

# Chemisches Zentralblatt

1949. I. Halbjahr

Nr. 21/22

1. Juni

## Geschichte der Chemie.

S. Sabetay, *Leopold Ruzicka*. Überblick über die Arbeiten des Nobelpreisträgers (1939) u. Inhabers des Lehrstuhls für organ. Chemie an der Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich auf dem Gebiet der organ. Synth. u. a. der Riechstoffe. — 1 Lichtbild. (Ind. Parfumerie 3. 46—47. Febr. 1948.) 407.1

—, *Der Akademiker M. A. Pawlow 85 Jahre*. Gedenkworte aus Anlaß des 85. Geburtstages des am 22/1. 1863 geborenen sowjet. Metallurgen M. A. PAWLOW u. kurzer Bericht über seine Arbeiten. (Сталь [Stahl] 8. 104—06. Febr. 1948.) 146.1

—, *Zum 85. Geburtstag von Professor L. P. Sherebow*. Gedenkworte aus Anlaß des 85. Geburtstages des am 23/5. 1863 geborenen Cellulose- u. Papierchemikers SHEREBOW. Neben einer ausgedehnten technolog. Tätigkeit (Sulfitcelluloseprozeß) hat sich SHEREBOW mit zahlreichen wissenschaftlichen Problemen, bes. dem Bau der Cellulose, beschäftigt. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 2. 6—8. März/April 1948.) 146.1

—, *Nikolai Alexandrowitsch Tananajew*. Gedenkworte aus Anlaß des 70. Geburtstages des 1878 geborenen bekannten sowjet. Analytikers TANANAJEW, der bes. den Methoden der Tüpfelanalyse Interesse entgegengebracht hat. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 635—36. Mai 1948.) 146.1

Thomas L. McMeekin, *Fred Conrad Koch. 1876—1948*. Nachruf auf den am 16/5. 1876 geborenen u. am 26/1. 1948 gestorbenen Professor der Biochemie an der Universität Chicago u. Director of Biochemical Research der ARMOUR AND Co. (Arch. Biochemistry 17. 207—09. Mai 1948.) 256.1

A. Sommerfeld, *Gedächtnisfeier der Physikalischen Gesellschaft in Württemberg-Baden zu Heidenheim am 15. November 1947*. Würdigung des wissenschaftlichen Lebenswerkes von MAX PLANCK. (Ann. Physik [6] 3. 3—6. 1948. München, Dunantstr. 6.) 110.1

S. Flügge, *Max Planck †*. Nachruf auf den am 4. Oktober 1947 verstorbenen Altmeister der theoret. Physik u. kurzer Abriss seines Lebens u. Wirkens. (Strahlentherapie 77. 161—70. 1948. Marburg a. d. Lahn, Univ., Inst. für Struktur der Materie.) 120.1

—, *Nachruf der Royal Society auf Max Planck*. (Ann. Physik [6] 3. 2. 1948.) 110.1

G. I. Fuchs, *Dem Andenken A. I. Rabinerssons*. Nachruf auf den 1942 in Leningrad umgekommenen Professor der Kolloidchemie RABINERSSON. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 69—71. Jan./Febr. 1948.) 261.1

N. M. Emanuel, *Fortschritte der chemischen Kinetik und der Theorie der Verbrennung*. Fortschrittsbericht über russ. Arbeiten, aufbauend auf die 1928 erschienene Arbeit von SEMENOW, „Zur Theorie der Verbrennungsvorgänge“. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 4. 67—72. April 1948.) 295.2

M. W. Wolkenstein, *Die Kombinationsstreuung des Lichtes*. Ausführliche Schilderung der vor 20 Jahren von MANDELSTAM u. LANDSBERG aufgefundenen „Kombinationsstreuung des Lichtes“, einer Beobachtung, die unabhängig von diesen Forschern 2 Monate früher von RAMAN publiziert worden war (RAMAN-Spektrum). Durch eingehende, systemat., theoret. u. analyt. Unterss. sowjet. Forscher hat sich diese Entdeckung zu einer wichtigen Untersuchungsmeth. des Baues von Moll., Fll. u. Krystallen entwickelt. (Природа [Natur] 37. Nr. 11. 21—36. Nov. 1948.) 146.2

G. Olpp, *100 Jahre Chloroformnarkose*. Kurze histor. Notiz. (Med. Mschr. 2. 55. Febr. 1948. Rummelsberg über Feucht.) 120.2

H. Jung, *Zur Geschichte der Heilerden*. Histor. Überblick über den alten Brauch des Erdeessens bei Naturvölkern, die medizin. Anwendung der sogenannten Siegelerden von der Antike bis zum 18. Jahrhundert u. die nach KNEIPPS Eintreten für den



Lehm bes. von JULIUS STUMPF († 1932) u. ADOLF JUST († 1936) systemat. erprobte Heilerdentherapie. (Pharmazie 3. 278—84. Juni 1948. Lauscha, Thür., Kirchstr. 54.) 344.2

A. Je. Arbusow, Kurzer Abriß der Entwicklung der organischen Chemie in Rußland. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (224 S.) 10 Rbl. (in russ. Sprache).

Simon Flexner und James Thomas Flexner, William Henry Welch und das heroische Zeitalter der amerikanischen Medizin. Ins Deutsche übertragen von Lothar Tobias. Stuttgart: Georg Thieme. 1948. (400 S.) Gr. 8°.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, Die Quecksilberlinie  $^{198}\text{Hg}$  als Längennormale. Da das Urmeter u. die rote Cd-Linie gewisse Mängel zur Best. der Längeneinheit aufweisen, setzen sich Bestrebungen durch, als neue Längennormale die grüne Strahlung des  $^{198}\text{Hg}$ , das aus Au durch Neutronenbeschuß gewonnen werden kann, zu nehmen. Mit der Strahlung dieses Hg-Isotops lassen sich die Messungen leichter u. genauer durchführen als mit der Cd-Strahlung. Die Cd-Linie zeigt im Gegensatz zur grünen Linie des  $^{198}\text{Hg}$  Feinstruktur u. Verbreiterung durch die verhältnismäßig hohe Temp., die zu ihrer Erregung notwendig ist. Die Hg-Linie 5461 Å wird durch Atome bewirkt, welche fast doppelt so schwer sind wie die Cd-Atome, die Anregungstemp. ist nur halb so hoch. Die Hg-Linie hat ferner nur die halbe Linienbreite, die übrigen Bedingungen liegen bei beiden Linien gleich. Die Wellenlänge des natürlichen Hg kann als Längennormale nicht gebraucht werden, da es folgende Isotope enthält: 196, 198, 199, 200, 201, 202, 204. Jedes der Isotope sendet eine charakterist. Strahlung aus, so daß die grüne Linie des natürlichen Hg 16 Komponenten aufweist. Da sich bisher die Isolierung des  $^{198}\text{Hg}$  aus natürlichem Hg als unausführbar gezeigt hat, wird jetzt  $^{198}\text{Hg}$  in USA. in größerer Menge durch Neutronenbombardement von Au nach einem Verf. gewonnen, das zuerst 1940 von WIENS u. ALVAREZ ausgearbeitet wurde. (Chem. Engng. News 26. 268. 26/1. 1948.) 287.10

P. W. Selwood, Valenzinduktivität. Bei der therm. Zers. von Manganonitrat erhält man bekanntlich  $\text{MnO}_2$ . Imprägniert man dagegen das Manganonitrat mit hochdispersum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , so hängt die Oxydationsstufe des Mn von der Konz. des Mn ab. Bei einer Mn-Konz. von < als 5% gegenüber dem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhält man bei der therm. Zers. das Mn nur in der dreiwertigen Stufe. Bei höheren Mn-Konz. nimmt allmählich die Vierwertigkeit der erhaltenen Prodd. zu. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß das Manganoxyd dazu neigt, die Kristallstruktur des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  anzunehmen. Es ist bekannt, daß  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  isomorph mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist. — Ähnliche Beobachtungen wurden mit Ni gemacht.  $\text{MgO}$  ist bekanntlich isomorph mit  $\text{NiO}$ . Imprägniert man ein Ni-Salz mit feindispersum  $\text{MgO}$  u. glüht, so bildet sich nur  $\text{Ni(II)-Oxyd}$ . Imprägniert man dagegen mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , so erhält man  $\text{Ni(III)-Oxyd}$ . Bei Cu- u. Mg-Salzen konnten nach Imprägnierung mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  derartige Beobachtungen nicht gemacht werden. Dieser beobachtete Effekt wird mit „Valenzinduktivität“ bezeichnet. Es handelt sich bei dem Effekt um eine induzierte Valenzänderung, die stattfindet, wenn ein Ion der Übergangsguppe auf die Oberfläche eines hochdispersen Körpers aufgebracht wird, der mit ihm isomorph sein kann u. bei dem die Ionen isometr. werden können. Der Effekt ist etwas verwandt mit dem Phänomen der orientierten Aufwachsung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 883. Febr. 1948. Evanston, Ill., Univ., Dep. of Chem.) 110.15

