau, violettblau; *NEVILLE-WINTHER-Säure*, violettrot, violett; *J-Säure*, alkal., violett, violett; *J-Säure*, sauer, granatrot, trübrotviolett;  $\gamma$ -*Säure*, alkal., violettschwarz, bläulichschwarzviolett;  $\gamma$ -*Säure*, sauer, granatrot, trübrotviolett; *Salicylsäure*, orangegelb, lebhaftgelb. — Mit *Dianisidin*: I, kastanienrot, unlösl.; *Naphthionsäure*, rot, trübscharlach; *NEVILLE-WINTHER-Säure*, violettrot, violett; *H-Säure*, alkal., blau, blau; *H-Säure*, sauer, blau, blau;  $\gamma$ -*Säure* alkal., schwarzviolett, violettschwarzblau;  $\gamma$ -*Säure*, sauer, granatrot, rotviolett; *J-Säure*, alkal., violettrot, bläulichviolett; *J-Säure*, sauer, violett, trübrotviolett; *Salicylsäure*, orange, lebhaftgelb. — Ferner wurde ein Polyzofarbstoff vom Typ des *Diazolgrün NB* hergestellt: *p-Nitranilin* sauer mit *H-Säure* gekuppelt, dann die Tetrazoverb. von *Benzidin* in alkal. Medium mit diesem Intermediärprod. umgesetzt. Hierauf die 2. Diazogruppe des Benzidins alkal. an I gekuppelt. Der Farbstoff ist grün lösl. u. färbt Baumwolle direkt trübbläulichgrün. Alle diese substantiven Farbstoffe ändern sich im saueren u. alkal. Medium, sind relativ wenig in W. lösl. u. ziehen aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-alkal. Bad langsam auf, in leicht ammoniakal. Bad sattere Farben u. rascheres Aufziehen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 590–93. Mai/Juni 1948. Lyon, Fac. des Sci.) 259.7052

\* Soc. Anon. de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francecolor, *Acylacetanilide*.  $\alpha$ -Acyl-4-amino-3-nitroacetanilide erhält man durch Kondensation eines Acylessigsäureäthylesters mit Nitro-p-phenylendiamin (I) oder einem substituierten I. — Ein Gemisch von 153 (Teilen) I u. 200 frisch dest. Acetessigsäureäthylester (II) in 500 Chlorbenzol erhitzt man 2 Stdn. unter Abdest. von A. zum Sieden, entfernt nach 24std. Abkühlen das Lösungsm., behandelt den in 1000 sd. 40%ig. wss. CH<sub>3</sub>COOH gelösten Rückstand mit 5 Carboraffin, filtriert u. läßt auskristallisieren. Man erhält  $\alpha$ -*Acetyl-4-amino-3-nitroacetanilid*, orange Kristalle, F. 146,5–147,5°. In ähnlicher Weise erhält man:  $\alpha$ -*Acetyl-4-amino-2-methyl-5-nitroacetanilid*, gelbe Kristalle, F. 151° (schm. nach dem Festwerden u. erneutem Erhitzen bei 165–166°), aus 2,5-Diamino-4-nitrotoluol;  $\alpha$ -*Acetyl-4-amino-2-methoxy-5-nitroacetanilid*, hellbraun, F. 179–180°, aus 2,5-Diamino-4-nitroanisol;  $\alpha$ -*Acetyl-4-amino-2-chlor-5-nitroacetanilid*, gelb, F. 156 bis 157°, aus 2,5-Diamino-4-nitrochlorbenzol. — Aus 153 I u. 200 Terephthaloyldiessigsäureäthylester kann  $\alpha$ , $\alpha'$ -*Terephthaloyl-bis-(4-amino-3-nitroacetanilid)*, F. 267 bis 268°, erhalten werden. Aus 200 I u. 250 Benzoylessigsäureäthylester erhält man  $\alpha$ -*Benzoyl-4-amino-3-nitroacetanilid*, F. 165–167°, u. aus 200 II u. 232 2-Nitro-5-brom-1,4-phenylendiamin erhält man  $\alpha$ -*Acetyl-4-amino-2-brom-5-nitroacetanilid*, F. 172–176°. — Die erhaltenen Verbb. dienen als *Farbstoffzwischenprodukte*. (E. P. 602 104, ausg. 20/5. 1948.) 813.7053

\* Sandoz Ltd., *Azofarbstoffe* erhält man dadurch, daß man diazotierte o-Aminophenolsulfonsäuren oder ihre kernsubstituierten Derivv. mit Alkylestern von 7-Oxy-1-naphthylcarbaminsäuren (I) kuppelt u. die erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls in ihre Chromkomplexverbb. überführt. Die neuen Farbstoffe sind bes. für das Einbadchromverf. geeignet u. färben Wolle in grauen, graublauen, blauen u. olivfarbenen Tönen von guter Licht-, Wasch- u. Walkechtheit. Die Alkylester von I erhält man durch Umsetzen von Estern der Chlorameisensäure mit 1,7-Diamino-2-naphthol in H<sub>2</sub>O oder einer inerten organ. Fl. in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder CaCO<sub>3</sub>. Die Ester: der Methyl-ester, F. 104°, der Äthyl-ester (II), F. 118°–119°, u. der Butyl-ester, F. 154–155°

Zers., sind wenig lösl. in H<sub>2</sub>O u. lösl. in A. u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. — Farbstoffe erhält man durch Kuppeln von II mit den folgenden diazotierten Verb.: 3.4.6-Trichlor-2-aminophenol-, 4-Chlor-2-aminophenol- oder 4-Methyl-2-aminophenol-5-sulfonsäure, 6-Nitro-2-aminophenol-, 2-Aminophenol- oder 6-Benzamido-2-aminophenol-4-sulfonsäure, 2-Aminophenol-4.6-disulfonsäure, 4-Nitro-2-aminophenol- oder 4-Benzamido-2-aminophenol-6-sulfonsäure, 2-Amino-6-sulfophenol-4-carbaminsäureäthylester oder 2-Amino-4-sulfophenol-6-carbaminsäureäthylester. (E. P. 597 542, ausg. 28/1. 1948.) 813.7053

\* Soc. Anon. de Matières Colorantes et Produits Chimiques Francolor, *Disazofarbstoffe* für tier. u. animalisierte Fasern erhält man durch Kuppeln eines diazotierten arom. Amins, das mindestens eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthält, mit einem α-Acyl-4-amino-3-nitroacetanilid, Diazotieren der Aminoazoverb. u. Kuppeln mit einer 3. Komponente. Die Umsetzungsteilnehmer werden so gewählt, daß das Farbstoffmol. 2 SO<sub>3</sub>H-Gruppen oder 1 SO<sub>3</sub>H- u. 1 SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppe enthält. — Man diazotiert 173 (Teile) Sulfanilsäure, kuppelt mit 237 α-Acetyl-4-amino-3-nitroacetanilid in 3000 W., 115 (Raumteilen) NaOH von 35° Bé u. 300 CH<sub>3</sub>COONa, fügt nach beendeter Kupplung 200 HCl von 19° Bé hinzu, diazotiert die Aminoazoverb. mit 138 NaNO<sub>2</sub> u. kuppelt mit 288,5 1-(2-Chlor-5-sulphophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon in 3000 W., 115 NaOH von 35° Bé u. 450 CH<sub>3</sub>COONa. Man erhält einen gelbstichig orange Farbstoff. Weitere Beispiele erläutern das Verfahren. (E. P. 602 347, ausg. 25/5. 1948.) 813.7055

\* Comp. Nationale de Matières Colorantes & Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, *Établissements Kuhlmann, Anthrachinonfarbstoff*. Ein Gemisch von 48 (Teilen) 1.4-Diaminoanthrachinon, 48 1-Chloranthrachinon, 28 1.5-Dichloranthrachinon, 55 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 CuSO<sub>4</sub> u. 700 Naphthalin erhitzt man 10 Stdn. bei 210°, verd. das Gemisch mit 1000 Toluol, filtriert bei 100°, extrahiert das Prod. mit 700 sd. Toluol, filtriert, behandelt mit Dampf, dann mit sd. W. u. HCl u. wäscht mit Wasser. Das Anthrimid wird bei 160° 1/2 Stde. mit der gleichen Menge einer Komplexverb. von AlCl<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub> behandelt, das Gemisch auf Eis gegossen, filtriert u. von Al-Salzen freigesprochen. 100 des Farbstoffs werden mit 100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. 200 NaOH von 60° Bé in 4000 W. verküpt. Die Küpe wird mit Luft wieder oxydiert, filtriert, gewaschen, mit W. verd. u. bei 90° mit 1000 Bleichlauge behandelt. Der erhaltene reine rotbraune Farbstoff wird dann filtriert u. gewaschen. (E. P. 602 610, ausg. 31/5. 1948.) 813.7059

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

H. Kölln, *Einiges über Ölkochen*. Prakt. Anregungen. Schwimmdeckel bei offenen Standölkochkesseln. Durchrühren des Holzöles beim Eindicken, um Überhitzung am Kesselboden zu vermeiden. Gemeinsam verkochtes Leinöl-Holzöl-Standöl stellt eine Lsg. von Holzölgallert in Leinöl dar. Verkochen von Ricinusöl wegen der Eindickungsgefahr gefährlich. Angeregt wird das gemeinsame Eindicken von „trocknenden“ Mineralölen mit Leinöl, Tran u. Holzöl, gegebenenfalls unter Lufteinblasen. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 2. 83—84. Juni 1948. Hamburg.) 340.7096

Hans Hadert, *Runzelbildung bei Lackfilmen*. Runzelbildung durch Pigmente kann durch Zusatz von sehr feinkörnigem Blanc fixe bis zu einem gewissen Grad vermieden werden, bei Alkydharzemaillen durch Äthylenglykol, Solventnaphtha, Terpentinöl, kalk-, maleinsäure- oder ölverträgliche Phenol-Formaldehyd-Harze, 5—10% „Superbeckacite 2000“ oder Cu-Naphtenat, bei Holzöllacken durch Koloophonum, Harzester, Phenol-Formaldehyd-Harze oder durch Antioxydantien (Cyclohexanol, Phthal-säureanhydrid, Diacetonalkohol, Hydroterpin, hydrierte Naphtha oder Thymol). Wird Holzöl unter ständiger Bewegung sehr schnell (≤ 3 Min.) auf ca. 400° erhitzt u. abgeschreckt, so zeigt es auch ohne Zusätze wenig Neigung zum Runzeln. Verkochen von amerikan. Holzöl bei 112° im offenen Kessel liefert ein nicht gasfestes Produkt. Holzöl, das wenig unterhalb 204° oxydiert wird, liefert nach Zusatz eines Trockenstoffes, der neben 0,0003 Teilen Co nur 0,0009 Teile Pb enthält, ein klares Produkt. (Farbe u. Lack 55. 2. Jan. 1949. Wandlitz bei Berlin.) 191.7116

G. H. Ott, „Araldit“-Lackharze für den Oberflächenschutz von Metallen. Unter vorstehender Markenbezeichnung wurde eine neue Klasse von Kunstharzen entwickelt, die chem. als *Äthoxylinharze* bezeichnet werden. Es handelt sich hierbei um Kondensationsprodd. von *Polyaryläthylenoxyd*verb. u. Abkömmlingen solcher Kondensate. Vgl. gibt einen Überblick über den Aufbau, die Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten solcher Harze, z. B. als Lackharze für Konservendosen u. Tuben. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Technik 15. 23—31. Jan. 1949. Basel, Ciba Akt.-Ges., Kunststoff-Abtlg.) 118.7116

G. Marwedel und O. Hauser, *Über die Verdunstungsgeschwindigkeit*. Etwa 30 Lacklösungsmittel wurden in flachen Glasschalen von 9 cm Durchmesser auf ihre relative Verdunstungszeit gegenüber n-Propanol geprüft, indem die Zeit gemessen wurde, bis  $\frac{1}{4}$  der angewandten Menge (10 g) verdunstet war. Die Vff. zeigen die Abhängigkeit der relativen Verdunstungsgeschwindigkeit von den verschied. Faktoren. Bei den Niedrigsiedern (z. B. Bzl. u. Aceton) nimmt die Verdunstungsgeschwindigkeit durch das Abkühlen infolge der Verdunstungskälte ab; bei höher sd. polaren Lösungsmitteln findet unter Umständen zunächst eine Gewichtszunahme infolge Wasseranziehung statt. Beziehungen der Verdunstungszeit zur Siedetemp. u. Dampfdichte. Auswertung der Ergebnisse auf Nitrocelluloselösungen. (Farbe u. Lack 54. 115—19. Juni. 176—80. Aug. 1948. Schramberg, Dr. J. Marwedel.) 340.7124

Maurice Delsaux, *Moderne amerikanische Einrichtungen zur Verarbeitung von Kunstharzen*. Die Lagerungseinrichtungen moderner amerikan. Firmen u. die neuesten dort verwendeten Maschinen (Innenmischer, Walzenmischer, Kalander, Spritzmaschinen) werden beschrieben. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 221—25. Juni 1948.) 134.7176

—, *Oberflächenbehandlung von Polystyrol*. Polystyrol (I) wird mit „Logoquant“ (Hersteller: NASH-KELVINATOR Co.), einer transparenten, spritzbaren Fl. (D.<sup>21</sup> = 0,9—0,94; Flammpunkt 49°; 10% Feststoffgeh.) durch Tauchen oder Spritzen überzogen u. danach 20 Min. unter infraroter Strahlung getrocknet. Die Einreißfestigkeit, Lichtdurchlässigkeit, Beständigkeit von I gegen organ. Lösungsmittel u. die Staub abstoßende Wrkg. der Oberfläche werden verbessert. (Kautschuk u. Gummi 1. 152. Juni 1948.) 134.7186

Albi Mfg. Co. Inc., übert. von: Grinnell Jones, Cambridge, Walter Juda, Belmont, und Samuel Soll, Boston, Mass., V. St. A., *Flammensichernde Mischung*, bestehend aus einer harzbildenden verkohlenden M. (Harnstoff-HCHO-, Melamin-HCHO-, Phenol-Aldehyd-Harze), einer nicht harzigen verkohlenden M. (Stärke, Dextrin, modifizierte Stärken, Proteine) u. einer schaubildenden M. [NH<sub>4</sub>-Phosphat, -sulfat, -sulfamat, NH<sub>4</sub>Br, Phosphor-, Sulfaminsäure, B(OH)<sub>3</sub>, Na-Wolframat, Na-Borat] u. eventuell fungicider Mittel [Na-Pentachlorphenolat, β-Napththol, Cu-Salze, B(OH)<sub>3</sub>, Borax, Zn-Salze, Fluoride, Arsenate, Arsenite]. Die Mischungen können in wss. Lsg. oder in Ölen dispergiert angewandt u. z. B. als Überzug auf Holz verwendet werden. — Man mischt 67 (Teile) NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 15 Harnstoff, 8 Stärke u. eventuell 4 Ti-Ba-Pigment, 2 B(OH)<sub>3</sub>, 1 Traganthgummi. Vor Gebrauch gibt man 12 Paraformaldehyd u. 50 W. dazu u. erhält eine M., die sich nach  $\frac{1}{2}$ std. Stehen gut verstreichen läßt. (A. P. 2 452 054 vom 20/6. 1944, ausg. 26/12. 1948.) 811.7093

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Edward L. Kropa, Stamford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Polyester-Polyamid-Kondensationsprodukten* durch Rkn. von Monoalkylolamin [Athanol- (I), Propanol-, Butanolamin, 2-Amino-3-hexanol, 3-Amino-4- oder 3-Amino-3-methyl-4-heptanol, 3-Amino-2-methyl-4-heptanol, 2-Amino-4-pentanol, 5-Amino-4-octanol, 3-Amino-3-methyl-2-, 2-Amino-2-methyl-1-, 3-Amino-3-methyl-2-butanol, 2-Amino-2-methyl-3-hexanol, Phenylmonoäthanolamin] mit Dicarbonsäuren, die beim Erhitzen bei gewöhnlichem Druck keine Anhydride bilden u. keine α,β-ungesättigte Gruppe enthalten [Adipin-, Azelain-, Sebacin- (II), Terephthal-, Hexahydroterephthal-, Pimelin-, Brassylsäure]. — 202 (Gew.-Teile) II u. 61 I werden unter N<sub>2</sub> bei ca. 150—170° erhitzt, wobei Flüchtigtes entfernt wird; nach 5 Stdn. wird bei 260° u. 1 mm Druck 2 Stdn. erhitzt. Zähes, etwas wachstartiges Harz, quillt u. löst sich wenig in einer heißen Mischung von Butanol u. Xylol. Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäure geben mit I kristalline Prodd., vermutlich β-Oxyäthylphthalimid; Maleinsäure u. ihr Anhydrid geben ein tief rotes, sehr sprödes Harz, das in W. lösl. ist. Solche Säuren oder ihre Anhydride können aber in geringen Mengen zugesetzt werden, um das Endprod. zu modifizieren. Solche Harze, ebenso wie die mit 1—5% 2-wertiger Alkohole erhaltenen, härten schneller. Der Zusatz von etwas Aminosäuren wie p-Aminobenzoesäure, α,α'-disubstituierten β-Aminosäuren, Diamino- usw. -säuren, Lactamen erhöht den Schmelzpunkt. Glycin erhöht die Wasserlöslichkeit des Harzes. Auch Oxyssäuren, wie Ricinusölsäure, Milchsäure, können zugesetzt werden. Die erhaltenen Harze wirken in Kautschuk als Plastiziermittel, Antioxydantien u. Beschleunigeraktivatoren; sie können auch mit Alkyd-, Phenol-HCHO-, Harnstoff-HCHO-, Thioharnstoff-HCHO-, Amin-Aldehyd- u. Melamin-HCHO-Harzen gemischt werden. — Man erhält beim Erhitzen von 10 (Gew.-Teilen) Casein u. 10 Phenol bei ca. 90° ein kautschukartiges Gel, das mit einer Lsg. von 10 des I-II-Harzes in 10 Phenol, bei 90° hergestellt, gemischt wird u. z. B. zu Fäden, Filmen oder Bändern in W. versponnen werden kann. Durch HCHO-Zusatz zu dem Waschwasser kann restliches Phenol in den Fäden gefällt werden. (A. P. 2 440 516 vom 26/5. 1939, ausg. 27/4. 1948.) 811.7185

**Expanded Rubber Co. Ltd.**, übert. von: Alfred Cooper, Croydon, England, *Herstellung von porösem Polyvinylchlorid* (I). Man erhitzt Polyvinylchlorid (I) mit einem Plastiziermittel, das bei Raumtemp. keine lösende oder quellende Wrkg. auf I ausübt, z. B. Dibutyl-, Dihexylphthalat, Trikresylphosphat bis zur Gelbldg., nachdem man vorher ein Blähmittel eingemischt hat. Nach erfolgter Gelbldg. erhitzt man höher, bis Gasentw. erfolgt. — Man gibt zu einer Paste aus 28% I u. 72% Dibutylphthalat 6% Diazoaminobenzol u. erhitzt, bis sich ein Prod. von kautschukartiger Konsistenz bildet. Man walzt das Prod. auf Mischwalzen unter Zusatz von etwas W., um das Ankleben an der Walze zu verhindern, zieht zu Fellen, die in 20 Min. mit 40 lbs./sq. in. Dampfdruck härter gemacht werden, worauf sie 10 Min. auf eine Temp. entsprechend 100 lbs./sq. in. Dampf unter Zers. des Diazoaminobenzols erhitzt werden. — Man kann das Gel auch mit einem indifferenten Gas wie N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> z. B. bei 4000 lbs./sq. in. bei Raumtemp. imprägnieren, dann zunächst bei Raumtemp. u. danach in der Wärme expandieren lassen, wonach man es nach ca. 1/2 Stde. auf 110° erhitzt. Vernetzungsmittel wie ZnO können dem Gel zugesetzt werden. (A. P. 2 447 056 vom 10/10. 1944, ausg. 17/8. 1948. E. Prior. 5/10. 1943.) 811.7187

**Distillers Co. Ltd.**, Edinburgh, Schottland, übert. von: Herbert Muggleton Stanley, Tadworth, Francis Edward Salt, Banstead, und James Frederick Williams, Tunbridge Wells, England, *Entfernen von Halogen aus Cumaron-, Inden-, Propylen- oder Styrolpolymeren*, die durch Polymerisation mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren hergestellt sind. Man behandelt das gelöste Polymere mit einer Lsg. oder Suspension eines Neutralisierungsmittels wie Alkali- oder Erdalkalihydroxyd, -carbonat oder -bicarbonat bei höherer Temp. (180—220°) unter inniger Mischung, indem man beide Fl. z. B. durch ein Rohr drückt. — Eine aus einer Indenfraktion mit FeCl<sub>3</sub> erhaltene Indenharzlg. wird mit 15 at durch eine auf 200° geheizte Rohrschlange gepumpt, ebenso eine 5%ig. wss. NaOH-Lsg. mit solcher Geschwindigkeit, daß die Fl. 1 Stde. in der Heizzone verweilen. Man wäscht nach dem Trennen mit Wasser. (A. P. 2 448 127 vom 13/7. 1945, ausg. 31/8. 1948. E. Prior. 6/6. 1944.) 811.7187

**General Aniline & Film Corp.**, New York, übert. von: Michael T. Orinik, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Lösungs-, Weichmachungs- und Schmiermittel für Poly-N-vinylpyrrole (Polyvinylcarbazol, Polyvinylisopropylcarbazol, Polyvinyltetrahydrocarbazol, Polyvinylindol, Polyvinylpropylcarbazol)*, bestehend aus CHCl<sub>3</sub>. Man löst das Polymere (3—6 Gew.-Teile) in CHCl<sub>3</sub> (135—145 Gew.-Teile), filtriert u. erwärmt zur Blasenentfernung auf 50—60°. Man löst z. B. 4 (Teile) Polyvinylcarbazol (K-Wert ca. 170) in 143 CHCl<sub>3</sub> u. gießt die Lsg. auf eine Trommel zu einem 0,008 in. starken Film. Der teilweise trockene Film läßt sich leicht von der Unterlage abheben. (A. P. 2 453 097 vom 8/11. 1945, ausg. 2/11. 1948.) 811.7187

\* **Coöperatieve Condensfabriek „Friesland“**, *Härten von Eiweißfasern, -filmen usw.* Eiweißfasern härtet man in einem Bade, das Härtungsmittel, wie Formaldehyd (I), die mit den Aminogruppen reagieren, ein oder mehrere Formiate eines einwertigen Metalles u. ein oder mehrere Formiate eines mehrwertigen Metalles oder andere Salze oder organ. Verbb. enthält, z. B. 2(%) I, 10 Natriumformiat u. 6 Aluminiumformiat oder 4 I, 12 Natriumformiat u. 5 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder 2 I, 10 Natriumformiat u. 5 ZnSO<sub>4</sub>. (Holl. P. 60 698, ausg. 15/3. 1948.) 812.7195

\* **National Lead Co.**, *Beisalze organischer Säuren.* (E. P. 5:0792, ausg. 29/7. 1947. — C. 1948. II. 663 [A. P. 2 415 917].)

\* **Havig Corp.**, übert. von: Wm. H. Adams Jr., *Phenol-Formaldehyd-Massen.* (A. P. 2 424 787, ausg. 29/7. 1947. — C. 1948. I. 761 [E. P. 571 920].)

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Fritz Rössler**, *Fließvorgänge an Gummiprüben.* Zur Unters. der Eigg. von Ballongummi wurden Messungen an Prüben von Naturgummi, Igetex S, Oppanol-G, -IG u. -W, Naturlatex, Buna-S roh u. vulkanisiert ausgeführt. Hierzu wurde eine der üblichen Zerreißmaschinen für Gewichtslastbelastung umgebaut. Es zeigte sich, daß die wirksame Spannung bei tiefer Temp. größer ist als bei mittleren Temp., so daß die Fließvorgänge hier deutlicher in Erscheinung treten. (Z. angew. Physik 1. 50—60. März 1948. Meteorolog. Amt für Nordwestdeutschland.) 147.7220

**Werner Esch**, *Gummiabfall als wertvoller Rohstoff.* Die Entw. der zur Zeit üblichen Aufarbeitungsverff. für Gummiabfälle sowie sonstige Möglichkeiten, solche Abfälle techn. zu verwenden, werden angegeben. (Gummi u. Asbest 1948. 21. Juli. 31—32. Aug.) 134.7222



B. Morisson, *Einige Probleme bei der industriellen Fabrikation von Mischungen*. Das Abwiegen der Bestandteile, das möglichst sorgfältig erfolgen soll, das Plastizieren des Kautschuks, das möglichst durch Erwärmen u. weniger durch mechan. Einw. erreicht werden soll, das Mischen selber, bei dem die Art des Mixers u. die Reihenfolge u. Zusatzzeit der Bestandteile von Bedeutung sind, das schnelle Abkühlen der Mischung u. ihre Lagerung werden besprochen. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 366—68. Sept. 1948.) 134.7224

—, *Die französische Schaumgummi-Industrie*. Beschreibung der in der französ. Kautschukindustrie üblichen Ausführung des bekannten Verf., bei dem  $N_2$  in die Kautschukmasse gedückt, die M. vorvulkanisiert, expandiert u. fertig vulkanisiert wird. D. 0,06—0,4. Als Korkersatz für Schwimmrichtungen u. für therm. Isoliermaterial sowie als elektr. Isolator geeignet. Verwendung von Schaumebonit als Metallbindemittel, wobei es außergewöhnliche mechan. Eig. zeigt. Schaumgummi wird in 1—1,5 mm dünne Platten gespalten, die zum Füttern von Kleidung dienen, Schaumebonit als Fußbodenbelag u. für Sperrwände verwendet. (Kautschuk u. Gummi 1. 159. Juni 1948.) 134.7228

Embert L. Stangor, *Das „Croquage“ geformter Produkte*. Unter Croquage (englisch: backringing, flashback oder suckback) versteht man das manchmal bei stärkeren Kautschukvulkanisaten in der Nähe der Vereinigungslinie der Formteile auftretende Zerreißen oder Aushöhlen des Materials. Die Erscheinung hängt ab vom Vol. der unvulkanisierten Mischung, dem Vol. an Elastomerem in der Mischung, dem angewandten Füllstoff, von Vulkanisationstemp. u. -druck, der Temperaturdifferenz zwischen Form u. Inhalt u. der Form. Entsprechende Verss. mit einer Kautschukmischung bes. hoher therm. Ausdehnung werden mit Formen verschied. Gestalt gemacht. Örtliche Druckkonzentration beim Öffnen der Form nach beendeter Vulkanisation muß vermieden werden. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 132—35. April 1948.) 134.7228

J. Lemée, *Physikalische und chemische Kautschukuntersuchungen im Laboratorium*. Auf die Kontrolle der Mischungsbestandteile, die Zus. der Mischungen u. die Feststellung der verwendeten Elastomeren wird kurz hingewiesen. Die Plastizitätsmessungen bes. mit dem MOONEY-Plastometer, die Bestimmungen des Modul, der Zug- u. Reißfestigkeit, der Biegezugfestigkeit, Ermüdungsverss. werden kurz beschrieben, bes. werden die Best. der Federelastizität mit dem LÜRKE-Pendel u. das GOODRICH-Flexometer angegeben. Auf die Verss. bei tiefen Temp. u. Alterungsverss., bes. auch mit dem DUFRAISSE-Manometer, auf die Feststellung der dielektr. Festigkeit, des Isolierwiderstandes, der DE., des Verlustfaktors, auf die Anwendung der Röntgenstrahlen u. des Elektronenmikroskops wird eingegangen. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 343—51. Sept. 1948.) 134.7248

W. P. Tyler und T. Higuchi, *Entwicklung der Methoden zur chemischen Analyse von Kunstkautschuk*. I. Mitt. Angaben über die Feststellung des Verlustes an Flüchtigen, Asche, der Nichtkautschukbestandteile durch Extraktion mit einem organ. Lösungsm., der höheren Fettsäuren, der Seifen, von Ruß u. von Stabilisiermitteln unter Besprechung der Verbesserung der Q.S.T.M.-Methoden. (India Rubber Wld. 116. 635—38. 640. 1947. — Ref. nach Rev. gén. Caoutchouc 25. 181—83. Mai 1948.) 134.7248

W. P. Tyler und T. Higuchi, *Entwicklung der Methoden zur chemischen Analyse von Kunstkautschuk*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Besprochen werden die Methoden zur Best. von gebundenem Styrol im GR-S durch Best. der JZ., des Brechungsindex an der Substanz u. an deren Lsg., der Ultraviolettabsorption, durch Verbrennung u. oxydierenden Abbau, von denen die Verbrennung die sichersten Resultate ergibt; ferner die Best. von freiem Polystyrol, die Verss. zur Analyse anderer Kunstkautschuke, zur Identifizierung der künstlichen Elastomeren u. von Naturkautschuk u. der Vulkanisate dieser Stoffe. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 230—32. Juni 1948.) 134.7248

W. Demarche, *Kontrolle der fertigen Lustreifen*. Außer den Hinweisen auf die üblichen 9 Unterss. werden 3 Vorr. (künstliche Straßen) zur Feststellung des Verh. der Reifen im Gebrauch angegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 352—56. Sept. 1948.) 134.7248

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Michael J. Hickey, *Untersuchung der chemischen Bestandteile von brasilianischem Sassafrasöl*. Das untersuchte brasilian. Sassafrasöl, das den botan. Namen *Ocotea pretiosa* BENTH AND HOOK f (Familie der Lauraceen) führt, zeigte folgende Konstanten:  $D_{15} = 1,076$ ,  $n_D^{20} = 1,5350$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -1,42^\circ$ , E.  $9,0^\circ$ , SZ. 0,3, EZ. 5,0, EZ. nach der Acetylierung 9,0. Folgende Bestandteile wurden nachgewiesen u. identifiziert: 92,9%