Virginia Winsor und George H. Cady, Das System Cäsiumfluorid - Fluorwasserstoff. Mittels therm. Analyse wird das Syst. Cäsiumfluorid-Fluorwasserstoff (wasserfrei) zwischen 40 u. 100 Mol-% HF untersucht. Es werden folgende Verb. u/da zwischenliegende Eutektika (I) gefunden: I  $\text{CsF} + \text{CsF}\cdot\text{HF}$ , F. 151,5°;  $\text{CsF}\cdot\text{HF}$ , F. 176,0°; I  $\text{CsF}\cdot\text{HF} + \text{CsF}\cdot 2\text{HF}$ , F. 38,3°;  $\text{CsF}\cdot 2\text{HF}$ , F. 50,2°; I  $\text{CsF}\cdot 2\text{HF} + \text{CsF}\cdot 3\text{HF}$ , F. 16,9°;  $\text{CsF}\cdot 3\text{HF}$ , F. 32,6°; I  $\text{CsF}\cdot 3\text{HF} + \text{CsF}\cdot 6\text{HF}$ , F. —49,5°;  $\text{CsF}\cdot 6\text{HF}$ , F. —42,3°. —  $\text{CsF}\cdot\text{HF}$  liegt zwischen 30° u. 59° in 2 oder 3 Formen vor; die Umwandlungspunkte konnten nicht sicher bestimmt werden. Die Existenz anderer saurer Fluoride ist unwahrscheinlich. Ein Vgl. der verschied. sauren Alkalifluoride ergibt, daß mit steigender Atomzahl der F. abnimmt, die entsprechende Verb. stabiler wird u. die Zahl maximal gebundener HF-Moll. zunimmt. — Darst. von reinem  $\text{CsF}$  aus *Pollucit*. Digerieren mit gleichem Gewicht  $6\text{nHCl}$  bei 95° 3 Tage, Lsg. zur Trockne eindampfen, Aufnehmen mit 4facher Menge  $4\text{nHCl}$ , Zufügen von 1J auf 1  $\text{CsCl}$ , Durchleiten von  $\text{Cl}_2$  in Hitze. Das nach Erkalten abfiltrierte  $\text{Cs}_2\text{JCl}_2$  dreimal bei Ggw. von  $\text{JCl}$  umkristallisieren. Therm. Zers. zu  $\text{CsCl}$ . Überführen in Nitrat, dies mit Oxalsäure schm. zum Carbonat. Dies wird in der im Original abgebildeten App. mit HF behandelt dessen Überschuß im Vakuum abdest. u. dies bis zur Gewichtskonstanz



wiederholt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1500—02. April 1948. Washington, Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engng.) 166.22

Frank H. Conrad und Donat B. Brice, *Einige Gleichgewichtsbeziehungen in dem System Magnesiumoxyd-Schwefeldioxyd-Wasser (saures Gebiet) bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre.* Bei 15 u. 25° werden die Beziehungen zwischen dem Druck u. der Zus. der festen u. fl. Phase im Syst.  $MgO-SO_2-H_2O$  im sauren Gebiet bei Drucken bis zu einer Atmosphäre untersucht. Die Menge des gesamten, gebundenen u. freien  $SO_2$  in der fl. Phase, die sich im Gleichgewicht mit festem  $MgSO_3 \cdot 6H_2O$  befindet, wird bei Gesamtdrucken vom Dampfdruck des  $H_2O$  bis zu Atmosphärendruck bei 15 u. 25° bestimmt. Weiterhin wird bei einem Gesamtdruck von 728 mm die Temp.-Abhängigkeit des Syst. zwischen 15 u. 35° ermittelt. — Die Analyse des Bodenkörpers ist in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel  $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 2179—82. Juni 1948. Univ. of Missouri, School of Mines and Metallurges.) 211.23

William S. Horton, *Temperaturverzug und chemische Kinetik.* Rechner. Behandlung der Geschwindigkeit chem. Rkk. in fl. Phase für den Fall, daß zu Beginn der Kinet. Messung das Temp.-Gleichgewicht noch nicht eingestellt ist. Es wird dazu angenommen, daß die Reaktionspartner bei Zimmertemp. gemischt u. in ein kugeliges Glasgefäß gefüllt werden u. die Reaktionszeit vom Augenblick des Einsetzens in einen Thermostaten an gerechnet wird. Es werden die beiden Grenzfälle betrachtet, daß der Engpaß für den Wärmeübergang a) in der Glaswand (bei Rührung) oder b) im Innern der Reaktionsfl. (ohne Rührung) liegt. Als numer. Beispiel wird eine Rk. 1. Ordnung in wss. Lsg. in einem Glasgefäß von 4 cm Durchmesser bei einer 10° über Raumtemp. liegenden Reaktionstemp. behandelt; die unter Vernachlässigung des Temp.-Verzuges sich ergebenden Fehler werden für rasche u. langsame Rkk. u. für eine Best. der Geschwindigkeitskonstante aus der Neigung der Umsatzkurve einerseits u. aus der Halbwertszeit andererseits angegeben. Die Fehler sind geringer bei Best. der Konstanten aus der Neigung, können aber auch hier im Falle b noch erheblich sein. Die Rechnungen sind weniger zur Korrektur von Meßergebnissen gedacht, da die prakt. Fälle zwischen a u. b liegen werden, als vielmehr dazu, die Aufmerksamkeit auf eine Verringerung dieser Fehlerquellen zu lenken. (J. physic. colloid Chem. 52. 1129—36. Okt. 1948. Storrs, Conn., Univ. of Connecticut, Dep. of Chem.) 254.28

R. M. Barrer, *Eine Notiz über Geschwindigkeitskonstanten „unimolekularer“ Reaktionen.* Die POLANYI-HINSHIELWOODSche Theorie der „unimol.“ Rkk., in der der Übergang in den aktivierten Zustand als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird, wird neu formuliert unter getrennter Betrachtung der Beiträge zur Rk., die von Moll. mit gerade der erforderlichen krit. Quantenzahl  $j$ , von Moll. mit gerade  $j + 1$  Quanten usw. geliefert werden. Die in der früheren Form der Theorie unbefriedigende vereinfachende Annahme, daß die Geschwindigkeit  $k_a$ , mit der die energiereichen Moll. aktiviert werden, von der gesamten Aktivierungsenergie unabhängig sei, wird damit fallen gelassen. Vorausgesetzt wird, daß das Energieverteilungsgleichgewicht zwischen den Moll. trotz des Umsatzes erhalten bleibt. Eine Berechnung der Geschwindigkeit, mit der Energiequanten sich zwischen den Radikalen eines Zweiradikalen-Mol. durch in  $n$  er mol. Schwingungsstöße verteilen, zeigt, daß bei kleineren Quantenzahlen (z. B.  $n = 6$ ) diese Verteilung im Zeitraum weniger Schwingungen erfolgt (z. B. 5—10, bei größeren Quantenzahlen kann es möglicherweise länger dauern), u. daß das Gleichgewicht in dem Zeitraum zwischen aufeinanderfolgenden zwischen mol. Stößen bereits eingestellt sein kann. Für ein einfaches Mol.-Modell (symm. Zweiradikalen-Mol.  $R-R$  mit innerer Umlagerung oder Zerfall) werden die  $k_a$ -Werte für Energiequanten von 2 kcal zahlenmäßig berechnet. Dabei zeigt sich, daß der Beitrag der verschied. energiereichen Mol.-Gruppen stark von der Energie der Gruppen abhängt u. daß der größere Teil der Reaktionsgeschwindigkeit den verhältnismäßig wenig zahlreichen Moll. zuzuschreiben ist, deren Energie beträchtlich (z. B. 25 Quanten = 50 kcal) über der minimalen Aktivierungsenergie liegt. In formaler Beziehung werden durch die vorliegende Verfeinerung der Theorie die Unterschiede gegenüber der KASSELLSchen Theorie (geschwindigkeitsbestimmender Schritt = Übergang aus dem aktivierten Zustand in den Endzustand) verringert. (Trans. Faraday Soc. 44. 399—412. Juni 1948. London, Univ., Bedford Coll., Chem. Labor.) 254.28

Jen-Yuan Chien, *Kinetische Analyse irreversibler Folgereaktionen.* Für einfachere 2stufige irreversible Folgerkk. werden mathemat. Lösungen in geschlossener Form in Termen einer dimensionslosen, aus der Konz. abgeleiteten Variablen u. ebenfalls dimensionsloser Geschwindigkeitsparameter angegeben, u. zwar für die 4 möglichen Fälle, daß jede der Teilrkk. entweder uni- oder bimol. ist. Die Auswertung experi-



menteller Geschwindigkeitskonstanten wird diskutiert. Hierbei u. zur Interpretation des Reaktionsmechanismus wird durch gesonderte Best. der Zerfallsgeschwindigkeit der Ausgangssubstanz eine wesentliche Vereinfachung erreicht. Die Konzentrationsänderungen der Anfangs-, Zwischen- u. Endprod. werden für Spezialfälle graph. dargestellt u. erörtert. Aus der Kurvenform sind bereits gewisse Schlüsse auf die Ordnung der Teilrkk. möglich. Die prakt. Anwendbarkeit der Meth. ist nur durch die mögliche Reversibilität der Reaktionsschritte begrenzt. Bei dem Reaktionstyp bi-unimol. kann die Bildungskurve des Endprod. im Bereich von 15—90% auch recht gut angenähert werden durch eine empir. unimol. Gleichung mit einer scheinbaren Induktionsperiode u. einer scheinbaren Geschwindigkeitskonstante, die etwa halb so groß ist wie die wahre. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2256—61. Juni 1948. Iowa City, State Univ. of Iowa, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) 254.28