*Safrol* (Pikrat, F. 104—105,2°); 0,7% *l*- $\alpha$ -*Pinen* ( $D_{15} = 0,860$ ,  $n_D^{20} = 1,4673$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -40,53^\circ$ ); 0,6% *Eugenol* (Benzooat, F. 68,5—69,5°); 0,21% *Cineol* (o-Kresol-Additionsprod., F. 55,5—56,5°); 0,17% *Furfural* (p-Nitrophenylhydrazon, F. 153—154°); 0,03% *Benzaldehyd* (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 237°); 0,001% *n*-*Valeraldehyd* (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 97—98°); ferner 5,1% *Sesquiterpene*, hochsd. Bestandteile u. Destillationsrückstand. (J. org. Chemistry 13. 443—46. Mai 1948. New York, N. Y., Fritzsche Brothers Inc.) 132.7266

**Eduard H. Krug**, *Vom kosmetischen Wirkungswert des Glycerins*. Die bisherige Monopolstellung des *Glycerins* in kosmet. Präpp. ist als erschüttert bzw. als völlig durchbrochen anzusehen. Die sogenannten Glycerinersatzstoffe *Glykol*, *Triäthanolamin* bzw. *Triäthanolaminoleat* u. *Tylose* zeigen nicht nur gleich gute Wrkg., sondern oft weisen die mit ihnen hergestellten Präpp. eine bessere physiol. Wrkg. auf. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 39—40. Febr. 1948.) 149.7284

**Hans Schwarz**, *Saponine in der Kosmetik*. Kurze Charakteristik einheim. (Roßkastanien, Seifenwurzeln) u. ausländ. (Quillajarinde, Gunjakholz) saponinhaltinger Pflanzenteile in ihrer Verwendung für Waschlittel, Haarwässer u. a. kosmet. Präpp. u. ihrer physiol. Wirkung. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 61. März 1948. München.) 149.7284

**Adolf Schnitzler**, *Aufbau und Struktur der Wolle und Haare und ihre Formveränderungen*. Literaturüberblick über die neuesten Forschungsergebnisse u. Anschauungen über den Aufbau der Keratinfasern unter besonderer Berücksichtigung der Dauerwellverf. des menschlichen Haares. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 11—13. Jan. 37—39. Febr. 59—61. März 1948.) 149.7284

**Ciba Pharmaceutical Products Inc.**, Summit, N. J., V. St. A., übert. von: **Fritz Schaaß**, Basel, Schweiz, *Hautpflegemittel*. Neben den üblichen Grundstoffen zur Herst. fl. oder halbf. Emulsionen werden dem Präp. Sonnenblumenkernöl, Nußöl, Linoleinsäure oder ihre Ester u. Nicotinamid zugesetzt. Erhöhung der Vitamin F-Wirkung. (A. P. 2 437 561 vom 9/3. 1945, ausg. 9/3. 1948. Schwz. Prior. 3/1. 1944.) 823.7285

**Ethel Hauser**, St. Louis, und **Peter Kovol**, Maplewood, Mo., V. St. A., *Nagelpflegemittel*, bestehend aus 3,7 (%) Äthylcellulose, 48,0 A., 29 Ricinusöl u. 19,3 Wachs. Die Fl. wird vor dem Aufbringen des Nagelfarblacks auf den Nagel gestrichen u. soll ein für den Nagellack undurchdringliches Häutchen bilden. (A. P. 2 449 070 vom 22/5. 1947, ausg. 14/9. 1948.) 823.7285

Ralph G. Harry, *The Principles and Practice of Modern Cosmetics*. Vol. 2: *Cosmetic Materials; their Origin, Characteristics, Uses and Dermatological Action*. London: Leonard Hill, Ltd. 1948. (XI+479 S.) 35 s.  
Theodor Hofmann, *Die moderne Parfümerie*. 4th ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (530 S.) \$ 10,—

Arno Müller, *Internationaler Riechstoff-Kodex*. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1948. (330 S.) \$ 9,—

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

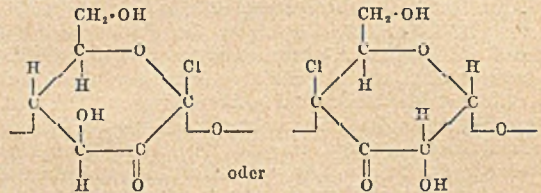
**Cuban Dominican Sales Corp.** und **Andreas Bay Trading Corp.**, New York, übert. von: **John J. Naugle**, New York, und **Leonard Wickenden**, Manhasset, N. Y., V. St. A., *Reinigen, Entfärben und Geruchlosmachen von Zuckersaft, Fruchtsäften, Rohzuckerschmelzen u. anderen zuckerhaltigen Fl.* durch Zusatz von 1—1,25 Gew.-% eines Gemisches von Mg- u. Ca-Oxyd, berechnet auf die vorhandene Zuckermenge. In dem Oxydgemisch sind 50—70% MgO enthalten. Danach wird filtriert u. die Fl. mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf einen p<sub>H</sub>-Wert von 6,9—7,3 gebracht. Nach dem Erwärmen auf 83° wird nochmals filtriert. (A. P. 2 441 281 vom 13/4. 1945, ausg. 11/5. 1948.) 808.7413

**Corn Products Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Gerald J. Leuck**, Brooklyn, N. J., V. St. A., *Polymerisierung von Zucker*. Der Zucker wird geschmolzen u. in Ggw. von Mineralsäuren als Katalysatoren in wasserfreier Umgebung mit überhitztem Dampf behandelt, wobei ein Gemisch von verschiedenen stark polymerisierten Zuckerarten entsteht. Das Verf. wird hauptsächlich auf *Dextrose* angewandt, ist aber auch mit *Maltose*, *Lävulose*, *Xylose* u. *Saccharose* durchführbar. Als saure Katalysatoren können z. B. *HCl-Gas* u. *Metaborsäure* benutzt werden. Man läßt z. B. auf  $\alpha$ -*Anhydrodextrose* trockenem *HCl-Gas* einwirken, bis diese 0,015% ihres Gewichts an *HCl* absorbiert hat. Das Material wird dann in einem Heizofen 6 Stdn. bei 150° getrocknet u. anschließend mit Dampf von 150° behandelt. Die Temp. des Dampfes darf nur wenig über dem F. der Zuckerart liegen, da sonst eine zu starke Bräunung eintritt. An Stelle von Säuren können als Katalysatoren auch sauer reagierende Salze wie *ZnCl<sub>2</sub>* oder *NaHSO<sub>3</sub>* angewandt werden. Eine stärkere Polymerisation kann mit Neutralsalzen herbeigeführt

werden, die sich in Dextrose lösen u. bei Temp. bis zu 180° nicht zers., z. B. MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KBr, NaBr, BaCl<sub>2</sub> u. Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; sie haben außerdem den Vorteil, daß sie den Zucker nicht so stark bräunen wie saure Katalysatoren. Der Grad der Polymerisation wird durch die „Isoamylalkoholprobe“ gemessen. (A. P. 2 436 967 vom 1/4. 1942, ausg. 2/3. 1948.) 805.7445

**Chemprotin Products**, Trenton, Mich., übert. von: Lou Buck Edsall, Wyandotte, und Aetion Keith Kilander, Gibraltar, Mich., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Stärke aus Gluten* unter Verwendung von zwei Trennbottichen mit kon. Boden, in welchen das Gluten mit W. angerührt u. die Stärke mit dem W. abgeföhrt wird. In dem zweiten Gefäß wird das Gluten aus dem ersten Behälter mit W. verröhrt, welches noch etwas Stärke aufnimmt u. als Waschwasser in den ersten Waschbehälter geleitet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 453 310 vom 20/12. 1943, ausg. 9/11. 1948.) 808.7449

**Sharples Chemicals Inc.**, Philadelphia, übert. von: Harold Nathan Barham, Manhattan, Kans., V. St. A., *Chlorieren von Stärke* durch Eintauchen in fl. Chlor unter erhöhtem Druck. Dabei wird HCl frei. In der Reaktionszone wird das Mengenverhältnis von Chlor zu HCl bei 6:1 gehalten, wobei etwa 18—58% Chlor von der Stärke chem. gebunden werden. — 16 g Stärke werden mit 300 g fl. Chlor in einem Druckgefäß bei 70° mehrere Stdn. verröhrt. Dabei bildet sich zunächst das Monochlorid nach einer zusätzlichen Behandlung von 36 Stdn. bei 70° entsteht das Dichlorid, u. bei weiterer Behandlung bei höherer Temp., z. B. bei 100—130° entstehen höher chlorierte Prodd., welche bis zu 6 Cl-Atome aufnehmen. Der größere Teil der Stärke geht dabei in das Mono- $\alpha$ -chlorketon- u. das Di- $\alpha$ -chlorketonderiv. über. Die Chlorierungsprodd. sind in den folgenden Gleichungen enthalten: I. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl + HCl; II. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> + 2HCl (18,22% Cl); III. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> + HCl; IV. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> + 2HCl (31,24% Cl); V. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub> + HCl; VI. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>HO<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub> + 2HCl (41,0% Cl); VII. C<sub>6</sub>HO<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub> + HCl (48,26% Cl); VIII. C<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub> + Cl<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub> (58,46% Cl). Das Monochlorid hat die vorst. Atomgruppierung. (A. P. 2 448 510 vom 20/2. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 808.7449



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

**C. Massatsch**, *Fortschritte in der Lebensmittelindustrie*. (Vgl. SüßENGUTH, C. 1949. I. 907.) Zu den Ausführungen von STEUDEL (vgl. C. 1948. I. 481) wird bemerkt, daß bei dem Problem der Verwendbarkeit von synthet. Fetten für den menschlichen Genuß schon die wirtschaftliche Seite dessen Lösung unmöglich macht, da die Ausgangsprodd. für Synthesefett zu teuer sind. — Der Ersatz von Eiweiß durch Hefe ist schon nach NOORDEN („Handbuch der Ernährungslehre“ 1920) nur in sehr beschränktem Maße möglich. (Pharmaz. Ztg. 84. 94. 15/2. 1948. Berlin-Steglitz.) 121.7630

**Hermann Ohler**, *Molkegewürze in der Konservenindustrie*. Bericht über die Verwendung von auf Milchsäure vergorener Molke als Würzmittel für die Zubereitung hochwertiger Konserven aus Obst u. Gemüse an Stelle des verknappten Essigs. (Brauerei 2. 110. 10/7. 1948.) 163.7634

—, *Technologie von Reis*. Die Beziehungen zwischen Wasseraufnahme u. Quellung beim Kochen von Reis führten zur Aufstellung der gut reproduzierbaren Quellzahl (I). Frisch geernteter Reis hat eine schlechte I, die durch Lagerung u. bes. Hitzebehandlung besser wird. Die Trocknung ist daher von ausschlaggebender Bedeutung. Die Quellung der Stärke ist abhängig von der Größe der Stärkekörner, dem Geh. an Amylose u. Amylopektin, der Menge u. Natur der Krystallite in der Stärke u. der Art der chem. oder physikal. Vorbehandlung. Kationen haben einen bemerkenswerten Einfluß. Wichtig sind weiterhin der Proteingeh. u. die enge Beziehung zwischen Amylosegeh. u. I. Beim Altern bilden sich gekreuzte Bindungen der Makromoll., deren Ggw. die I verringert. Die sukzessive Sorption u. Desorption von Wasserdampf ergibt durch Verschwinden der Hysteresisschleife eine bessere Elastizität (SUBBA RAO). Die Lagerfähigkeit wird durch Überbrühung des Reises erhöht (Gewichtszunahme 6—10%). Hierbei bleiben die Vitamine der B-Gruppe, die Proteine u. Mineralsubstanzen erhalten. Wird so vorbehandelter Reis vor dem Kochen gewaschen, dann beträgt der Verlust

an Thiamin nur etwa 8% (60% bei unbehandeltem Reis). Unsuehgemäße Vorbehandlung ist an Geruch, Geschmack u. Zähigkeit des gekochten Reises zu bemerken. 2—3std. Einweichen in W. von 70° verbessert Geruch u. Geschmack wieder. Die Zähigkeit hingegen läßt sich nur verringern durch Abkürzung der Dauer u. Erniedrigung der Temp. der Stärkegelatinierung. Um Aussehen u. Kocheigg. des rohen, polierten Reises mit den guten Eigg. des überbrühten Reises zu verbinden, wird der Reis 2 Stdn. lang in einer 0,2 mol. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  bei 70° u.  $\text{pH}$  4,5 eingeweicht (kalkbehandelter [„calcured“] Reis). Nach Abgießen der Lsg. wird der Reis zur Gelatinierung der Stärke bei 98° mit Dampf behandelt, danach getrocknet u. enthülst. Bei der  $\text{CaCl}_2$ -Behandlung tritt durch Kationenaustausch zwischen K u. Ca eine Veränderung der koll. Eigg. der Stärke u. damit die nötige Zähigkeit des Kornes ein. Die Erniedrigung von 1 ist nur gering, der gekochte Reis behält seine Kornstruktur u. weist etwa 5mal soviel Ca auf wie roher, polierter Reis. Thiamingeh. im Mittel 2,3 mg/g, Thiaminverlust beim Waschen nur 4—5%. Der Befall durch tier. Schädlinge ist geringer als der bei überbrühtem bzw. rohem, poliertem Reis. Überbrühter Reis mit den Vitaminen, seinem höheren Nährstoffgeh. u. seiner besseren Lagerfähigkeit wird heute wegen der herrschenden Reisknappheit bevorzugt. Zur Vitaminisierung von poliertem Reis wird entweder Mischung mit überbrühtem, vitaminreichem Reis oder Zufuhr synthet. Vitamine empfohlen. (Current Sci. 17. 13—15. Jan. 1948.) 342.7686

E. F. Heeger, *Oenothera biennis L., die Gemeine Nachtkerze, als Nutzpflanze.* Die Wurzeln eignen sich zur Bereitung von Salat und Gemüse. (Pharmazie 3. 273—75. Juni 1948. Leipzig.) 306.7690

N. Lukjanow und M. Nikonow, *Kühlung von Milch in Milchannahmestellen.* (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 3. 25—31. März 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. der Milchind.) 315.7756

R. Dawidow, *Zur Frage der Theorie der Milchgefrierung.* Verss. haben ergeben, daß die physikal.-chem. Änderungen des Gefüges der Milch beim Gefrieren denen analog sind, die bei der zerstäubenden Trocknung entstehen; wobei es wesentlich ist, daß man die Milch bei —25° gefrieren läßt, da bei höheren Temp. Eiweiß (Casein) ausfällt u. in den Bodensatz geht. Bei —25° frieren 97% des W. in der Milch ein, während bei höheren Temp. eine Rk. des Eiweißes mit dem nichtgefrorenen W. eintritt, welches eine konzentrierte Lsg. von Milchsäure u. Mineralsalzen darstellt, die zu einer teilweisen Zerstörung der Eiweiß-Wasser-Bindung führt, wodurch das Eiweiß koaguliert u. nach dem Auftauen ausfällt. Es ist also erwiesen, daß Milch beim Gefrieren u. Aufbewahren im gefrorenen Zustande sich nicht infolge eines mechan. Druckes im Syst. durch Eisbildg. verändert. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 18—22. April 1948. Moskau, Landwirtschaftl. Timirjasew-Inst.) 315.7756

M. Bessonov, *Vakuumkühler für zuckerhaltige Kondensmilch.* Vf. beschreibt einen neuen App. für die Herst. von zuckerhaltiger Kondensmilch nach WIEGAND. Der Prozeß erfolgt in 4 Phasen, wobei die letzte zur engen Vermischung des auskristallisierten Milchezuckers mit dem Endprod. dient. Der App. besteht aus einem mehrstufigen Dampfstrahlaggregat. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 1. 32—34. Jan. 1948. Ministerium der Butter- u. Milchind. der UdSSR.) 315.7756

N. Lebedew, *Lactose zum „Impfen“ bei Herstellung von gezuckerter Kondensmilch.* Milchezucker kryst. gegen Ende der Herst. von Kondensmilch. Um eine möglichst feine Verteilung des Milchezuckers in der Kondensmilch zu erreichen, ist eine kleine Zugabe von Milchezuckerpulver zum Impfen notwendig (etwa 250—300 g pro t Milch), wobei der Milchezucker in einer Hammermühle zerkleinert werden soll, damit die einzelnen Krystalle scharfrandig bleiben. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 3. 45—46. März 1948. Hauptzentrale für Milchkonserven, „Glawkonservmoloko“.) 315.7758

W. Bogdanow, *Anwendung von Milchsäurekulturen bei der Butterherstellung.* Die Anwendung reiner Milchsäurekulturen bei der Butterherst. wurde durch gemischte Kulturen ersetzt, die auch arom. Körper entwickeln, wobei das Aroma der Butter von der Dauer der Einsäuerung der Sahne abhängt. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 7—9. April 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. der Milchind.) 315.7758

W. Butin, *Vorspeisekäsechen.* Entfetteter saurer Quark in frischer, gefrorener oder gesalzener Form, mit verschied. Säuregeh. u. einer maximalen Feuchtigkeit von 68% wird 2—4mal durch eine Spezialmaschine mit Zusatz von Salz u. Kümmel passiert, durch eine Formmaschine oder von Hand in kleine Käsechen gepreßt u. darauf unter Behandlung mit Käsekulturen in einer Spezialkammer zum Reifen gebracht.

(Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 31—33. April 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. der Milchind.) 315.7760

W. Madisson, *Bierkäsechen*. Aus Magermilchquark werden unter Zusatz von Bier oder Bierhefe u. Kümmel Käsechen hergestellt. Die fertigen Käsechen läßt man 10 bis 15 Tage reifen, wonach sie einen scharfen spezif. Geruch u. Geschmack aufweisen. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 3. 42. März 1948. Ukrain. Hauptverwaltung für die Butterind., „Ukrglawmasslopprom.“) 315.7760

A. P. Gorbatschewa, *Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Casein und Albumin in der Kuhmilch*. 5 ml Milch werden mit der 5fachen Menge W. verd., das Casein (I) mit 10%ig. Essigsäure ausgefällt u. der Nd. auf dem Filter gründlich mit W. durchgewaschen. Vermittelst auf 60—70° erwärmter neutraler 5%ig. Na-Salicylat-Lsg. wird der I-Nd. vom Filter gelöst u. nach Erkalten mit n/50 Alkali titriert (Phenolphthalein). 0,1 g reines I entspricht 4,1 ml n/50 Alkali. Zu dem im Filtrat vorliegenden Eiweiß der Albuminfraktion gibt man 1 ml 10%ig. Alkali u. erwärmt 5—10 Min. unter Schütteln auf 70—75°. Bald tritt eine grüne Färbung mit gelbem Schein auf (was auf die Ggw. von Zucker hinweist), die mit einer 2%ig. Lsg. von chromsaurem K. verglichen wird, sie muß vorher experimentell festgelegt werden. Sobald die gewünschte Farbtiefe erreicht ist, kühlt man ab u. fällt mit ca. 0,9—1,1 ml 10%ig. Essigsäure. Weiterer Arbeitsgang wie bei I beschrieben. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В.И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 6. 37—39. 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. für Viehzucht.) 146.7848

D. Byrylow, *Genauere Methode zur Feststellung des Gehaltes einer Salzlake*. Die Best. wird nach dem spezif. Gewicht vorgenommen u. von vorher festgestellten Tabellen abgelesen. Es ist sehr wichtig, möglichst häufig zu kontrollieren, da zu schwache Lsgg. beim Salzen der Käse schädlich wirken. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 2. 43. Febr. 1948. Molotow, Trust Hauptkäsind., „Glawssyrprom.“) 315.7850

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Harold A. Schomer, Cedar Lane, Md., V. St. A., *Verhinderung der Schorfbildung bei kalt lagernden Früchten* durch Überziehen mit einem Pflanzenhormon u. gegebenenfalls mit Lanolin. Als wirksame Stoffe sind genannt: Naphthalinessigsäure, Naphthoxyessigsäure, Naphthalinacetamid u. Indolbuttersäure, die einzeln oder im Gemisch, zweckmäßig als Lanolinemulsion verwendet werden. (A. P. 2 450 615 vom 19/7. 1946, ausg. 5/10. 1948.) 823.7689

Thomas I. Lipton Ltd., übert. von: Rhys. W. Arengo-Jones, Toronto, Ontario, Canada, *Trocknen von Früchten*. Die zerkleinerten Früchte werden geschwefelt u. dann auf einen Trockengeh. von 20—25% W. getrocknet. Sodann werden die Fruchtstücken oder auch Fruchtpulver mit etwa 35% Zucker derart verpreßt, daß sich nach Zusatz von Bisulfiten eine homogene M. bildet. Anschließend folgt völlige Trocknung. Wird der M. vor dem Pressen noch Stärke zugesetzt, so kann das Endprod. zur Herst. von Füllmassen auf Fruchtbasis verwendet werden. (A. PP. 2 451 312 vom 4/6. 1945 u. 2 451 313 vom 22/8. 1945, beide ausg. 12/10. 1948. Can. Priorr. 7/4. 1945 bzw. 25/7. 1945.) 823.7703

\* Karel Beyer, *Getränk aus stärkehaltigem Pflanzenmaterial*. Pflanzenteile, die Polyhexosen u. Polypentosen enthalten, z. B. Kleie, werden mit alkal. Lsgg. von pH-Wert 7,5—8,0 unter Druck extrahiert u. der Extrakt eingedampft. Das Reaktionsprod. löst sich restlos in W. u. stellt ein arom. Getränk dar. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 80 kg Reiskleie, 20 kg Weizengrieß u. 2,7 kg KHCO<sub>3</sub> in 50 Liter W. im Autoklaven 40 Min. auf 190° u. dampft die Lsg. zur Trockne ein. 1 kg der pulverisierten M. löst sich in 4 Liter kochendem W. zu einem „arom. Getränk“. (Holl. P. 61 388, ausg. 15/7. 1948.) 805.7707

Gray Singleton, Lakeland, Fla., V. St. A., *Behandeln von Fruchtsäften*, bes. von Agrumenfrüchten. Zum Entfernen der unerwünschten öligen Bestandteile, die bes. aus den Schalen u. dem Albedo herausgepreßt werden, wird der Rohsaft einer Vakuumdest. im strömenden Dampf bei etwa 80° unterworfen. Die abziehenden Dämpfe werden kondensiert, das Kondensat von den ausgeschiedenen Ölen befreit u. über akt. Kohle zum Binden der Fettsäuren geleitet. Die Fl. wird zum erhitzten Saft zurückgegeben. Wichtig ist die sehr schnelle Erhitzung des Rohproduktes. (A. P. 2 450 097 vom 4/10. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 823.7707

Armour & Co., Chicago, übert. von: Zola D. Roundy und Havard L. Keil, Clarendon Hills, Ill., V. St. A., *Käseherstellung*. Zur Entw. der Käseegg. werden der Milch inakt.

Enzyme von hoher Wirksamkeit zugesetzt. Als solche dienen bes. pankreat. Zymogene wie Trypsinogen u. Chymotrypsinogen, die frei von Steapsin u. Amylopsin sein sollen. Nebenbei kann noch auf 10—50% der Zymogensubstanzmenge ein Enterokinasepräp. zugesetzt werden. Schnellere Reifung u. Verbesserung des Geschmacks. (A. P. 2 450 814 vom 1/3. 1943, ausg. 5/10. 1948.) 823.7761

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

M. L. Meara, *Die Konfiguration der natürlich vorkommenden gemischtsäurigen Glyceride*. IV. Mitt. *Die Konfiguration der wichtigsten Glyceride von Palmöl*. (III. vgl. C. 1948. I. 1131.) Unter Heranziehung der erschöpfenden fraktionierten Krystallisation aus Aceton bzw. Ae. (Variierung von Konz. u. Temp.) wird ein durch die Kennzahlen definiertes *Palmöl* in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, die durch Ermittlung von F., Art u. Menge der konstituierenden Fettsäuren u. Glyceride sowie durch analoge Unters. der hydrierten Prodd. analyt. charakterisiert werden. Es werden Fraktionen von vollgesätt., einfach ungesätt.—zweifach gesätt. u. einfach gesätt.—zweifach ungesätt. Glyceriden erhalten. Als konstituierende Glyceride werden erkannt  $\alpha$ -*Oleodipalmitin* u.  $\beta$ -*Oleodipalmitin* in etwa gleicher Menge als Bestandteil der einfach ungesätt.—zweifach gesätt. Anteile des Palmöls.  $\alpha$ -*Palmitodiolein* u.  $\alpha$ -*Palmitooleolinolein* sind gegenüber den entsprechenden  $\beta$ -Isomeren aus der Gruppe der einfach gesätt.—zweifach ungesätt. Glyceride sehr im Überschuß vorhanden. Es wird darauf hingewiesen, daß die von HILDRICH aufgestellte Gesetzmäßigkeit der regelmäßigen Verteilung von je 2 konstituierenden Fettsäuren auf die das Fett aufbauenden Glyceride hinsichtlich ihrer Konfiguration keine allg. Gültigkeit besitzt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 722—26. Juni.) 294.7894

I. M. Bernstein, *Polymerentrennung bei wärmepolymerisierten nicht konjugierten pflanzlichen Ölen*. Durch Extraktion mit Hexan oder PAc. kann bei wärmepolymerisiertem *Leinöl* (I) oder *Sojabohnenöl* (II) das durch Vernetzung entstandene unösl. Gel von den noch nicht so weit polymerisierten Anteilen getrennt werden u. auf dieser Lsg. sodann die einzelnen niedrigpolymeren Komponenten durch selektive Extraktion mit n. einbas. Alkoholen durch nacheinanderfolgende Anwendung des jeweils nächsthöheren Homologs. Die vollständige Löslichkeitsgrenze der niedrigpolymeren Prodd. von I u. II verschiebt sich nämlich vom Monomer an, das noch in n-Propylalkohol lösl. ist, ganz gleichmäßig mit steigendem Polymerisationsgrad zu höheren Homologen, so daß die Löslichkeitsgrenze vom Dimer beim n-Butyl-, vom Trimer beim n-Amyl-, vom Tetramer beim n-Hexylalkohol liegt usw. Mittels dieser Fraktionierungstechnik ist der genau Reaktionsablauf in allen Stadien der Wärmepolymerisation genau durchgeführt u. eine Theorie für die gleichmäßig zurückgehende Löslichkeit der höheren Polymeren auf Grund der relativen Polaritäten der verschied. Lösungsmittel u. der niedrigen noch fl. Polymere gegeben, wobei sich als bes. wichtige Größe zur Charakterisierung der verschied. Polarität der homologen Lösungsmittel die spezif. DE., das heißt die durch das Mol.-Gew. bzw. durch den ganz entsprechend erhaltenen spezif. Brechungsindex dividierte DE. ergeben hat. Bei nicht genügend niedriger Polarität der Lösungsmittel können Anomalien bei der Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. u. der JZ. nach WIJS auftreten. Die vom Vf. früher aufgestellte Polymerisationsforderung zweier oder einer Doppelbindungen je Ölmol. konnte bei einem reagierenden Linolensäure- u. Linolensäuretriglycerid experimentell bestätigt werden. (J. physic. colloid Chem. 52. 613—61. April 1948. Brooklyn, N. Y., H. D. Kooßen Co.) 300.7894

Max Bürgin, *Die Wachse in der chemisch-technischen und Lackindustrie*. Eigg. u. Anwendung der hauptsächlichlichen pflanzlichen, mineral. u. künstlichen Wachse. (Lack- u. Farbenchem. [Zofingen] 2. 37—38. Febr. 57—60. März 101—03. April 1948. Basel.) 340.7904

Melvin Z. Poliakoff und Gilbert B. L. Smith, *Guanidinseifen*. Die typ. seifenartigen Eigg. der Guanidinseifen — untersucht sind die Salze von *Guanidin mit Öl- u. Stearinsäure* sowie den Cocosnufettsäuren — lassen sich gut den üblichen K- u. Na-Seifen zur Seite stellen. Vom wirtschaftlichen Standpunkt kommen sie weniger als Reinigungs-, denn als Emulgiermittel in Frage. (Ind. Engng. Chem. 40. 335—37. Febr. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) 101.7906

Gerould H. Smith, Harold H. Pomeroy, Charles G. McGee und Karol J. Mysels, *Darstellung von sekundären Aluminiumseifen*. Zur Klärung der widersprechenden An-

gaben der Literatur über die Existenz von prim., sek. u. tert. Aluminiumseifen werden systemat. Vers. durchgeführt dergestalt, daß frisch bereitete wss. Lsgg. der Kalium- (bzw. Natrium-)seifen mit wss. Lsgg. von  $AlCl_3$  umgesetzt, die Ndd. nach dem Auswaschen vorsichtig (über  $P_2O_5$ ) getrocknet u. dann bei niedriger Temp. mit trockenem Aceton (bzw. Isooctan) zur Entfernung der freien Fettsäuren extrahiert werden. Analysiert wird festgestellt, daß die sek. Al-Seifen von Laurin-, Stearin-, Öl- u. Cyclohexanmonocarbonsäure existieren, daß die Existenz der tert. Seifen von Laurin-, Palmitin- u. Stearinsäure aber unbewiesen u. unwahrscheinlich ist. Die einbezogenen Naphthensäuren liefern Verb., die zwischen der prim. u. sek. Seife liegen. Es wird gezeigt, daß die rohen Fällungen bei Laurin-, Öl- u. Cyclohexanmonocarbonsäure die sek. Seifen mit freier oder lose gebundener Fettsäure darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1053 bis 1054. März 1948. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) 294.7906