Haldun N. Terem, *Über die Kinetik der Oxydation von Magnesium*. Mg-Proben wurden zwischen 400 u. 530° untersucht. Ein Arbeiten darüber u. darunter war nicht möglich wegen Entzündung bzw. zu langsamer Oxydation. Sie folgt dem linearen Anlaufgesetz nach PILLING u. BEDWORTH. Niemals wurde eine plötzliche Aktivierung beobachtet, wenn die Rk. in eine Verbrennung übergeht. In Luft wirkt die Feuchtigkeit auf die Oxydation des Mg katalytisch. Mg-Pulver, erhitzt in O<sub>2</sub> bei 480°, oxydiert sich 2mal langsamer als in Luft. Dieser Effekt wird einer intermediären Nitridbildung zugeschrieben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 905—06. 15/3. 1948.) 222.28

Jaques Bénard und Jean Talbot, *Über die Kinetik der Oxydationsreaktion des Eisens im Anfangszustand*. Es wird hier geprüft, ob das parabol. Anlaufgesetz auch schon in den ersten Augenblicken der Oxydation Gültigkeit besitzt. Es wurde der Verlauf der Oxydationszeitkurve in den ersten Minuten verfolgt. Gemessen wurde mit einem mit hoher Geschwindigkeit rotierenden Zylinder nach CHÉVENARD mit einem Blech von 14 qcm Oberfläche u. 0,3 mm Stärke zwischen 850 u. 1050°. Es wurden 3 Reaktionsperioden beobachtet: a) Einstellung des therm. Gleichgewichtes ca. 20Sek.; b) lineare Periode, deren Dauer ebenfalls ca. 20 Sek. beträgt mit einer Massenzunahme von 4 mg/qcm; c) der eigentliche parabol. Verlauf. — Es existiert also eine Übergangsperiode, während der die Bindungsgeschwindigkeit des O<sub>2</sub> konstant u. unabhängig von der Diffusion des Reaktionspartners ist. Dieser Ablauf der Rk. bleibt solange gültig, als die wahre Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der anfänglich sehr raschen Diffusionsgeschwindigkeit bleibt. Mit wachsender Zunahme der Anlaufschicht verlangsamt sich die Diffusionsgeschwindigkeit u. wird in einem Zeitpunkt gleich der wahren Oxydationsgeschwindigkeit. Anschließend erfolgt parabol. Verlauf. Bei 900° wird am Umwandlungspunkt von  $\alpha \geq \gamma$ -Fe eine Diskontinuität im Verlauf der Oxydationskurve beobachtet. Der berechnete Wert der Aktivierungswärme für die Oxydation von  $\alpha$ -Fe beträgt 36,6 kcal. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 912—14. 15/3. 1948.) 222.28

Lloyd E. Malm and Harper W. Frantz, A laboratory course for Paulings General chemistry. San Francisco: W. H. Freeman & Co. 1948. (193 S.)

Alwin Mittsßsch, Von der Chemie zur Philosophie, ausgew. Schriften u. Vorträge. Ulm-Donau: Ebner. 1948. (764 S.) 8° DM 22,—.

W. J. C. van Paassen en J. H. Ruygrok, Beknopte scheikunde en warenkennis ten dienste van Handelsscholen en scholen met beperkt scheikunde programma. Eerste deel. Groningen-Batavia: J. B. Wolters. 1947. (260 S. m. Fig.) f13.50.

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

Hartland S. Snyder, *Bemerkung zur relativistischen Quantenmechanik*. Die übliche Meth. eine HAMILTON-Funktion für Systeme von Partikeln u. Feldern zu erhalten, benutzt eine LORENTZ-invariante LAGRANGE-Funktion oder ähnliches. Eine andere Meth. besteht in der direkten Unters. der Transformationseigg. einer angenommenen Form für eine HAMILTON-Funktion. Der Vf. nimmt nun eine HAMILTON-Funktion an u. führt eine solche Unters. durch, wobei H u. u. der Gesamtimpuls einen Vierervektor bilden u. die Partikel der FERMI- bzw. BOSE-Statistik gehorchen. (Physic. Rev. [2] 73. 524. 1/3. 1948. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) 388.78

A. Papapetrou, *Die Frage nichtsingulärer Lösungen in der verallgemeinerten Gravitationstheorie*. (Physic. Rev. [2] 73. 1105—08. 1/5. 1948. Dublin, Inst. for Advanced Studies.) 110.78

John R. Pruett, <sup>3</sup>H und die Masse des Neutrinos. Es werden die Berechnungen der Neutrinomasse von KONOPINSKI (C. 1948. I. 780) kritisiert u. es wird gefunden, daß diese beträchtlich größer ist bei Berücksichtigung des COULOMBSchen Feldes u. der relativist. Korrektur. Bei 11 keV ist  $\mu = 0,277$  u. bei 15 keV  $\mu = 0,054$ . Bei einer auf-



tretenden Energie  $> 20$  keV braucht keine Neutrinomasse mehr angenommen zu werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1219. 15/5. 1948. Indiana Univ.) 286.80

Chalmers W. Sherwin, *Das Erhaltungsmoment beim  $\beta$ -Zerfall von  $^{32}\text{P}$  und die Winkelbeziehungen zwischen Neutrinos und Elektronen.* Durch Verdampfung auf  $^{32}\text{P}$ -freie Träger können cinatomige  $\beta$ -akt. Quellen erhalten werden, die in gutem Vakuum einige Stdn. ihre Charakteristik behalten. Die Rückstoßmomente wurden bei  $180^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $90^\circ$  u.  $45^\circ$  beobachtet. Das Moment zwischen Elektron u. Rückstoßkern bleibt nicht erhalten, u. die experimentellen Daten stimmen mit keiner Hypothese überein, nach der das Neutrino u. das Elektron aus dem gleichen Bereich kommen. Für Rückstoßionen mit einer Energie über 25 eV stimmen die beobachteten Rückstoßmomente mit den aus der cos-Beziehung Neutrino-Elektron überein. Unterhalb 25 eV werden im Vgl. zu den Neutrinotheorien zu viele Rückstöße beobachtet. (Physic. Rev. [2] 73. 216—25. 1/2. 1948. Urbana, Ill., Univ.) 286.80

Chalmers W. Sherwin, *Das Erhaltungsmoment beim  $\beta$ -Zerfall von  $^{32}\text{P}$  und die Winkelbeziehungen zwischen Neutrinos und Elektronen.* Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1219. 15/5. 1948. Urbana, Ill., Univ.) 286.80

D. Rivier und E. C. G. Stueckelberg, *Ein konvergenter Ausdruck für das magnetische Moment des Neutrons.* Durch Anwendung der invarianten Störungstheorie wird für das magnet. Moment ein endlicher Ausdruck gewonnen. Die Meth. kann auf alle divergenten Ausdrücke der Feldquantisierung angewendet werden. (Physic. Rev. [2] 74. 218. 15/7. 1948. Genf, Univ.) 286.82

J. M. Cassels, *Die Polarisation von Neutronen durch magnetisiertes Eisen.* Aus neueren Streuquerschnittsmessungen wird die mittlere Streulänge des Fe-Kerns zu  $9,01 \cdot 10^{-13}$  cm berechnet. Dieser Wert ist dem magnet. Streuquerschnitt, der den Polarisationsseffekt der Neutronen bestimmt, proportional, so daß der Unterschied zwischen experimentell u. theoret. bestimmtem Wert des Polarisationsseffekts kleiner wird. (Physic. Rev. [2] 74. 111. 1/7. 1948. Cambridge, England, Cavendish Labor.) 286.82

Julian Eisenstein und Fritz Rohrlich, *Neutronen-Protonen-Streuung bei 100 MeV.* Es werden die Ergebnisse von Berechnungen des Wirkungsquerschnitts auf Grund der phänomenolog. Theorie der Kernkräfte für ein rechteckiges Wechselwirkungspotential kurz mitgeteilt. Die symm. Tensortheorie gibt mit dem Experiment gute Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 73. 641—42. 15/3. 1948. Cambridge, Lyman Labor.) 286.82