S. R. Epton, *Eine neue Methode zur schnellen titrimetrischen Analyse von Natriumalkylsulfat und verwandten Verbindungen.* Zur Schnellanalyse von oberflächenaktiven Äthylsulfaten u. -sulfonaten in verd. Lsgg. wird die Titration mit Cetylpyridiniumbromid vorgeschlagen. Nach Zugabe von Methylenblau zur Lsg. wird mit Chlf. ausgeschüttelt u. solange eine etwa 0,2%ig., eingestellte Lsg. von Cetylpyridiniumbromid zugegeben, bis beide Schichten gleiche Färbung haben. Die Meth. ist anwendbar für Äthylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 C-Atomen an aufwärts u. sogar wasserunlös. sehr hochmol. Sulfonate. Die Genauigkeit wird durch die Lage der polaren Gruppe im akt. Anion, die Ggw. von anorgan. Salzen u. Temperaturänderungen nicht beeinflusst. (Trans. Faraday Soc. 44. 226—30. April 1948. Shell Refining & Marketing Co. Ltd.) 296.7942

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

E. Kayser, *Anwendung und Wirkungsweise von Bleichmitteln.* I. Mitt. Behandelt werden die Oxydationsmittel, vorzugsweise Chlorbleichmittel, für Textilien, wie Chlorkalk, Perchlorn [70% wirksames Cl,  $Ca(OCl)_2$ ], Na-Hypochlorit, Unterchlorige Säure, Chlorwasser, Chlor u. Natriumchlorit. Die chem. Vorgänge bei der Bleiche mit den oben genannten Bleichmitteln werden beschrieben u. Ausführungsbeispiele gegeben. (Textil-Praxis 3. 213—15. Juli 1948.) 104.7954

E. Kayser, *Anwendung und Wirkungsweise von Bleichmitteln.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Besprochen werden die wichtigsten Bleichmittel auf der Basis wirksamen Sauerstoffs, ferner werden anschließend gewisse Reduktionsmittel behandelt. Von den Sauerstoffbleichmitteln werden  $H_2O_2$  u.  $Na_2O_2$ , von den Reduktionsmitteln  $NaHSO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2S_2O_4$  angeführt. Einzelheiten hierüber finden sich im Original. (Textil-Praxis 3. 281—83. Sept. 1948.) 104.7954

—, *Die optischen Bleichmittel.* Die Wirksamkeit der opt. Bleichmittel beruht auf der Eig. dieser farblosen Farbstoffe, das unsichtbare ultraviolette Licht in sichtbares Licht umzuwandeln, wodurch die Faser aufgehellt wird. Demgegenüber strebt die chem. Bleiche eine Zerstörung der Eigenfarbe der Faser, meist durch Oxydation, an. Die opt. Bleiche wird häufig in Kombination mit einer chem. Bleiche angewandt. Die Vor- u. Nachteile beider Bleichverf. werden geschildert. Die CIBA A.-G. Basel bringt derartige opt. Bleichmittel unter der Handelsbezeichnung *Uvitex RS* für Cellulosefasern, *Uvitex WS* für Wolle, Seide, Acetatseide u. Nylon in den Handel. Die Marke *Uvitex WSH* ist für Haushaltszwecke gedacht. (Textil-Praxis 4. 31—32. Jan. 1949. Basel, Ciba A.-G.) 104.7954

M. Kehren, *Zur Frage der Selbstentzündung gefellter Textilien.* Die Selbstentzündung gefellter Textilien beruht auf der Verwendung mehrfach ungesätt. Komponenten, wie Linolsäure, Linolensäure usw. oder deren Glyceride, im Schmalöl. Diese werden vom Luftsauerstoff oxydiert u. zersetzt. Sofern die gebildete Wärme nicht abgeführt wird, z. B. in gepreßten Reißwollballen, kann Selbstentzündung eintreten. Die Prüfung der Schmalöle erfolgt am besten durch den MACKAY-Test, wobei die Abhängigkeit des Temperaturanstieges von der Zeit erhalten wird. Vf. zeigt an 6 Kurven das Verh. von Textilolein, Mineralöl, Leinöl, wasserhaltiger fettarmer Schmalen, ferner den Einfl. von Metallseifen (Eisen, Chrom). Mineralöle sind auch in Ggw. von Metallseifen einwandfrei. Die Autoxydation kann durch Antikatalysatoren wie  $\beta$ -Naphthol oder Hydrochinon verzögert werden. Ratsenläge für die Verhütung von Selbstentzündung. (Textil-Rdsch. [Schweiz] 3. 409—17. Dez. 1948. M.-Gladbach.) 285.7958

W. T. Astbury, *Die Wissenschaft von den Fasern.* Die Arbeit beschäftigt sich einleitend mit dem strukturellen Aufbau (Kettenmoll.) der Textilfasern u. geht dann zum

Vgl. auf biolog. Fasern, wie z. B. auf das Cellulosegewebe der Zellwand der Alge *Valonia ventricosa* u. das Kollagenewebe, das die Haut des gewöhnlichen Regenwurmes bildet, ein. Hieran schließt sich eine Zusammenstellung der Formen einiger wichtiger natürlicher Kettenmoll. (Gummi, Guttapercha, Cellulose, Chitin, Alginsäure u. Pektin, Protein). Vf. weist auf die Bedeutung der Röntgenstrahlen u. des Elektronenmikroskops für die Faserforschung hin u. demonstriert an Hand einiger Röntgenbilder (Fortisan) die Abhängigkeit der Festigkeit von der Streckung. Behandelt wird ferner die Alginsäure als Ausgangsmaterial zur Herst. von Kunstseide. Ein Strukturmodell zeigt die Beziehung zwischen den Kettenmoll. der Cellulose u. der Alginsäure. Nach einigen Bemerkungen über die Polysaccharide kommt Vf. auf den Pneumoniakkeim, den *Pneumococcus* u. andere Bakterien zu sprechen, die ihre Toxizität u. Spezifität an einer Außenschicht oder Kapsel von Polysacchariden besitzen. Die bakteriellen Polysaccharide sind ebenfalls Kettenmoll., aus denen im Labor. Fasern hergestellt wurden. Übergangen wird nunmehr auf die Strukturen der Proteinfasern (Seide, Wolle, Muskel, Kollagen usw.) u. die Gründe für die hohe Elastizität u. die mol. Federkraft der Wolle vom strukturechem. Standpunkt aus. Eingehende Erörterung findet auch die Familie der Proteinfasern, wovon bes. die Keratin-Myosin-Epidermis-Fibrinogen-Gruppe im Röntgenstrahlen-Beugungsdiagramm (gestreckte u. ungestreckte Fasern) wiedergegeben wird. Behandelt werden die Superkontraktion der Wolle u. das Problem des Muskels. Die Ausführungen schließen mit Betrachtungen über künstliche Proteinfasern, Fasern aus Nüssen, Bohnen, Eiern u. Milch, z. B. aus Saatglobulinen, aus dem Protein *Arachin* der Erdnuß (*Ardil*) sowie über vollsynthet. Fasern. Erwähnt werden sollen noch die Elektronenaufnahmen von Fibrillen der Schwanzsehne der Ratte u. der gekreuzten kollagenähnlichen Fibrillen an einer Zwischenschicht der Haut eines Regenwurmes. — 12 Abbildungen. (J. Bradford Text. Soc. 1948. — Ref. nach Textil-Praxis 4. 3—10. Jan. 1949. Leeds, Univ.) 104.7968

E. Elöd und H. Zahn, *Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion. Über die Einwirkung von Phenolen auf Wolle, Roßhaare, Naturseide und Polyamidfasern.* Einleitend werden einige allg. Ausführungen über die Superkontraktion tier. Haare gemacht, wobei unter Superkontraktion die Verkürzung einer Faser über ihre Anfangslänge hinaus zu verstehen ist. Vf. gehen dann auf die eigene (ELÖD, NOWOTNY, ZAHN) von ihnen entwickelte Theorie über das Wesen der Superkontraktion von Keratinfasern ein u. weisen auf die prakt. Anwendungen der Superkontraktion in der Wollchemie hin, bes. zur Prüfung, ob die Wollfaser im Verlaufe ihres Veredelungsverf. neue Brückenbindungen erhalten hat. Überprüft wird ferner die Superkontraktion mit Phenolen (Phenol, Resorcin) in cystinfreien Körpern, wie Polyamidfasern u. Naturseide. Entsprechende Verss. werden auch mit Roßhaar durchgeführt u. die Abhängigkeit der Superkontraktion von Roßhaaren u. Wolle vom  $p_H$ -Wert der Resorcin- u. Phenollsgg. ermittelt. Es wurde gefunden, daß sich Polyamidborsten beim Erhitzen in schwachen wss. Lsgg. von Phenol verkürzen u. daß die Superkontraktion im sauren u. alkal. Gebiet absinkt, während sie zwischen  $p_H$  1,5 u. 9,5 konstant bleibt. Naturseide ist gleichfalls einer Schrumpfung unterworfen, u. zwar dann, wenn die Phenolkonz. 50% beträgt, wobei hinsichtlich der Abhängigkeit der Superkontraktion vom  $p_H$ -Wert der Phenole das oben Gesagte gilt. Erhitzen in 50%ig. Pyrogallol führt bei Roßhaar gleichfalls zur Superkontraktion. Hinsichtlich der Abhängigkeit der Superkontraktion der Roßhaare vom  $p_H$ -Wert der Phenollsgg. entsprechen die Verhältnisse im sauren Bereich denjenigen der Polyamidborsten. Dagegen nimmt im Gegensatz zu dieser Faserart die Superkontraktion bei Roßhaar im alkal. Gebiet stark zu. Auf Grund chem. Unterss. konnte nachgewiesen werden, daß als Ursache der Zunahme der Superkontraktion von tier. Haaren in Phenol bei  $p_H$ -Werten oberhalb von 5,0 eine simultane Spaltung von Cystin u. H-Brücken erkannt wurde. Die Superkontraktion von Keratinfasern durch Phenol bei  $p_H$ -Werten von 5 u. darunter ist lediglich auf die Spaltung der H-Brücken zurückzuführen. — 8 Abbildungen. (Melliand Textilber. 30. 17—23. Jan. 1949. Badenweiler, Inst. für Textilchemie.) 104.7992

Geiger, *Holzschutz durch Salze.* Besprochen werden früher gebräuchliche Imprägnierungsmittel, wie Kresot, Teeröl,  $ZnCl_2$ , Sublimat u. a. Die öligen Prodd. dringen nur oberflächlich in das Holz ein (Feuchtigkeitsgeh.), so daß der Kern der Pilzeinw. schutzlos ausgesetzt ist.  $ZnCl_2$  neigt zur HCl-Bldg., auch werden die Salze leicht ausgewaschen. Hingewiesen wird dann auf NaF als Schutzmittel. Einzelheiten hierüber werden behandelt. Als neuzeitliche Imprägnierungsmittel werden genannt: *Wolmanit U* u. *UA*, *Basilith U* u. *UA*, *Osmol U* u. *UA*. (Neue Bauwelt 3. 787—88. 6/12. 1948.) 104.8010

L. Ol. Clermont und H. Schwartz, *Studien über die Zusammensetzung der Rinden und deren Verwendung zur Herstellung von Platten.* Behandelt wird die Analyse der



Rinden von Balsamtanne (*Abies Balsamea*), Schwarzfichte (*Picea mariana*), Weißfichte (*Picea glauca*), östliche weiße Hemlocktanne (*Tsuga canadensis*) u. Douglasfichte (*Pseudotsuga taxifolia*). Weiterhin beschäftigen sich die Ausführungen mit der Herst. von Isolierplatten u. Hartpapier aus der westlichen roten u. der östlichen weißen Zeder (*Thuja occidentalis*). Die Vorbereitung u. die Durchführung der Analysen werden besprochen u. die Ergebnisse diskutiert. Hingewiesen wird auch auf die fermentativen Zucker in der Rinde. (Paper Trade J. 126. Nr. 19. 57—60. 6/5. 1948. Ottawa, Canada, Forest Products Labor.) 104.8030

S. I. Aronovsky, G. H. Nelson, A. J. Ernst, H. M. Sutcliffe und E. C. Lathrop, *Zellstoff aus landwirtschaftlichen Abfällen. — Gute Ausbeuten von Strohzeilstoff für feine Papiere.* (Vgl. C. 1948. II. 1363.) Die Arbeit beschäftigt sich mit der Herst. fester leicht bleichbarer Zellstoffe aus Abfällen der Landwirtschaft, bes. aus Weizenstroh nach dem neutralen Sulfitaufschlußverfahren. Danach wird Weizenstroh mit einer Kochlauge, die 8%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u. 2—3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, 2 Stdn. bei  $170^\circ$  u. einem Verhältnis Kochlauge zu trockenem Stroh wie 7:1 behandelt. Die hierbei erzielten Ausbeuten betragen 52—55%. Die technolog. Eigg. der ungelbleichten u. gelbleichten Papiere werden angegeben. Zur Erzielung eines Weißgeh. von 70 werden 5—7% Cl benötigt, wobei die Ausbeute (bezogen auf die Rohzeilstoffausbeute) auf 49—53% absank. Die günstigsten Bedingungen hinsichtlich der Zus. der Kochlauge liegen bei 6—8%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , zusätzlich 2—4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengefaßt u. werden kurvenmäßig wiedergegeben. (Paper Trade J. 127. Nr. 11. 154—62. 9/9. 1948.) 104.8044

Georg Jayme, Klaus-Günther Hindenburg und Marianne Harders-Steinhäuser, *Eignungsvergleich verschiedener Einjahrespflanzen als Rohstoff für Papiersulfatzellstoff.* (Vgl. C. 1948. II. 1363.) Von den Zellstoffen aus 37 Einjahrespflanzen werden die Faserlängen ermittelt u. die Ergebnisse tabellar. zusammengefaßt. Ferner werden die Festigkeitsgütezahlen, die Ergiebigkeit, die sich aus der Festigkeitsgütezahl u. Zellstoffausbeute errechnet, die Gesamteignungszahl der Pflanzen, der Weißgeh. der gelbleichten Stoffe sowie der Bleicheffekt, die Reißlänge, die Falzfestigkeit u. die Fortreibfestigkeit u. die Gesamtgütezahl gebleichter Zellstoffe bestimmt. — 13 Mikrophotographien. (Papier 2. 95—105. 1948. Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechem.) 104.8044