William Slesator jr., J. M. Blair, E. E. Lampi und J. H. Williams, *Proton-Proton-Streuung bei 2,4 und 3,0 MeV.* Der differentielle Proton-Proton-Streuquerschnitt wurde bei 2,4 u. 3,0 MeV zwischen  $8^\circ$  u.  $45^\circ$  gemessen. Die beobachteten Streuquerschnitte werden in einer Tabelle angegeben. Der wahrscheinliche Fehler beträgt etwa 2%. (Physic. Rev. [2] 73. 1241—42. 15/5. 1948. Univ. of Minnesota.) 286.82

H. L. Anderson und A. Novick, *Das magnetische Moment von  $^3\text{He}$ .* Es wurde bei einer neuen Resonanz ein Kern-g-Wert gefunden, der  $0,763 \pm 0,007$ mal größer als der des Protons ist u. dem  $^3\text{He}$  zugeschrieben wird. Das  $^3\text{He}$  wurde durch radioakt. Zerfall von  $^3\text{H}$  gewonnen u. zusammen mit dem gleichen Vol.  $\text{O}_2$  bei 20 at in einer Pyrexröhre im Hochfrequenzmagnetfeld untersucht. Bei 28,02 MHz u. 8640 Gauß wurde die neue Resonanz gefunden. Die App. mußte gegenüber früher 100mal empfindlicher sein. (Physic. Rev. [2] 73. 919. 15/4. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) 286.83

Herbert L. Anderson, *Die magnetischen Austauschmomente von  $^3\text{He}$  und  $^3\text{H}$ .* Unter der Annahme, daß die Wellenfunktionen beider Kerne gleich sind, wird eine einfache Formel zur Berechnung der magnet. Momente erhalten u. gefunden:  $\mu(^3\text{H}) = +2,9791$  u.  $\mu(^3\text{He}) = (-)2,131 \pm 0,020$ . Vf. kommt zu der Auffassung, daß der Grundzustand von  $^3\text{H}$  u.  $^3\text{He}$  ein P-Zustand ist u. kaum ein S-Zustand. Für das durch Austauschströme verursachte magnet. Moment werden 0,27 Kernmagnetonen, + für  $^3\text{H}$  u. — für  $^3\text{He}$  gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 919—920. 15/4. 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies.) 286.83

Armin Thellung und Felix Villars, *Über das magnetische Moment von  $^3\text{H}$  und  $^3\text{He}$  in der Møller-Rosenfeldschen Theorie der Kernkräfte.* Es wird systemat. untersucht, ob mit dem Modell von MÖLLER-ROSENFELD das magnet. Moment des  $^3\text{H}$ - u. des  $^3\text{He}$ -Kerns berechnet werden kann. Die Berechnung ergibt einen Wert von +0,013 bzw. —0,013, während experimentell für  $^3\text{H}$  +0,186 gefunden wurde. Somit genügt dieses Modell nicht zur Berechnung der magnet. Momente leichter Kerne. (Physic. Rev. [2] 73. 924—25. 15/4. 1948. Zürich, Physikal. Inst.) 286.83

Robert Potier, *Über eine Theorie des Mesons mit mehrfachen Massen.* Eine quantenmechan. Theorie von Mesonen des Spins 1, welche vier verschiedener Massenwerte fähig



sind, wird entwickelt. Die Übergangsmöglichkeiten zwischen diesen werden diskutiert u. in Zusammenhang gebracht mit den Beobachtungen an der Ultrastrahlung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 314—16. 26/1. 1948.) 309.100

**Kurt Hogrebe**, *Zur Existenz von zwei Massenwerten für Mesonen*. Statist. Auswertung amerikan. Messungen von Mesonenmassen, die für 56 Massenwerte zu einer zweikomponentigen GAUSSschen Fehlerkurve führt; die Maxima der relativen Häufigkeit liegen bei 237 u. 171 Elektronenmassen. Ob diese Werte dem  $\pi$ - bzw.  $\mu$ -Meson von LATTES, OCCHIALINI u. POWELL (vgl. Nature [London] 159. [1947.] 694; 160. [1947.] 486 u. C. 1948. I. 430) zugeordnet werden können, ist allerdings fraglich. (Z. Naturforsch. 3a. 61. Jan. 1948. Heidelberg, Univ., Physikal. Inst.) 283.100

**Heinz Ewald**, *Fehlermöglichkeiten bei massenspektrographischen Dublettmessungen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1948. I. 774.) Kürzlich (l. c.) wurde gezeigt, daß bei Verwendung der Kanalstrahlröhre als Ionenquelle eine für die verschied. Ionensorten sehr ungleichartige Ausleuchtung des Spektrographenspaltes erste Fehler bei der Best. von Dublettabständen im Gefolge haben kann. Diese Fehler können durch Verkürzung des möglichst gut justierten Spaltes von 4 mm auf 0,2 mm genügend klein gemacht werden. Zugleich werden damit die bisherigen Schwierigkeiten, jederzeit Linien der theoret. zu erwartenden Schärfe zu erhalten, behoben. Weiter wird aber an Hand von Aufnahmeergebnissen gezeigt, daß die Ionenstrahlen nach Durchtritt durch den Präzisionsspalt für die verschied. Ionensorten sehr verschied., enge Öffnungswinkel erfüllen. Damit nehmen die Fehler zweiter Ordnung — die Linienbreite ist in zweiter Näherung von dem Öffnungswinkel abhängig — für die verschied. Linien verschied. Größe an. Diese Verbreiterungen sind im allgemeinen unsymmetrisch. Die daraus folgenden neuen Fehlermöglichkeiten bei Bestimmungen von Dublettabständen werden im einzelnen untersucht. Es wird abgeschätzt, daß der Öffnungswinkel der Strahlen in der Ablenekebene der App. etwa die Größe 0,05° nicht übersteigen darf. (Z. Naturforsch. 3a. 114—24. Febr. 1948. Tailfingen, KWI für Chem.) 283.105

**John E. Nafe und Edward B. Nelson**, *Die Hyperfeinstruktur von Wasserstoff und Deuterium*. Mit einer magnet. Resonanzmeth. wird an Atomstrahlen die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes von H u. D gemessen. Man beobachtet die Frequenzen, die nötig sind, Übergänge zwischen bestimmten magnet. Niveaus der Hyperfeinstrukturmultipletts in schwachen Magnetfeldern (Größenordnung 1 Gauß) anzuregen. Für D wird in Übereinstimmung mit einem früher angegebenen Wert  $\nu_D = 327,384 \pm 0,003$  MHz gefunden. Für H ergibt sich  $\nu_H = 1420,410 \pm 0,006$  MHz (0,06% kleiner als früher). Das Verhältnis der gemessenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen,  $\nu_H/\nu_D$ , ist  $4,33867 \pm 0,00004$ .  $\nu_H$  u.  $\nu_D$  können aus den magnet. Momenten des Protons ( $\mu_p$ ) u. des Deutons ( $\mu_d$ ) berechnet werden. Die gemessenen Werte sind 0,24% bzw. 0,26% größer.  $\nu_H/\nu_D$  kann aus dem bekannten Verhältnis  $\mu_p/\mu_d$  berechnet werden; der berechnete Wert liegt um 0,017% höher als der gemessene, das ist das Achtzehnfache des wahrscheinlichen Meßfehlers. Die recht genaue Übereinstimmung ist eine ausgezeichnete Bestätigung der Theorie der Hyperfeinstruktur, doch mag die unzweifelhafte Diskrepanz es erforderlich u. möglich machen, sie noch weiter zu verfeinern. (Physic. Rev. [2] 73. 718—28. 1/4. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.) 283.105

**Luther Davis jr. und Jerrold R. Zacharias**, *Die Hyperfeinstruktur von <sup>40</sup>K*. Die Hyperfeinstruktur wurde zu  $1285,73 \pm 0,5$  MHz bestimmt u. ein Kernspin von 4 gefunden. (Physic. Rev. [2] 73. 1222. 15/5. 1948. Massachusetts Inst. of Technol.) 286.105

**J. K. Bragg**, *Wechselwirkung von Kernquadrupolmomenten mit der Molekülrotation in unsymmetrischen rotierenden Molekülen*. Kurze Notiz, daß die theoret. Berechnung der Aufspaltung der Rotationsniveaus eines unsymm. Kreisel-Mol. durchgeführt wurde. Die Aufspaltung rührt von der Wechselwrkg. der elektr. Quadrupolmomente eines oder zweier Kerne mit dem elektr. Felde der Moll. her. (Physic. Rev. [2] 73. 1250. 15/5. 1948. Harvard Univ.) 345.133

**R. Seeliger**, *Die Elektronendiffusion in der Ionosphäre*. (Ann. Physik [6] 3. 297 bis 304. 1948. Greifswald, Univ., Physikal. Inst.) 110.134

**Ss. E. Chaikin und B. M. Tschichatschew**, *Beobachtung der Radiostrahlung der Sonne während der totalen Sonnenfinsternis am 20. Mai 1947*. Zur Unters. der Radiostrahlung der Sonne wurden die Wellenlänge 1,5 m u. eine Antenne aus 96 Dipolen (Verstärkungskoeff. der Antenne  $\sim 100$ ) verwendet. Das Empfangsgerät hatte eine Durchlaßbreite von der Ordnung 2 MHz, der Lärmfaktor betrug  $\sim 6$ , das Lärmniveau 20 V<sup>2</sup> für den Eigenlärm. Die Hauptschwierigkeit stellte die während der Beobachtung auszuführende Drehung der Antenne dar, die auf dem Beobachtungsschiff angebracht



war. Die Minimalstrahlung während der Totalitätszeit sank auf 40% der mittleren Strahlungsintensität, woraus sich der Radius der Strahlungshöhe zu 1,35 Sonnenradien ergab, somit die Strahlung von der inneren Corona ausging. Die Strahlungskurve deckte sich mit der Kurve der Gesamtstrahlung der H<sub>2</sub>-Protuberanzen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 38—43. Jan./Febr. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.134

Ja. L. Alpert, *Über die Untersuchung der F<sub>2</sub>-Schicht der Ionosphäre während der totalen Sonnenfinsternis am 20. Mai 1947 in Brasilien.* Zur Unters. der F<sub>2</sub>-Schicht der Ionosphäre wurde die Frequenz 9,5 MHz verwendet, die bis auf 5—12 MHz variiert werden konnte. Gemessen wurden die wirksamen Höhen Z mit der Frequenz 9,5 MHz vom 17/24. 5., wobei festgestellt wurde, daß sich am Mittag der Kontrolltage die Schicht unter Zunahme der Ionisation merklich verbreiterte. Während der Verfinsternung (gleichfalls um die Mittagszeit) zeigte sich die Verbreiterung der Schicht in bedeutend größerem Maße, bei gleichzeitiger Verminderung des Ionisationsgrades. Zur Kennzeichnung der F<sub>2</sub>-Schicht u. der in ihr auftretenden Erscheinungen sind Messungen krit. Frequenzen jedoch nicht ausreichend. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 44—48. Jan./Febr. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.134

I. A. Chwostikow, *Bau und Zusammensetzung der Stratosphäre und Ionosphäre.* Allg. gehaltene Übersicht über die Zus. der Stratosphäre u. Ionosphäre. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 1. 17—31. Jan. 1948.) 261.134

J. K. Galt, *Mechanische Eigenschaften von NaCl, KBr, KCl.* Vf. bestimmte die Kristalleig. von NaCl, KBr u. KCl durch Anwendung des Ultraschalls. Aus D. u. Schallgeschwindigkeit ergibt sich die Elastizitätskonstante c<sub>ik</sub> bei kub. Kristallen. Bei KBr wurde c<sub>ik</sub> im Temp.-Bereich 0—300° K bestimmt. Weiter wurden die opt. Konstanten der unter dem Schalldruck stehenden Kristalle ermittelt. Es wurde festgestellt, daß sich die Drehebene beim Beschallen ändert. Die Übereinstimmung der gefundenen Daten mit Beobachtungen anderer Autoren ist sehr gut. (Physic. Rev. [2] 73. 1460—62. 15/6. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) 287.145

N. W. Below und M. W. Klassen-Nekljudowa, *Über den Charakter des Zerbrechens bei Kristallen.* Es wird ein Überblick über die kristallograph. Spaltbarkeitsgesetzmäßigkeiten gegeben. Vff. unterscheiden zwischen *Spaltbarkeit*, die eine Primärstruktureigenschaft ist, u. *Zerteilbarkeit*, die durch die Sekundärstruktur (Abweichungen vom idealen Gitterbau) bedingt ist. Beispielsweise besitzen natürliche Korundkristalle eine Zerteilbarkeit längs (0001), die den künstlichen Individuen abgeht, u. die durch submkr. AlOOH-Schichten bedingt ist. — Auf Grund von Literaturdaten u. zum Teil eigenen Unters. wird eine größere Anzahl von Kristalltypen auf die Spaltbarkeitsseig. hin betrachtet. Die *homöopolaren* Kristalle werden eingeteilt in solche mit u. ohne einheitliche Bindungslänge (Diamant/Graphit). Für beide Gruppen gilt die Regel, daß parallel zu Spaltebenen andere Ebenen oder Quasiebenen (dünne Schichten) liegen, die das ganze Mol. enthalten. Polare Wechselwrkkg. zwischen Nachbarn unterbinden also die Spaltbarkeit. Ferner gilt, daß es parallel zu Spaltebenen andere Ebenen oder Quasiebenen gibt, die bes. dicht belegt sind. Die Regeln werden an Beispielen wie Diamant, Zinkblende, Wurtzit sowie an Graphit u. Molybdänsulfid veranschaulicht. Bei *Metallkristallen* ist die Spaltbarkeit zwar überdeckt von der Plastizität, wird aber durch die gleichen Regeln wie bei den homöopolaren Kristallen beherrscht. Es werden Elemente der Typen Al, A2, A3, A10, A7, A8 besprochen. Bei den *Ionenkristallen* wird unterschieden zwischen kub. Koordinationsstrukturen, die nach (100) spaltbar sind, u. schichtartig gebauten Gittern u. Strukturen, die Radikale enthalten. Für jede dieser Gruppen werden Regeln hergeleitet u. Beispiele besprochen. Endlich werden noch Spaltbarkeitsseig. von *Silicaten* betrachtet. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 265—78. März 1948.) 244.145

Waller George und George Irwin, *Bruch von Metallfolien unter konstanter Belastung.* Untersucht wurde mkr. u. kinematograph. der Bruch von eingekehrten Al-, Pb-, Sn- u. Cu-Folien unter konstanter Zugspannung. Der typ. Bruchprozeß besteht aus einer langsamen Verlängerung der Kerbe senkrecht zur Richtung der angelegten Spannung, bis eine krit. Länge erreicht ist. Die Geschwindigkeit der Ausdehnung des Sprunges nimmt dann sehr schnell zu; der Bruchprozeß wird hierauf mit einer Geschwindigkeit beendet, die mehr als achtmal größer ist als zu Beginn der Belastung. (Physic. Rev. [2] 73. 1230—31. 15/5. 1948. Naval Res. Labor.) 110.145



Waller George, *Weitere Untersuchungen über den Bruch von Metallfolien*. Untersucht wurde der Mechanismus des Bruches von eingekerbten Metallfolien. Im allgemeinen verläuft der Prozeß unter langsamer Vergrößerung der Kerbe senkrecht zu der Richtung der angelegten Zugspannung, bis eine krit. Länge erreicht ist. Von diesem Punkt an nimmt die Rißgeschwindigkeit sehr schnell zu. (Physic. Rev. [2] 73. 1262. 15/5. 1948. Naval Res. Labor.) 110.145

Elias Burstein und Paul L. Smith, *Photoelastische Eigenschaften kubischer Krystalle*. Bei der Unters. des Einfl. der Ionen auf die Stärke der photoelast. Effekte (opt. Anisotropie bei hydrostat. Druck) wurden im NaCl-Krystall keine Ionenwrkgg. festgestellt, anders aber bei Krystallen der Diamant- u. CsCl-Struktur. Hier kommt es darauf an, ob die Kation-Anion-Bindung z. B. parallel [111] ist u. ein Zug in Richtung [100] die Anion-Anion-Distanz mehr verändert als die Kation-Anion-Distanz. Weiter wurde die Änderung des Brechungsindex bei Temp.-Änderungen untersucht.  $dn/dt$  war allg. positiv bei Krystallen mit Radikalen u. in Gläsern, negativ in radikalfreien Krystallen. (Physic. Rev. [2] 74. 229—30. 15/7. 1948. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) 287.145

E. Burstein, P. L. Smith und B. Henvis, *Die photoelastischen Konstanten von kubischen Krystallen*. Bestimmt wurden die strebopt. Konstanten einer Anzahl von Alkalihalogeniden, von MgO u. TiCl<sub>3</sub> durch kombinierte Messung von stat. u. Ultraschalldiffraktionsmessungen. Mittels der letzteren Meth. wurden auch die elast. Konstanten von TiCl<sub>3</sub> erhalten. Aus den strebopt. u. den elast. Konstanten wurden die spannungsopt. Konstanten berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse werden unter Zugrundelegung der Theorie des photoelast. Effektes von MUELLER (C. 1936. I. 22) diskutiert. Die Theorie verlangt jedoch eine Kenntnis der Ionenoscillatorenstärken u. der Änderung der Ionenpolarisierbarkeit mit der angelegten Kraft. Da diese Kenntnisse noch nicht verfügbar sind, können die Ergebnisse nur qualitativ mit den Voraussagen der Theorie verglichen werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1262. 15/5. 1948. Naval Res. Labor.) 110.145

G. H. De Vries, *Het Kristallisatieproces*. Amsterdam: D. B. Centen. 1948.

M. H. Pjrenne, *The Diffraction of X-Rays a. Electrons by free Molecules*. (With a foreword by P. Debye.) Cambridge, University Press. 1946. (XII+160 S. mit Abb. u. Tabellen.) 12 s. 6 d. — Eine kurze, gedanklich lückenlose und meisterhafte Darstellung der Probleme, der Wege zu ihrer Lösung und der Resultate der Versuche zur Ermittlung von Molekülstrukturen mit Hilfe der Beugungserscheinungen von Röntgen- und Elektronenstrahlen. 10.146