Robert Eugene March, *Der Einfluß schrittweisen Entfernens bzw. Zusatzes von Hemicellulose zu Zellstoff aus Espenholzcellulose auf dessen Qualität.* Espenholzcellulose wurde zur stufenweisen Entfernung der Hemicellulose unter den verschiedensten Bedingungen mit KOH behandelt, u. aus dem faserigen Rückstand wurden zum Zwecke der Prüfung Papiermuster hergestellt. Diese Muster lassen je nach dem Geh. an Hemicellulose hinsichtlich der technolog. Eigg. Maximal- u. Minimalwerte erkennen. Maximale Berstdruckfestigkeit, minimale Durchsichtigkeit u. minimale Festigkeit wurden an Papierproben aus Holocellulose, die 20% durch Alkali extrahierbare Hemicellulose enthielten, festgestellt. Die extrahierte Holocellulose wurde mit einem gebleichten Espenkraftzellstoff verglichen (Dreistufenbleiche.) Die Blattprobe aus dem ersteren Stoff zeigte eine höhere Berstdruckfestigkeit, die Blattprobe aus dem letzteren eine höhere Zerreißfestigkeit. Der umgekehrte Weg, Hemicellulose zur Holocellulose zuzusetzen, war nicht gut gangbar u. führte zu Schwierigkeiten. Der Zusatz von geringen Mengen Hemicellulose zur Holocellulose führte zu einer geringen Steigerung der Berstdruckfestigkeit, größere Mengen verbesserten die Festigkeit des Zellstoffs nicht. (Paper Trade J. 127. Nr. 17. 51—57. 21/10. 1948.) 104.8044

L. M. Roberts, C. E. Beaver und W. H. Blessing, *Betriebsverfahren über die Rückgewinnung von Sulfaten aus Heizgasen mit Cottrell-Anlagen.* Vf. gibt einen Überblick über den Bau u. die Arbeitsweise der COTTRELL-Anlagen u. bespricht dann auf Grund langjähriger Betriebsverfahren die Rückgewinnung von Na-Verbb. aus den Feuerungsgasen einer Sulfatzellstoff-Fabrik. (Paper Trade J. 127. Nr. 18. 45—49. 28/10. 1948.) 104.8044

A. Eichengrün, *Löslichkeit von Acetylcellulose.* Die Behauptung von BÜRSTENBINDER (vgl. C. 1949. I. 909), daß *Acetylcellulose* in Bzl. u. in A. unlösl., in einem Gemisch beider jedoch lösl. sei, wird dahingehend richtiggestellt, daß sie nur in einem sd. Gemisch beider Lösungsm. lösl. ist, beim Abkühlen um nur wenige Grade jedoch sofort wieder ausfällt, u. zwar in einem „aufgelockerten“ Zustande, eine Rk., auf der die bekannten Verf. des Vf. zur Herst. von *Cellon* beruhen. (Pharmaz. Ztg. 84. 95. 15/2. 1948.) 121.8046

M. Theumann, *Celluloseacetal und seine Anwendungen.* Überblick über das Gebiet der Celluloseacetate, bes. des Triacetats. Herst., Eigg. in Abhängigkeit vom  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Geh. u. der Viscosität. Einfl. der Beschaffenheit der Acetate auf die Herst. plast.

Massen. Anwendungsgebiete: Lacke, Kunstfasern, Filme, plast. MM., Preßpulver. (Ind. Plastiques 4. 273—79. Juni 1948.) 407.8046

Ernst Laibach, *Warum wird Kunstseide von Silberfischen (Lepisma sacharina L.) gefressen?* Einleitend werden die Lebensbedingungen des Silberfischchens, auch „Zucker-gast“ genannt, beschrieben u. dann auf den morpholog. u. strukturellen Aufbau der Baumwolle u. der Kunstfasern eingegangen. Die Verss. zur Feststellung, welches Cellulosematerial von den Silberfischchen angegriffen wird, werden eingehend beschrieben. Es wurde gefunden, daß *Lepisma sacharina L.* keine native Cellulose ver-dauen kann, erst nach einem gewissen Abbaugrad wird sie als Nahrung empfunden u. angegriffen. Acetatseide bleibt auf Grund ihres Estercharakters vom Fraß verschont. In der Viscose- u. Kupferseide ist die Cellulose so weit abgebaut, daß sie auf das Silber-fischchen einen besonderen Fraßbreiz ausübt u. im Verdauungstrakt als Nahrung auf-geschlossen wird. Viscose- u. Kupferseide sind keine vollwertige Nahrung für *Lepisma sacharina L.* (Melliand Textilber. 29. 397—401. Dez. 1948. Leverkusen.) 104.8048

—, „Filamatic“, ein neues Spinnverfahren der American Viscose Corp. zur Her-stellung von Kunstseide. Es wird ein neues Kontinuerf. zur Herst. von Viscoseseide beschrieben u. kurz auf die technolog. Eigg. u. das färber. Verh. des Materials hin-gewiesen. (Rayon synthet. Text. 29. Nr. 12. 41. Dez. 1948.) 104.8048

Robert Morningstar, *Das Schlichten von Zellwollgarnen.* Zellwollgarn läßt sich nach zwei Verff. schlichten, u. zwar auf Schlichtmaschinen unter Verwendung niedrig viscoser Schlichten (Leim, Pflanzengummi, synthet. Harze) oder auf Schlichtmaschinen unter Verwendung von hochviscosen Schlichten (Stärke, Dextrin, eventuell in Kombination mit synthet. Harzen). Die Vor- u. Nachteile beider Verff. werden besprochen. Auch das Schlichten von Nylon findet Erwähnung. Weiter werden die Filmbldg. beim Schlichten auf der Garnoberfläche sowie deren Prüfung erwähnt. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 1. 56—57. Jan. 1949.) 104.8048

T. A. Feild, *Arten und Eigenschaften der Vinyon N-Faser.* Vf. gibt einen um-fassenden Überblick über die technolog., physikal. u. elektr. Eigg. der Vinyon N-Faser, über deren Verh. gegenüber chem. Reagenzien, wie anorgan. Säuren u. Basen sowie gegenüber organ. Lösungsmitteln. Angeführt wird ferner die Widerstandsfähigkeit gegenüber Mehltau, Schwamm-bldg. u. Insektenfraß. Das therm. Verh. sowie das Färben der Faser werden eingehend besprochen. (Rayon synthet. Text. 29. Nr. 9. 107—09. Sept., Nr. 10. 71—72. Okt. 1948.) 104.8052

—, *Glasfasern und ihre Anwendung für schwere Textilien.* Behandelt werden die Erfahrungen mit Glasfäden u. -geweben, die mit einem feinen transparenten plast. Vinylharzfilm überzogen sind. Als besondere Eigg. werden angegeben: hohe Zug-festigkeit, Isolationsfähigkeit, wasserabstoßendes Verh., Unverbrennbarkeit u. hoher Erweichungspunkt (400—420°). Der Vinylharzüberzug verleiht dem Gewebe zusätz-lich hohe Scheuerfestigkeit. Der Verwendungszweck derartigen Materials wird an-gegeben. (Jute & Canvas Rev. 19. Nr. 236. 17—18. Mai 1948. — Ref. nach Melliand Textilber. 29. 411. Dez. 1948.) 104.8052

—, *Die Bestimmung des Nylongehaltes in Fasermischungen.* Zur Best. des Geh. an Nylon in Mischgespinnsten werden 5 g mit 100 ccm 90%ig. Ameisensäure 2 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt, die fl. Phase abgegossen, das Verf. wiederholt u. dann der faserige Rückstand durch einen Frittentiegel abfiltriert u. mit Ameisensäure nach-gewaschen. Der Geh. an Nylon kann aus dem Rückstand berechnet oder durch Ein-dampfen des Filtrats bestimmt werden. (Rayon synthet. Text. 29. Nr. 9. 106. Sept. 1948.) 104.8102

\* United Wallpaper Inc., übert. von: John W. Close und Clifford H. Hoot, *Material für Wandbekleidungen.* Auf Fasermaterial, z. B. auf Papier oder Textilgewebe, wird zunächst ein Gemisch aus Öl, Harz u. einem farbigen Pigment aufgetragen, darauf nach seiner Trocknung ein solches von Öl in einer wss. Lsg. von Proteinen u. wasserlös. Farbstoffen u. schließlich eine Harzschuttschicht. (Can. P. 448 777, ausg. 25/5. 1948.) 805.7965

William Karl Loughborough, Madison, Wis., V. St. A., *Verharzen von Holz mit Harnstoffharzen.* Man imprägniert grünes oder trockenes Holz oder Holzmehl mit einer wss. Lsg., von Harnstoff u./oder Thioharnstoff, Aldehyd u./oder einem anderen harzbildenden Stoff wie Furfurylalkohol in Ggw. eines passenden Puffers u. eines Katalysators, erhitzt u. erweicht das Holz, formt u. preßt es u. härtet schließlich durch entsprechend hohes Erhitzen. Man kann auch zunächst mit Harnstoff u./oder Thio-harnstofflsg. imprägnieren, dann erwärmen, formen u. pressen, danach das Holz in eine Lsg. aus Aldehyd + Katalysator tauchen u. schließlich trocknen. Eine typ.

Imprägnierlsg. besteht aus 790 (g) Harnstoff, 714 37%ig. HCHO-Lsg., 185 W., 11 NaOH, 79 Borax u. 18 Eisessig. Holzmehl imprägniert man z. B. mit einer HCHO-Harnstoff-Lsg. mit überschüssigem Harnstoff u.  $pH$  ca. 8, trocknet u. erhitzt unter Druck bei ca. 300° F (149° C) bis zur Durchhärtung. (A. P. 2 442 897 vom 17/3. 1941, Ausg. 8/6. 1948.) 811.8011

\* G. Y. Schotte und H. E. O. Nordin, *Sulfatcellulose*. Das übliche Sulfatcelluloseverf. wird dahingehend modifiziert, daß das verwendete  $Na_2SO_4$  durch ein Gemisch aus NaCl u.  $H_2SO_4$  oder  $NaHSO_4$  ersetzt wird. Die entstehende HCl wird durch das im späteren Verlauf das Verf. entstehende rohe  $CaCO_3$  neutralisiert. (Schwed. P. 120 585, ausg. 5/1. 1948.) 805.8045

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Shirleigh Silverman, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von Polyacrylnitrilfäden (I)* erhöhter Festigkeit u. Dehnbarkeit. Orientierte I läßt man in lockerer Form bei wenigstens 80° schrumpfen u./oder hält das Garn 1—24 Stdn. bei wenigstens 80°. — Eine 25%ig. Polyacrylnitrillsg. in cycl. Tetramethylsulfon wird durch eine 10-Loch-Düse in heiße Luft gesponnen (Mol.-Gew. 66 000; Denier des Fadens 310; Festigkeit 0,8 g/Denier u. Dehnbarkeit 8%). Das Garn wird bei 130° um das 8 fache der Originallänge gereckt (Festigkeit 3,7 g/Denier; Dehnbarkeit 10,1%). Man läßt den Faden nun durch eine Heizzone von 130° laufen, in der er um ca. 20% schrumpft, u. erhitzt ihn in aufgespulter Form 1 Stde. auf 150° (Festigkeit 4,66 g/Denier; Dehnbarkeit 20%). (A. P. 2 445 042 vom 28/7. 1943, ausg. 13/7. 1948.) 811.8053

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: James Burton Nichols, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Filmen aus regenerierter Cellulose*. Man gießt Viscose auf eine Unterlage, verdunstet das W., bis der W.-Geh. des Films weniger als 45 Gew.-% u. vorzugsweise weniger als 20% beträgt, bevor irreversible Gelbdg. stattgefunden hat, worauf der Film in einem nicht quellenden fl. regenerierenden Medium (I) regeneriert, gewaschen u. getrocknet wird. „Nicht quellendes I“ heißt, daß I die Stärke einer getrockneten Viscoseplatte (mit weniger als 20% W.) nicht vergrößert, wenn die Platte in I getaucht wird. I besteht aus Alkoholbädern mit 1—10% Säure (HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CCl_3-COOH$ ). Als Alkohole sind Methanol, A., Isopropanol, Butanol, Äthylenglykol genannt. — Man gießt eine Viscose mit 7% Baumwollinterscellulose (in der Alkalicellulosestufe auf einen Polymerisationsgrad von 550 Glucoseeinheiten red.), 6% NaOH, Salzzahl 5,2, auf eine Glasfläche u. leitet bei 100° einen Strom Trockenluft bei einer Zirkulation von 1000 ft./Min. 3—4 Min. darüber. Der Film (35—40% Cellulose, 20—10% W., nicht klebrig) wird 1 Min. in 2,2%ig. Lsg. von HCl in Methanol, in 2,2%ig. Lsg. von HCl in 50%ig. wss. Methanol u. in 2,2%ig. Salzsäure getaucht, dann 3 Min. in 18%ig.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., 3 Min. in ein Bad mit 4%  $H_2SO_4$  u. 6%  $Na_2SO_4$ , mit W. gewaschen u. bei 105° auf einer Glasoberfläche getrocknet. Sehr klarer Film mit einer Reißfestigkeit in beiden Richtungen, die doppelt so groß ist wie bei einem Film, der nur in wss. HCl regeneriert wurde. Solche Filme dienen als Packmaterial für Maschinenteile mit scharfen Ecken, für Instrumente, Nahrungsmittel, Tischplattenbeläge, Fußbodenbeläge, Schürzen, Wursthüllen. I kann auch aus einer heißen indifferenten organ. Fl. (Tetrachloräthylen, arom. KW-stoffen) oder einer heißen, normalerweise koagulierenden organ. Fl. (Glycerin, Äthylenglykol) bestehen. A. P. 2 451 768 vom 13/3. 1945, ausg. 19/10. 1948.) 811.8057

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

I. A. Belouss, *Über die Ausnutzung der Torfasche*. Vf. bespricht einleitend die Mengen u. die Zus. der in UdSSR jährlich anfallenden Torfasche u. anschließend die Möglichkeiten der Nutzbarmachung der Torfasche als Rohstoff für Baustoffe, Formglas, gelbe, rote u. braune Pigmente, zur Auslaugung von Pottasche, sowie die Anwendung als Düngemittel u. Schädlingsbekämpfungsmittel. (Природа [Natur] 37. Nr. 8. 34—38. Aug. 1948.) 288.8122

I. W. Gebler, *Zur Frage der Verkokung von Gaskohlen des Kusnetzkbassins*. Die Gaskohlen des Kusnetzkbassins mit etwa 38% flüchtigen Bestandteilen geben einen sehr rissigen u. nicht abriebfesten Koks. Es wurde nun die Änderung der Kokeisig. durch Zumischung von feinpulvertem Koks vor der Verkokung untersucht. Durch den Zusatz von 10% Koks wird der Erweichungspunkt dem der Kusnetzkbettkohle angeglichen. Die Gasentw. im Temp.-Bereich der Erweichung geht stark zurück, u. die Ribldg. im Koks nimmt dementsprechend stark ab. Vf. hat als Maß für die Sinterung eine Kennzahl M abgeleitet, die für gute Kokskohlen den Wert 60—70 haben soll. Die Kusnetzkbettkohle muß mit etwa 43% Koks versetzt werden, um diesen Wert zu erreichen, während eine Kastenversuchsverkokung bei 10% Koksbeimischung eine der Fett-

kohle äquivalente Rißbildg. aufweist. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 873 bis 882. Juni. Tomsk, Industrielles Kirow-Inst.) 295.8142