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

J. M. Richardson, *Über das anomale dielektrische Verhalten von BaTiO<sub>3</sub> bei 0° K*. Der Temp.-Koeff. von BaTiO<sub>3</sub> ist von 100° K bis 5° K nahezu konstant u. geht unter 5° K gegen Null. Mit  $\epsilon \sim 100$  ( $T \sim 0^\circ K$ ) u. weiteren Annahmen über Ladungen u. Massen kann man zeigen, daß das Frequenzspektr. charakterist. Frequenzen enthält, deren letzte einer charakterist. Temp. von 10° K entspricht. Eine Theorie des Temp.-Koeff. zeigt, daß dessen Abfall bei 5° K beginnt. (Physic. Rev. [2] 73. 1261. 15/5. 1948. Bell Telephone Laborr.) 345.161

C. G. Danielson, *Orientierung der Gebiete in polykrystallinem BaTiO<sub>3</sub>*. Von anderer Seite war die Orientierung von Gebieten in keram. Scheiben aus polykrystallinem BaTiO<sub>3</sub> durch Röntgenrückstrahltaufnahmen sowie durch piezoelekt. Messungen bestimmt worden. Die beobachteten Änderungen in der relativen Intensität der (510)- u. (015)-Ebenen bei Benutzung von Cu-Strahlung u. von (311)- u. (113)-Ebenen bei Benutzung von Cr-Strahlung nach Anlegung eines elektr. Feldes können gedeutet werden durch eine Orientierung der ferroelekt. Gebiete. Dicht oberhalb der CURIE-Temp. ändert die Anwendung eines elektr. Feldes die Symmetrie zahlreicher BaTiO<sub>3</sub>-Krystalle, was durch eine Zunahme der nichtkub. Krystalle ersichtlich ist. (Physic. Rev. [2] 73. 1248. 15/5. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 110.165

Hans Jaffe, *Volumenelkstrostriktion in Bariumtitanatkeramiken*. Das Verh. von BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken bei Anwendung starker Wechselfelder u. umgekehrt bei starken hydrostat. Drucken wird untersucht. BaTiO<sub>3</sub> dehnt sich aus in Richtung des angelegten elektr. Feldes u. zieht sich zusammen in allen Richtungen senkrecht dazu. Die Vol.-Änderung ist gegeben durch die Längsexpansion dividiert durch die doppelte Querkontraktion. (Physic. Rev. [2] 73. 1261. 15/5. 1948. Brush Dev. Co.) 345.165

A. H. Smith und P. H. Miller jr., *Temperaturabhängigkeit der Arbeitsfunktion von Halbleitern*. Untersucht wurden Si-Proben vom P- u. N-Typ u. Ge-Proben vom N-Typ mit dem Zweck, die Temp.-Abhängigkeit der Arbeitsfunktion dieser Halbleiter beim



Erhitzen auf hohe Temp. zu bestimmen. Die Meth. zur Best. der Änderung in der Arbeitsfunktion bestand darin, die Strom-Spannungs-Kurven von einer Ta-Oberfläche emittierten Photoelektronen u. ihrem Erreichen der Oberfläche des Halbleiters zu ermitteln. Experimentell gefunden wurde nur eine geringe Änderung der Arbeitsfunktion von Halbleitern bei hohen Temp. gegenüber der bei 200°. Diese Ergebnisse decken sich mit der Hypothese von Oberflächenenergiezuständen. (Physic. Rev. [2] 73, 1256. 15/5. 1948. Univ. of Pennsylvania.) 110.165

F. C. Brown, *Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Leitfähigkeit in Halbleitern*. Gedeutet werden die Veränderungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temp. durch die Anzahl der Elektronen, die eine adäquate therm. Energie besitzen, um gegen ein oder mehrere Feldniveaus in das Leitungsband eintreten zu können. Der begrenzte Temp.-Bereich in *Se* erlaubt nur die Beobachtung eines einzigen Niveaus. In *Se* u. *Ge* lassen sich zwei Niveaus beobachten. In den hexagonalen Si-Krystallen ist die zwischen Zimmertemp. u. 400° K zu beobachtende Änderung der Leitfähigkeit der verschied. Anzahl von Elektronen zuzuschreiben, die eine Energie von mehr als 0,23 eV besitzen. Mit kleinen Elektrodenoberflächen schwankt dieser Wert wegen der Natur des Oberflächenzustandes mit dem unausgeglichenelekt. Feld. Zwischen 500 u. 1300° K ist die Änderung hauptsächlich der Anzahl von Elektronen zuzuschreiben, die eine größere Energie als 0,8 eV besitzen. Bei zunehmendem Druck nimmt die Arbeitsfunktion für beide Niveaus ab. Übt man den Druck nur auf die Elektroden aus, dann kann die Arbeitsfunktion prakt. auf Null red. werden, während die Leitfähigkeit durch den Krystall unverändert bleibt. Bestrahlung bewirkt Änderung in der Leitfähigkeit wegen Temp.-Anstieg an den Kontaktflächen der Elektroden, u. zwar proportional zu dem Leitfähigkeitstemp.-Koeffizienten. Die proportionale Leitfähigkeitsänderung durch die Temp. oder durch Bestrahlung wird durch Zunahme des Druckes red., aber innerhalb gewisser Grenzen wird die absol. Änderung der Leitfähigkeit durch Druck vergrößert. (Physic. Rev. [2] 73, 1257. 15/5. 1948. Cambridge, Mass.) 110.165

S. J. Barnett, *Eine Notiz über den Diamagnetismus: Klarstellung der Beziehungen zwischen den fundamentalen molekularen Theorien*. Die schon 100 Jahre alte Theorie WEBERS über den Diamagnetismus wird in ihren Beziehungen zur LANGEVINschen Theorie diskutiert. Manche Ungenauigkeiten im heutigen physikal. Schrifttum über die Beziehungen beider Theorien zueinander werden richtig gestellt. (Rev. mod. Physics 20, 78—81. Jan. 1948. Pasadena, Calif., Univ., Inst. of Technol.) 319.167

D. Polder, *Über die Quantentheorie der ferromagnetischen Resonanz*. KITTEL hat zur Erklärung der ferromagnet. Resonanzabsorption die Bewegungsgleichung magnet. Dipole unter dem Einfl. von magnet. Ultrakurzwellenfeldern klass. berechnet. Eine quantenmechan. Betrachtung des Problems, wobei das hochfrequente Wechselfeld als kleine Störung eingeführt wird, ergibt das gleiche Ergebnis nur dann, wenn  $\gamma = 2\beta/\hbar$  gesetzt wird, wobei  $\gamma$  das gyromagnet. Verhältnis u.  $\beta$  das magnet. Spinmoment ist. Diese Theorie gibt Aufschlüsse über die Tatsache, daß  $\gamma$  aus kreiselmagnet. Verss. u. aus solchen der Resonanzabsorption verschieden errechnet wird. (Physic. Rev. [2] 73, 1116. 1/5. 1948. Bristol, England, Univ., H. H. Wills Physic. Labor.) 319.167

D. Polder, *Über die Phänomenologie der ferromagnetischen Resonanz*. Eine Erklärung der experimentellen Ergebnisse der ferromagnet. Resonanzabsorption ist für isotrope Stoffe möglich, wenn in den MAXWELL-Gleichungen die zeitperiod. Anteile von B u. H gesetzt werden:  $B_z = \mu H_z - i\beta H_y$ ,  $B_y = \mu H_y + i\beta H_z$ ,  $B_t = H_t$ , wobei Z die Richtung der permanenten Magnetisierung ist. (Physic. Rev. [2] 73, 1120—21. 1/5. 1948. Bristol, England, Univ., H. H. Wills Physic. Labor.) 319.167

H. J. Williams und R. M. Bozorth, *Neue magnetische Pulverdiagramme und ihre Deutung*. (Vgl. C. 1948. I. 788.) Neue magnet. Pulverdiagramme wurden erhalten nach Aufbringen von koll. Magnetit auf elektrolyt. polierte Oberflächen von Einkrystallen von 3,8% Si enthaltendem Fe. Eine Probe, welche ihre Längsausdehnung nahezu parallel einer (110)-Richtung hatte, zeigte flächen- oder streifenförmige Gebiete quer zu der Längsrichtung. Eine Probe, deren Oberfläche nicht genau mit einer (001)-Fläche zusammenfiel, verursachte die Bldg. von geschlossenen Gebieten, aus deren Form ein transversaler Stromfluß erkennbar war. Eine mit einer (011)-Fläche parallele Oberfläche ergab eine komplizierte Struktur. Wurde an eine Probe, die nahezu parallel einer (100)-Fläche geschnitten war, ein Feld angelegt, so erhielt man Diagramme in Form einer „Dolchklinge“; einige der Linien waren intensiver, einige dagegen verwischt. Hieraus läßt sich die Änderung der Magnetisierung durch die BLOCHsche Schranke bestimmen. Physic. Rev. [2] 73, 1246—47. 15/5. 1948. Bell Telephone Laborr.) 110.167