J. Campardou, *Über die Zersetzung des Wassers durch Metalloide*. III. Mitt. *Besonderer Fall des Kohlenstoffs*. In einer früheren Veröffentlichung (C. 1934. I. 650) wurde bereits die Einw. des C auf die Elemente des W. beschrieben, wobei sich prakt. keine hydrierten Stoffe bilden. Vf. erörtert die bei der Rk.  $2C + 2H_2O = CO_2 + CH_4 + 2,8 \text{ cal}$  mitwirkenden Bedingungen, wie Temp., Druck, Katalysatoren, Zers. der bei der Rk. entstehenden Verbbl., u. stellt eine Wärmebilanz für die Rk. auf. Ebenso wird die Rk.  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 20,4 \text{ cal}$  untersucht. In einem Versuchssofen, der mit allen erforderlichen Meßgeräten versehen ist, werden die Rkk. prakt. an verschieden. natürlichen Brennstoffen verfolgt. Vf. kommt auf Grund seiner Versuchsergebnisse zu dem Vorschlag, natürliche Brennstofflagereichten an Ort u. Stelle mit überhitztem Wasserdampf zu behandeln, um ein reiches, KW-stoffe enthaltendes Gas zu erhalten. Man könnte auf diese Weise Brennstofflagerstätten, deren Ausbeutung schwierig oder wenig lohnend ist, in wirkliche Brunnen künstlichen Erdöls verwandeln. Dabei wird an die französ. bedeutenden Braunkohlenvorkk. gedacht. Schließlich schlägt Vf. vor, durch Einführung von Roherdöl, das reich an Paraffinen oder Raffinationsrückständen ist, in die Kokereiofen eine ganze Reihe von wichtigen KW-stoffen zu erhalten. Gleichzeitig würden ein reicheres Gas in größerer Menge u. ein Koks von höherem Verkaufswert anfallen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 364—69. März/April 1948. Toulouse, Fac. des Sci., Labor. de l'Inst. de chim.) 397.8148

S. W. Horsfield *Katalytische Umwandlung*. Eine Anlage zur katalyt. Spaltung von Flüssiggas in Riverhead bildet die erste Anlage dieser Art, die vollständig der öffentlichen Gasversorgung dient. Das Gas ist in erster Linie dazu bestimmt, bei Spitzenbedarf einzuspringen. Es kann jedoch auch die gesamte Gasversorgung übernehmen, da die Brenneigg. des katalyt. hergestellten Gases denen des n. Stadtgases entsprechen. Die katalyt. Umwandlung erfolgt kontinuierlich u. kann in der Leistung so verändert werden, daß die Gasversorgung ohne Gasbehälter arbeiten kann. Das Gas braucht nicht gereinigt zu werden. Man kann als Rohstoff der Umwandlung Naturgas, Propan, Butan, Raffineriegas u. Naturgasolin benutzen. Beschreibung der Spaltanlage. Zusammenstellung der Betriebsdaten u. Ergebnisse. (Amer. Gas Assoc. Monthly 30. 9—11. 39. Aug. 1948. Mincola, N. Y.) 252.8162

A. A. Chanin, *Über die Benetzbarkeit gasführender Gesteine im westlichen Asow-Gebiet*. Kalksteine u. Tone, ohne feuchte Sande, haben niedrige Benetzbarkeit, die bei Tonen bis auf Null zurückgehen kann. Je geringer die Benetzbarkeit, um so weitgehender wird bei fallendem Druck die laminare Strömung u. damit das Gesetz von DARCY aufrechterhalten. Die Benetzbarkeit der Gesteine hängt weitgehend vom mechan. Zustand ab. Bei Erhöhung der Menge der Teilchen über 0,01 mm steigt die Benetzbarkeit durch Gase, diese schwankt, je nach der Menge der zementierenden Sandkomponente, zwischen 10 u. 2140 mDarcy. Bei der mkr. Unters. zeigten die Sande der Sarmat. Stufe ein uneinheitliches Bild, teilweise mit feinkörnigen Quarzit. Einschlüssen, wobei die Poren häufig durch dünne Tonhäutchen getrennt sind. Diese erschweren die Gasabgabe. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 5. 32—35. Mai 1948.) 295.8186

Ss. I. Iljin und A. M. Gabriljan, *Die Aussichten der Erdölhoffigkeit des Ferganatales im Lichte der Ergebnisse der Forschungsarbeiten der Jahre 1940—1946*. Geol. Diskussion der Aufschlußarbeiten durch Tiefbohrung, die eine sehr günstige Prognose erlauben. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 4. 35—41. April 1948.) 295.8188

Je. A. Myschkin, *Entemulgierung von kokaiünskischem Erdöl*. Dieses Erdöl (D. 0,940, E<sub>50</sub> 24° E, KONRADSEN Test 7,5% Koks, Paraffine 72%, Asphalte 4%, S 3,03%) wird durch Pumpen mit einem W.-Geh. von etwa 35% (eventuell bis 50% steigend) gefördert u. setzt sich sehr schlecht ab. Verss. mit Demulgatoren zeigten, daß alkal. Abfallöle der Gasölraffination (21% Naphthensäuren) den besten Effekt haben. Techn. wird die Entwässerung bei etwa 60° u. 2% Emulgator bei 12—15 Stdn. Absitzzeit durchgeführt. Bei weniger Emulgator muß die Absitztemp. stark (bei 1,1% auf 90°) erhöht werden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 7. -48—51. Juli 1948.) 295.8190

N. A. Golubew, *Entemulgierung von Erdöl unmittelbar im Bohrloch*. Ausgehend von der Erfahrung, daß die Entemulgierung von Erdölen zumeist durch Einw. von Wärme u. chem. Reagenzien erfolgt, werden die chem. Reagenzien direkt dem Bohr-

loch zugeführt, da ja die Erdölemulsion unter den Bedingungen der Lagerstätte hinreichend warm für eine Trennung ist. Die Zuführung der Reagenzien erfolgt zusammen mit der zur Förderungssteigerung eingepreßten Luft. Die techn. Ergebnisse sind bei etwa 2% Entemulgatorbedarf gut. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 3. 36—38. März 1948. Gorki.) 295.8190

G. W. Winogradow, W. P. Pawlow und K. I. Klimow, *Mechanische Eigenschaften von Schmiermitteln*. Fortsetzung der C. 1948. II. 677 referierten Arbeit. Bei Best. der Grenzschubspannung von Schmierfetten durch Ausdrücken aus Capillaren liegen die Werte bei gleicher Füll- u. Ausdrückrichtung etwas tiefer als bei entgegengesetzter Füll- u. Entleerungsrichtung. Der gleiche Effekt macht sich auch bei Best. der Grenzschubspannung in Abhängigkeit von der Entlastung beim Ausdrücken bemerkbar. Diese Effekte werden auf Strukturänderungen beim langsamen Fließen in den Capillaren zurückgeführt. Weiter wird die Thixotropie von Ca-Schmierfetten im Rotationsviscosimeter untersucht, u. zwar in Abhängigkeit von der Belastung. Bei steigender Belastung erhält man niedrigere Viscositätswerte als bei fallender Belastung. Es tritt eine Hystereseseerscheinung auf. Eine schmale Hystereseschleife deutet auf schwach entwickelte u. leicht zerstörbare Struktur hin. Durch längere Vorbehandlung wird die Hystereseschleife erweitert. Auch durch hohe Rotationsgeschwindigkeit wird die Neigung zur Zerstörung der Struktur der Schmierfette erhöht. Zum Studium der Strömungseigg. der Schmierfette (*Solidolfette*) wird ein Viscosimeter mit konstantem Ausströmungsdruck in den Ausflußcapillaren verwendet, das eingehend beschrieben wird. Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Viscosimeters werden an Hand von Messungsergebnissen an Schmierfetten zwischen  $-45$  u.  $+80^{\circ}$  erläutert. Die Ausflußgeschwindigkeit wird bes. bei hohen Drucken durch eine beim Ausfließen auftretende Erwärmung in den Capillaren gestört. Die obere Grenze des anwendbaren Druckes liegt bei 50—100 at. Bei hohen Temp. können Dampfbdg. u. Phasenänderung der Schmierfette die Ergebnisse stark beeinflussen. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 1. 52—58. Jan. 1948.) 295.8220

McNally Pittsburg Mfg. Corp., Pittsburg, Kans., V. St. A., übert. von: Jean Albert Brusset, Alberta, Canada, *Krystalliner Kalk als Schwefelstoff für Schwefelflüssigkeiten* zum Aufbereiten von Steinkohle. Die wss. Trübe wird aus gemahlenem krystallinen Kalk der Härtestufe 3 hergestellt, dessen Feinheitsgrad zu 30—35% zwischen 48 u. 100, zu 40—50% unter 100 u. zu 25% unter 200 Maschen liegt, u. ist geeignet zur Herst. der Fraktionen mit den DD. 1,3—1,7. (A. P. 2 440 005 vom 19/3. 1945, ausg. 20/4. 1948. Can. Prior. 20/7. 1944.) 835.8127

\* Girdler Corp., übert. von: Robert M. Reed, *Entfernen von Schwefelwasserstoff aus flüssigen Kohlenwasserstoffen*. Niedrig sd. KW-stoff-Destillate, die COS u. H<sub>2</sub>S enthalten, behandelt man mit einer wss., nicht mehr als 80 Gew.-% NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> enthaltenden Lsg., wobei H<sub>2</sub>S, aber nicht COS entfernt wird. (Can. P. 449 982, ausg. 20/7. 1948.) 813.8173

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Thomas P. Simpson, John W. Payne und Peter D. Valas, Woodbury, N. J., V. St. A., *Verbesserung und Verlängerung der Wirksamkeit von festen Adsorptionsmitteln für die Raffination von Erdölprodukten*, bes. von Tonen, welche in frischem u. regeneriertem Zustand verwendet werden sollen. Der Ton wird mit verkockbaren Petroleumprodd. in Berührung gebracht, soweit er nicht schon damit beladen ist, wenn er z. B. aus der Raffination von Petroleumprodd. kommt u. regeneriert werden muß. Danach wird der Ton unter den beim Abrennen üblichen Bedingungen der Temp. u. der Zeit unter geregelter Luftzufuhr derart abgebrannt, daß sich auf seiner Oberfläche eine dünne Schicht von etwa 2 1/2% akt. Kohle bildet. Verkockungstemp. 900—1500° F (482—816° C), bes. 950—1150° F (510—621° C). — 1 Diagramm. (A. P. 2 449 016 vom 11/12. 1943, ausg. 7/9. 1948.) 808.8199

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Robert T. Collier, Palos Verdes Estates, und John G. Carriere, Long Beach, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Schwefeldioxyd aus den Rückständen der Erdölraffination mit Schwefelsäure*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die zur Raffinierung von Erdöl oder zur Alkylierung von KW-stoffen verwendet worden u. noch mit diesen gemischt ist, wird in einer für das Verf. konstruierten Spezialapp. mittels eines Gases auf eine Temp. erhitzt, bei der sie sich zers., die vorhandenen KW-stoffe jedoch noch nicht gespalten werden u. möglichst wenig davon destillieren. Es werden dabei Temp. von 450—550° F (232—288° C) angewandt u. ein Druck von 100 lbs./sq. in. Anschließend wird das Gemisch durch Einw. von n. Temp. u. n. Druck in gasförm. SO<sub>2</sub> u. fl. KW-stoffe getrennt. (A. P. 2 435 710 vom 28/4. 1945, ausg. 10/2. 1948.) 805.8199

Lummus Co., übert. von: Carl S. Reed, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung eines Brennstoffgemisches*, bestehend aus einem Heizöl im Gemisch mit koll. suspendiertem pulverförmigem Kohlematerial, aus schweren KW-stoff-Rückständen unter Entfernung u. Gewinnung der flüchtigen Bestandteile der Rückstände. Die fein verteilten Koksteilchen aus Petroleum erhalten, werden mit Schweröl gemischt u. in eine Crackzone geleitet, wo sie auf so hohe Cracktemp. gebracht werden, daß sich etwas Petroleumkoks auf die Kohlenteilchen ablagert, ohne daß sich ein vollständig trockener Koks bildet. Die dabei entstehenden flüchtigen Stoffe werden entfernt. Das Bodenprod. wird in eine fl. Fraktion u. in eine Kokspaste zerlegt, u. danach wird ein Teil der Kokspaste mit so viel der fl. Fraktion vereinigt, daß ein koll. Brennstoff von gewünschter Viscosität entsteht. Der andere Teil der Kokspaste wird mit einem Teil des Ausgangsmaterials in das Verf. hineingenommen. — Zeichnung. (A. P. 2 453 641 vom 5/2. 1944, ausg. 9/11. 1948.) 808.8217

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: David E. Adelson, Berkeley, Calif., V. St. A., *Reinigung von Stearinsäure*. Zur Gewinnung von prakt. reiner Stearinsäure (I) aus Handelsgemischen von I u. anderen Fettsäuren, wie Olein- u. Palmitinsäure, stellt man sich bei Temp. über 40° ca. 20%ig. Lsgg. der unreinen I in prakt. wasserfreien unsubstituierten Dialkyl- oder Cycloalkylketonen, wie Methyläthylketon (a), Methylisobutylketon, Mesityloxyd oder Isophoron, die weniger als 1% W. enthalten, her, kühlt zur selektiven Krystallisation der reinen I auf ca. 20°, trennt den größten Teil der Mutterlauge von den I-Krystallen durch Zentrifugieren ab, schm. die I-Krystalle u. schiebt ein inertes Gas durch die Schmelze, um das restliche Lösungsm. zu verjagen. — Eine durch Erhitzen u. Rühren aus einer Handels-I mit 86% I, 4 Oleinsäure u. 10 Palmitinsäure in a erhaltene ca. 20%ig. Lsg. der rohen I kühlt man unter Rühren auf 20° u. beläßt bei dieser Temp., solange die Krystallisation von I anhält. Nach dem Zentrifugieren der I-Krystalle schm. man sie u. vertreibt mit CO<sub>2</sub> die letzten Reste von a. Man gewinnt die I in 70%ig. Ausbeute u. 96%ig. Reinheit. Kryst. man die erhaltene I noch einmal in der oben beschriebenen Weise, so erhält man I in 82%ig. Ausbeute mit einem E. 69,2° u. einer Reinheit von 99%. Die Gesamtausbeute an reinem I aus beiden Umkrystallisationen beträgt ca. 60%. — Die erhaltene reine I kann z. B. als Zwischenprod. zur Herst. von *Schmierölzusatzmitteln* Verwendung finden. — 3 weitere Beispiele. (A. P. 2 443 063 vom 9/2. 1944, ausg. 8/6. 1948.) 813.8221

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Dilworth T. Rogers, Summit, und John G. McNab, Cranford, N. J., V. St. A., *Antioxydationsmittel und Korrosionsschutzmittel für Petroleumschmieröl*, bestehend aus *geschwefelten Estern der Oxalsäure* von der allg. Formel COTR, worin T ein nichtmetall. Element der 6. Gruppe des

### COTR

Period. Syst. ist. R bedeutet einen geschwefelten Rest eines ungesätt. aliph. KW-stoffes oder eines solchen mit einer Äthergruppe, welche Alkylreste mit wenigstens 6 C-Atomen enthalten. — Zur Herst. der geschwefelten Ester sind z. B. folgende ungesätt. Alkohole geeignet: Hexenol, Octenol, Nonenol, Undecenol, Oleylalkohol, Diolefinalkohole. — 500 g *Oleylalkohol* u. 58,5 g Schwefel werden 2 Stdn. bei 335° F (168° C) erhitzt nach Zugabe von 2,8 g Pentamethyldiamindithiocarbamat als Vulkanisationsbeschleuniger u. 2,8 g ZnO zur Beschleunigung der Schwefelung. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird durch ein „Hyflo“-Filter filtriert. Man erhält eine braune viscos. Flüssigkeit. 350 g dieses geschwefelten Prod. werden in 250 ccm Bzl. u. 250 ccm Xylol gelöst, u. nach Zusatz von 63 g Oxalsäure wird mehrere Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei 36 ccm Reaktionswasser übergehen. Danach wird filtriert u. im Vakuum das Lösungsm. abdestilliert. Man erhält eine dunkle viscos. Fl., welche in Mineralöl lösl. ist. Der erhaltene *Oxalsäureester des geschwefelten Oleylalkohols* enthält 9,0% Schwefel; SZ. 71,7; VZ. 178,2. — In einem weiteren Beispiel wird zunächst der *Oxalsäureoleylester* hergestellt u. dieser danach durch Erhitzen mit Schwefel 2 Stdn. bei 335° F geschwefelt. Dieses Prod. ist eine dunkle viscos. Fl. mit 9,86% Schwefelgehalt. — Von den geschwefelten Oxalsäureestern werden dem Schmieröl 1% zugesetzt, wodurch die korrosionshindernden Eig. ganz wesentlich erhöht werden. (A. P. 2 447 619 vom 21/8. 1946, ausg. 24/8. 1948.) 808.8221

Texas Co., New York, übert. von: John A. Patterson und Herman D. Kluge, Beacon, N. Y., V. St. A., *Rostbildung und Oxydation verhinderndes Schmiermittel*, bestehend im wesentlichen aus Mineralschmieröl, welchem etwa 0,01—5,0 Gew.-% eines *alkyl-substituierten Diaminodiphenylmethans*, ferner etwa 0,005—3,0 Gew.-% einer mit Öl mischbaren Dicarbonsäure mit wenigstens 10 C-Atomen im Mol. u. etwa 0,0001 bis 2,5 Gew.-% eines mit Öl mischbaren Phosphorsäurealkylesters mit wenigstens

10 C-Atomen im Alkylrest zugesetzt werden. Zu den Dicarbonsäuren gehören z. B. alkylierte Phthalsäure, alkylierte Hexahydrophthalsäure, alkylierte Malonsäure, alkylierte Maleinsäure u. alkylierte Citraconsäure. Von den als Zusatzstoffe geeigneten Phosphorsäureestern kommen z. B. in Betracht die Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- u. Cycloalkylester in Form der Mono- oder Diester. Genannt sind z. B. der Dilaurylester der Pyrophosphorsäure, der Orthophosphorsäure-n-butylolylester, der Orthophosphorsäuremonolaurylester u. der Orthophosphorsäurekresyloctylester. — Als weitere oxydationshindernde Zusatzmittel sind genannt Tetraäthylthioldiaminodiphenylmethan, Diisoamylthioldiaminodiphenylmethan, Phenyl- $\alpha$ -naphthylaminthiocyanat,  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthylamin,  $\alpha, \beta$ -Dinaphthylamin,  $\beta, \beta$ -Dinaphthylamin, o-Oxybenzylalkohol, Resorcinmonomethyläther,  $\beta$ -Naphtholdisulfid, Dibenzyltetrasulfid, 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid, Dithioxalsäurediäthylester, Benzyläthylthiocardamat, Zinkmethylcyclohexylthiophosphat, Dimethylanilin-Schwefel-Reaktionsprod., Phenylmercaptochinon, geschwefeltes  $\beta$ -Naphthol, geschwefeltes Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin, Tetramethyldiaminodiphenyldisulfid, Diphenylmercaptyläther. — Einem Mineralschmieröl werden z. B. zugesetzt 0,2(%) Tetramethyldiaminodiphenylmethan, 0,014 Alkylmaleinsäure u. 0,0025 saurer Phosphorsäurelaurylester. (A. P. 2 452 319 vom 8/12. 1943, ausg. 26/10. 1948.) 808.8223

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Robert G. Larsen, Albany, und Kenneth E. Marple, Oakland, Calif., V. St. A., *Erhöhung der Viscosität von Schmierölen durch Zusatz eines polymeren Alkylesters einer höhermol. gesätt. aliph. Monocarbon-säure*. Geeignete polymerisierte Ester sind z. B. die *Allyl-* oder *Methallylester* der Caprylsäure, Pelargonsäure oder Laurinsäure. Die Polymerisation der Ester geschieht in Ggw. von wasserfreiem Ni-Acetat oder Benzoylsuperoxyd oder durch Erhitzen in Ggw. von Luft. Z. B. wird *Allylaurat* 65 Stdn. bei 200° in Ggw. von Luft polymerisiert. Das Polymerisationsprod. hat das Mol.-Gew. 1300. — Weitere Alkylester leiten sich her von Äthallylalkohol, Chlorallylalkohol, Buten-1-ol-3, Penten-1-ol-3, Hexen-1-ol-3, 3-Methylbuten-1-ol-3 oder -penten-1-ol-3 oder der entsprechenden 2-M-verb., 2,3-Dimethylbuten-1-ol-3, Hepten-1-ol-3, Octen-1-ol-3, Pentadien-1,4-ol-3, 3-Phenylpropen-1-ol-3, Crotylalkohol, Hexadecen-2,4-ol-1, Cyclopenten-2-ol-1. (A. P. 2 441 023 vom 26/1. 1945, ausg. 4/5. 1948.) 808.8223

Standard Oil Development Co., Del, übert. von: Alan Beerbower, Westfield, und John C. Zimmer, Union, N. J., V. St. A., *Herstellung eines Schmierfettes aus einem viscosen Mineralschmieröl durch Zusatz von 3—10% einer Al-Seife einer gesätt. Fettsäure mit 10—22 C-Atomen im Mol. u. von einer geringen Menge, z. B. 0,075—3% Resorcin*. Das Gemisch wird so hoch erhitzt, daß sich die Seife in dem Öl auflöst. — 93,23 (Gewichtsteile) eines Schmieröles, welches eine Viscosität von 70 S. U./210° F (99° C) besitzt, 6,5 *Al-Stearat* u. 0,27 Resorcin werden zusammen auf 310° F (154° C) erhitzt u. danach gut durchgerührt. Nach längerem Stehen erhält man ein klares, homogenes plast. Gel. — In 2 Blatt Zeichnungen ist die Vorr. beschrieben. (A. P. 2 449 580 vom 29/12. 1945, ausg. 21/9. 1948.) 808.8223

Standard Oil Development Co., übert. von: George M. McNulty und John C. Zimmer, V. St. A., *Hochdruck- und hochtemperaturbeständiges Schmierfett*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, einer Seife aus einer höhermol. Fettsäure u. einem mehrwertigen Metall, bes. Erdalkalimetall, einem mehrwertigen Metallhalogenid u. gegebenenfalls 1—10% einer oberhalb 205° sd. organ. alkohol. Oxyverbindung. Zu der letzten Gruppe gehören z. B. Hydroabietinalkohol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, verzweigte Undecyl-, Heptadecyl- u. Tetradecylalkohole, Äthylenglykolmonobutyläther, Äthylenglykol-di-2-äthylhexyläther. — 20 (Gew.-Teile) hydrierte Trane, 2,9 Ca(OH)<sub>2</sub>, 0,3 CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O u. eine geringe Menge W. werden gemischt u. danach langsam auf 232° erhitzt. Dabei bildet sich eine *Calciumseife*. Nach dem Abdestillieren des W. werden 74,8 Gew.-Teile Schmieröl allmählich zugesetzt, wobei die Temp. nicht unterhalb 205—232° sinkt. Wenn alles Öl eingetragen ist, werden noch 2 Teile Äthylenglykolmonobutyläther zugesetzt. Man erhält ein Schmierfett mit F. 190°. (F. P. 918 721 vom 11/12. 1945, ausg. 17/2. 1947. A. Prior. 30/12. 1944.) 808.8223

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Jere C. Showalter, Goose Creek, Tex., V. St. A., *Herstellung von wässrigen nichtschäumenden Schneidölemulsionen*, welche 2—5% des *Na-Salzes* von dem *Sulfonierungsprod.* von *naphthensäurehaltigen Petroleumölen* mit 200 Saybolt-Sek. bei 100° F (38° C) u. außerdem ein Metallsalz der Stearinsäure zur Verhinderung des Schäumens, z. B. *Al-, Zn- oder Pb-Stearat*, enthalten. Gegebenenfalls sind noch etwa 2% eines Emulgierungsmittels in Form eines Gemisches eines *mehrwertigen Alkohols* mit *Tallöl* enthalten. — Nach dem Beispiel

wird eine wss. Emulsion hergestellt, welche 0,1—5% eines Gemisches enthält, das zu 97,05 (Vol.-%) aus dem neutralisierten sulfonierten Öl, 1 Tallöl, 1 Diäthylenglykol, 0,7 Cyclohexylamin u. 0,25 Al-Stearat besteht. (A. P. 2 438 461 vom 3/8. 1944, ausg. 23/3. 1948.) 808.8223

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Arnold J. Moray, Clark Township, Union County, und John C. Zimmer, Union, N. J., V. St. A., *Herstellung eines halbfesten bis festen Schmierfettes* aus Schmieröl durch Zusatz von 5—20 Gew.-% Acetylenruß u. gegebenenfalls von 2% einer 6%ig. Lsg. einer linearen, hochmol., öllösl. polymeren Substanz, z. B. eines polymeren Methacrylats oder Polybutens. — Zeichnungsdiagramm. (A. P. 2 453 153 vom 6/12. 1947, ausg. 9/11. 1948.) 808.8223

## XXIV<sub>1</sub> Photographie.

—, *Probleme der Kinofilmkonservierung*. Das Wichtigste bei der Filmlagerung ist die Kühllhaltung, da zu hohe Temp. (schon Zimmertemp.) nach längerer Zeit bei unbelichteten Filmen Schleier u. bei belichteten Verlust der Feuchtigkeit u. der zugesetzten Weichmacher verursachen. Dadurch schrumpft der Film u. leidet bei der Vorführung. Zur Verhütung dieses Schadens legt man am besten in die Filmbüchsen ein Stück sehr mäßig angefeuchtetes Filtrierpapier ein. (Foto-Kino-Techn. 2. 23—24. Jan. 1948.) 121.8608

—, *Monochromogene Positiventwicklung*. An Stelle der Tonung schwarzweißer Ag-Bilder mit Metallsalzen können Diapositive u. Papierpositive nach den für die Naturfarbenphotographie angewandten chromogenen Entwicklungsverf. in einem einzigen Farbton entwickelt werden, wobei ein viel größere Mannigfaltigkeit an Tönen erzeugbar ist als mit Metallsalzen. Es eignen sich dazu alle lichtempfindlichen Schichten, die in der Hauptsache AgBr enthalten, nicht solche aus reinem AgCl. Als Entwickler wird *Diäthyl-* oder *Dimethyl-p-phenylendiamin* verwendet, dem eine Methanolsg. des Farbkupplers zugesetzt wird. Man löst z. B. in 100 ccm Methanol: für Gelb 1 g *o-Chloracetacetanilid*, für Rot 8 g *p-Nitrophenylacetanitril*, für Blau 0,7 g  $\alpha$ -Naphthol, für Grün 0,9 g *Dichlor-o-kresol*, u. setzt 10 ccm dieser Lsgg. einem Entwickler zu, der im Liter 1 g *Diäthyl-p-phenylendiamin*, 20 g  $K_2CO_3$  u. 5 g wasserfreies  $Na_2SO_3$  enthält. Zur Erzielung von Mischtönen können auch Farbkupplerlsgg. gemischt werden; zur Erzeugung von gebrochenen Tönen läßt man das Ag-Bild neben dem Farbstoffbild bestehen; zur Gewinnung reiner Töne wird das Ag-Bild mit den bekanntesten Mitteln herausgelöst. Da die Farbstoffe sehr säureempfindlich sind, darf weder ein saures Unterbrecher- noch ein solches Fixierbad angewandt werden. Schwarzweiß entwickelte Bilder können noch nachträglich farbig entwickelt werden, wenn man sie mit KBr + K-Ferricyanid rehalogeniert; diese Arbeitsweise eignet sich bes. für Aufnahmen auf reinen AgCl-Schichten, die sich nicht direkt farbig entwickeln lassen. Nach diesem Verf. lassen sich z. B. einfarbige Kreidezeichnungen in der natürlichen Farbe wiedergeben u. Gradationsregelungen durchführen. (Foto-Kino-Techn. 2. 145 bis 146. Juni 1948.) 121.8610

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Wesley T. Hanson jr., Knoxville, Tenn., V. St. A., *Maskenherstellung für Farbfilme*. Zur Herst. eines Mehrschichtmaterials mit Schichten von verschied. Farbenempfindlichkeit u. verschied. Farbkupplern werden solche Farbkuppler verwendet, die im ursprünglichen Zustande Licht derselben Farbkomponente absorbieren, die in dem durch sie erzeugten Farbstoff unerwünscht ist. Auf diese Weise wird eine automat. Farbkorrektur durch vollständige Maskierung erzielt. Je nach der fehlerhaften Farbkomponente des blauen Farbstoffs verwendet man zu seiner Herst. z. B. einen rot, orange oder gelbgefärbten Kuppler. (A. P. 2 449 966 vom 3/5. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 805.8617

Josef Maria Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie und Reproduktionstechnik. Unter Mitw. von O. V. Krumpel. 20.—22. Aufl. Halle a. d. S.: Knapp. 1948. (XVI+479 S.) 8°. DM 9,60.

Keith Henney, Color Photography for the Amateur. London: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1948. (355 S.) 30 s.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. A. S i m o n, Dresden A 24, für den Verlag: H. K a e s s e r, Berlin. Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanien-Allee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postcheckkonto: Berlin 350 21. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/17-18 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. S c h r e i b e r, Berlin. Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 279/4022. — Nr. 359. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.