G. E. Pake, *Feinstruktur der Proton-paramagnetischen Resonanzlinie in kristallinen Hydraten*. Es wurde eine Feinstruktur in der Kernresonanzabsorptionslinie für Protonen in kristallinen Hydraten beobachtet. Messungen an einem Einkrystall von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergaben vier Komponentenlinien von einer Breite von 0–22 Gauß in Abhängigkeit von der Richtung des magnet. Feldes im Krystall. Die Anzahl der Komponentenlinien u. die Abhängigkeit ihrer Abstände von der Feldrichtung wurden berechnet durch Behandeln der Dipol–Dipol–Einw. als eine Störung des 2-Protonen-Syst. in dem Wassermolekül. Die Änderung der Aufspaltung mit der Feldrichtung bestimmt die Orientierung der die Protonen im Wassermol. verbindenden Linien im Gitter. Die Länge dieser Linie in  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde durch die Aufspaltung gemessen zu 1,58 Å, für einen angenommenen Valenzwinkel von  $108^\circ$  für H–O–H ergibt sich der Abstand O–H zu 0,98 Å. (Physic. Rev. [2] 73. 1243. 15/5. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

110.167

W. I. Droshshina und Ja. Ss. Schür, *Über die Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld (Thomson-Effekt) bei Legierungen mit hoher Koerzitivkraft*. (Vgl. C. 1949. I. 271.) Bei der AlNi-Legierung mit 58(%) Fe, 27 Ni, 15 Al, deren Koerzitivkraft durch verschied. Wärmebehandlung zwischen 20 u. 200 Oe variiert wurde, ist der THOMSON-Effekt sowohl im longitudinalen als auch im transversalen Magnetfeld negativ ( $\Delta R/R \approx -0,025\%$  bei 700 Oe im longitudinalen Feld, u. bei 3500 Oe im transversalen Feld; verhältnismäßig wenig von der Koerzitivkraft abhängig). Anomalen THOMSON-Effekt zeigt auch die von Vff. untersuchte magnet. weiche Fe–Si-Legierung (4% Si; Koerzitivkraft 0,5 Oe). Im Gegensatz dazu zeigt die Vicalloy-Legierung mit 52(%) Co, 10 V, 38 Fe (Koerzitivkraft 300 Oe) n. THOMSON-Effekt (Longitudinaleffekt positiv, Transversaleffekt negativ). (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 149–52. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.)

421.167

A. A. Smirnow, *Über den Einfluß der Fernordnung und der Zusammensetzung auf den Halleffekt in geordneten Legierungen*. Die HALL-Konstante wird mit Hilfe des Einlektronenmodells für räumlich u. flächenzentriertes kub. Gitter berechnet, im ersten Fall ist kein wesentlicher Einfl. auf die HALL-Konstante vorhanden; im zweiten dagegen tritt die Möglichkeit eines Vorzeichenwechsels auf. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 153–60. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.)

421.167

W. W. Parfenow und B. I. Januss, *Über den Einfluß des Austenits auf die Magnetisierungskurve von Stahl*. Vff. untersuchen gehärtete Stahlproben mit bis zu 74% Austenitgch. in Feldern von 20–12 000 Oe. Die Proportionalität zwischen Magnetisierung u. Konz. der ferromagnet. Phase gilt nicht nur für hohe Felder, sondern bleibt auch im beträchtlichen Ausmaß für niedrigere Felder erhalten im Gegensatz zu Angaben von SsADIKOW (C. 1938. II. 2488). (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 161–66. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.)

421.167

W. I. Droshshina, M. G. Lushinskaja und Ja. Ss. Schür, *Der Einfluß von Alterungs- und Rekristallisationsprozessen auf die magnetischen Eigenschaften weicher magnetischer Materialien*. Zahlreiche Meßkurven von Transformatorblech (96% Fe; 4% Si) u. Permalloy (78,5% Ni; 4% Mo; 17,5% Fe); Durchführung der ganzen Wärmebehandlung unter hohem Vakuum. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 167–74. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.)

421.167

P. N. Shukowa und M. N. Michejew, *Magnetische Eigenschaften von Chromnickelmolybdänstählen nach verschiedener Wärmebehandlung*. Zahlreiche Meßkurven u. Daten über 2 Stahlsorten Stahl 18 ChNiMA: C 0,15–0,25%; Si 0,15–0,30%; Cr 1,35–1,65%; Ni 4,1–4,25%; Mo 0,25–0,45% u. Stahl 14340: C 0,41%; Si 0,24%; Mn 0,67%; Cr 0,81%; Ni 1,81%; Mo 0,29%. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 187–96. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Metallphysik.)

421.167

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

W. V. Houston, *Normalschwingungen eines Kristallgitters*. Seitdem DEBYE 1912 seine Theorie über die spezif. Wärme fester Körper aufgestellt hatte, schien dieses Problem genügend geklärt. Bei der Best. spezif. Wärme bei tiefsten Temp. u. bei Problemen der Supraleitfähigkeit erwiesen sich aber die gemachten Annäherungen als zu grob. Vf. arbeitete eine umfassende mathemat. Analyse dieses Problems aus. Die Lösung zeigte das Bestehen sehr scharf ausgeprägter Maxima bei mehreren Frequenzen an, die zum Teil bei Messungen anderer Autoren tatsächlich beobachtet wurden. (Rev. mod. Physics 20. 161–65. Jan. 1948. Houston, Tex., Rice Inst.)

287.182



E. W. Balson und N. K. Adam, *Untersuchungen über Dampfdruckmessung*. IV. Mitt. *Totaldampfdruck über Mischungen aus Schwefeltrioxyd und Chlorsulfonsäure*. (III. vgl. C. 1947. 1362.) Vff. messen stat. unter Zwischenschaltung eines Glasspiralmanometers als Nullinstrument die Totaldrucke ( $p$ ) über Mischungen aus  $\text{SO}_3$  (I) u. Chlorsulfonsäure bei Temp. zwischen 0 u.  $40^\circ$  (Zahlenwerte für  $15^\circ$  im Bereich des Molenbruch  $x_I = 0,219$  bis 1 tabuliert).  $p = f(x_I)$  ist S-förmig, mit steilem Anstieg zwischen  $x_I = 0,55$  u. 0,7. — Die Geraden  $\log p = f(1/T)$  für reines fl. wie für reines festes I schneiden sich bei  $18 \pm 1^\circ$ , obwohl der opt. beobachtbare F. des I bei  $32^\circ$  liegt. Vff. vermuten Vorhandensein zweier fester I-Formen mit hoher Umwandlungswärme bei  $18^\circ$ , wobei die oberhalb  $18^\circ$  stabile Form eine sehr kleine Schmelzwärme besitzen müßte. (Trans. Faraday Soc. 44. 412—15. Juni 1948. Southampton, Univ. Coll.) 427.183

Rolf Haase, *Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen*. III. Mitt. *Vielkomponentensysteme mit mehreren flüssigen Phasen*. (II. vgl. C. 1948. II. 1158.) Bei der thermodynam. Behandlung der Mehrphasengleichgewichte bei Systemen mit  $n$  Komponenten wird eine Ableitung der verallgemeinerten Gleichung nach CLAUSIUS-CLAPEYRON für univariante Gleichgewichte mit Best. der die Phasenrk. kennzeichnenden Mengenkoeff. angegeben. Es werden Sätze über die Druck- u. Temp.-Extremwerte bei bivarianten Gleichgewichten erhalten. Daraus ergeben sich Folgerungen für die Verdampfungs-gleichgewichte von Mehrstoffsystemen mit mehreren fl. Phasen. Die kontinuierliche Verdampfung von fl. Mehrphasensystemen wird diskutiert u. der Begriff der Destillationslinien (bei 3 Komponenten) als Einhüllende der Konoden erläutert. Die Berechtigung der Übertragung dieses Begriffs auf tern. Systeme mit zwei fl. Phasen wird schließlich begründet. (Z. Naturforsch. 3a. 323—28. Juni 1948. Marburg, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) 116.183

O. Lutz, *Enthalpien, Entropien und Gleichgewichtskonstanten von Verbrennungsgasen*. Im NATIONAL BUREAU OF STANDARDS sind in den letzten Jahren therm. u. calor. Zustandswerte von KW-stoffen u. deren Verbrennungsprodd. krit. gesichtet u. korrigiert bzw. neu errechnet worden. Es werden die Zustandswerte für  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  bis  $5000^\circ \text{K}$ , für  $\text{CO}_2$  bis  $3500^\circ \text{K}$ , für  $\text{H}_2\text{O}$  bis  $3000^\circ \text{K}$  u. für  $\text{C}$  (Graphit) bis  $1500^\circ \text{K}$  gebracht. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten sind bis  $1500^\circ \text{K}$  tabuliert. Als Fortschritt gegenüber früheren Veröffentlichungen sind berücksichtigt: die Änderung der Gaskonstanten von 1,9869 in 1,98718, der Mol.-Gew. von  $H$  u.  $C$  von 1,0078 u. 12,00 in 1,0080 bzw. 12,010, des Wertes von  $hc/k$  von 1,43242 in 1,43847  $\text{cm} \cdot \text{grad}$  sowie Verbesserungen für die Translations- u. Rotationsenergie von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ . Neuzusammengestellte Werte der Zustandsgrößen von  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}$  u.  $\text{H}$  werden bis  $4000^\circ \text{K}$  gebracht. Angabe von 124 Literaturstellen. (Ingenieur-Arch. 16. 377—82. 1948. Braunschweig.) 205.187

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

Gerd Burkhardt, *Theoretischer Beitrag zur Arbeit von R. Hilsch über das „Wirbelrohr“*. Die Arbeit entwickelt die mathemat. Grundlagen des Wirbelrohrs nach HILSCH (C. 1947. 6), mit dem durch adiab. Expansion beträchtliche Kältemengen ohne den sonst bei Kältemaschinen erforderlichen techn. Aufwand erzeugt werden. Der Nutzeffekt kann mit 20%, wie die Überlegungen zeigen, zwar nicht an die bisher verwandten Kältemaschinen herankommen; durch die Einfachheit ist aber das Wirbelrohr in manchen prakt. Fällen so überlegen, daß seine Anwendbarkeit sehr aussichtsreich erscheint. (Z. Naturforsch. 3a. 46—51. Jan. 1948. Kiel, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 287.203

John Chipman und Minu N. Dastur, *Notiz zur Thermodiffusion von Gasen: Der Einfluß einer dritten Komponente*. Ein Temp.-Gefälle erzeugt in einer Mischung von zwei Gasen ein Konzentrationsgefälle. GILLESPIE (vgl. C. 1940. II. 2438; 1941. II 2060) hat unter vereinfachten Voraussetzungen eine kinet. Theorie dieser Thermodiffusion entwickelt, welche für die relative Trennung zweier Gase in einer Mischung mit beliebigen vielen Komponenten eine Beziehung liefert. Nach dieser Gleichung ist eine Begünstigung der therm. Isotopentrennung durch Zusatz eines dritten Gases mit niedrigem Mol.-Gew. zu erwarten. Vff. beschreiben Verss. an einem Gemisch von Wasserdampf u.  $\text{H}_2$  in einem Temp.-Gradienten bei hohen Temp., wobei verschied. Gase als dritte Komponente hinzugefügt werden. Die GILLESPIESCHE Gleichung für die Thermodiffusion wird durch diese Experimente qualitativ insofern bestätigt, als die von ihr geforderte Verkleinerung des Trenneffektes infolge Beimischung eines inerten Gases von hohem Mol.-Gew. (sowie infolge Verringerung des Temp.-Gefälles) beobachtet wird. (J. chem. Physics 16. 636—37. Juni 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Metallurgy.) 283.203



F. K. Elder jr., *Thermische Diffusion mit Neon*. Mit einer zweistufigen therm. Diffusionskolonne von CLUSIUS-DICKEL wurde die Trennung von Ne untersucht. Innerhalb 8 Tagen wurden in kontinuierlichem Betrieb 300 ccm des schwereren Isotops u. 1300 ccm des leichteren Isotops angereichert. Die Anfangskonz. an <sup>20</sup>Ne, <sup>21</sup>Ne u. <sup>22</sup>Ne betragen 90,4, 0,30 u. 9,27%. Die Endkonz. an dem schweren Ende betragen 56,4, 0,80 u. 42,8%, an dem leichten Ende 99,3, 0,15 u. 0,51%. (Physic. Rev. [2] 73. 1263. 15/5. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.) 110.203

Earl K. Fischer, *Bemerkung zur Entstehung des Ausdrucks „Rheologie“*. Die Bezeichnung „Rheologie“, gebildet aus den griech. Worten rheo=fließen u. logos = Wissenschaft stammt von BINGHAM u. CRAWFORD aus dem Jahre 1929 u. wird angewendet auf die „Wissenschaft von der Verformung u. dem Fließen der Materie“. Eine frühere Anwendung in der Biologie scheint übersehen worden zu sein. Sicher ist, daß die Wortbildg. schon vor 1901 gebräuchlich war, was aus dem Handbuch der Seenkunde von FOREL hervorgeht, worin es heißt „die Rheologie endlich studiert das fließende W. der Landflächen, die Quellen, Bäche, Flüsse u. Ströme“. Sowohl die FORELSche als auch die biolog. Definition ist seltener in Gebrauch. (J. Colloid Sci. 3. 73—74. Mai 1948.) 147.204

Conway Pierce und R. Nelson Smith, *Adsorptionswärmen*. I. Mitt. Zur Best. der Adsorptionswärmen ist das isoster. Verf. wegen seiner größeren Genauigkeit geeigneter als die direkte calorimetr. Methode. Aus dem Verlauf der bei 0° u. —78° aufgenommenen Adsorptionsisothermen für *Athylchlorid* an reinem Graphitpulver sowie der Desorptionskurve bei 0° wird gefolgert, daß die Adsorption des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl in einem mehrere Moll.-Lagen starken Oberflächenfilm erfolgt. Die differentielle Adsorptionswärme wird mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnet. Die Werte liegen bei allen meßbaren Drucken bei der Adsorption der ersten u. zweiten Mol.-Lage sogar um einige 100 cal/Mol höher als die Schmelzwärme. (J. physic. colloid Chem. 52. 1111—15. Okt. 1948. Claremont, Calif., Pomona Coll.) 116.207

R. Nelson Smith und Conway Pierce, *Adsorptionswärmen*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Um weitere Beweise für die nicht allg. Gültigkeit der Gleichung von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER zu erbringen, wird als Vertreter des Adsorptionstyps III die Adsorption von Ammoniak an Graphit bei —78,5° u. —35,7° untersucht. Trotz der geringen Genauigkeit im Vgl. mit den Vers. an C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl zeigt sich auch bei NH<sub>3</sub> bis zu den höchsten genau meßbaren relativen Drucken, daß die Adsorptionswärmen durchweg größer als die Schmelzwärmen sind. Zwischen Adsorptionswärme u. relativem Druck gilt die einfache Beziehung  $E-EL = K(p_0 - p)p_0$ , wobei K die Wärme beim Druck 0 darstellt. Eine Diskussion der Theorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER führt zum Schluß, daß die der Theorie zugrundeliegenden Vorstellungen nicht zutreffend sein können. Statt der gleichmäßigen Oberfläche wird eine Oberfläche mit verschied. akt. Stellen angenommen. Es wird eine verbesserte Isothermengleichung abgeleitet u. mit den experimentellen Ergebnissen der Vff. sowie anderer Autoren an nichtporösen Oberflächen verglichen u. in guter Übereinstimmung gefunden. (J. physic. colloid Chem. 52. 1115—23. Okt. 1948. Claremont, Calif., Pomona Coll.) 116.207

Rashad I. Razouk und Ahmed S. Salem, *Die Adsorption von Wasserdampf an Glasoberflächen*. Nach Besprechung der Literatur über die Sorption von Wasserdampf durch Glasoberflächen werden die Adsorptionsisothermen von Wasserdampf (u. zum Teil vergleichend von Methanoldampf) an einem Glas bekannter Zus. in Form von Wolle, Pulver u. Mikrokügelchen aufgenommen. Bezogen auf 1 qcm der geometr. Oberfläche zeigen die drei Oberflächenarten verschied. Adsorptionsvermögen, u. die adsorbierten Wassermengen ändern sich in verschied. Ausmaß nach der Vorbehandlung des Glases (Waschen mit dest. W. oder Salzsäure). Die vorangehende Entgasung durch Abpumpen ist bereits bei Temp. von ~ 200° vollständig. Nur bei Glaswolle wurde an den Adsorptionsisothermen ein zweiter Wendepunkt beobachtet. Es ergab sich ferner, daß die Adsorption des Wasserdampfes an Glasoberflächen teilweise auf eine festgebundene monomol. Schicht, die durch Abpumpen bei Zimmertemp. nicht entfernt werden kann, u. teilweise auf einen physikal. adsorbierten Oberflächenfilm zurückführbar ist; die Dicke des letzteren beträgt eine Mol.-Lage bei relativen Drucken von ~ 0,20, zwei Moll. bei relativem Druck von 0,80 u. mehrere Moll. bei höheren Drucken. Für 6 Tage mit dest. W. gewaschene u. bei 200° entgaste Glaswolle ergibt sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Messungen von D'HUART bei 30° der Wert von  $9 \cdot 10^{-5}$  mg/qcm geometr. Oberfläche. Die wahre Oberfläche ist etwa 2—3 mal größer als die geometr. bei dem mit W. gewaschenem Glas u. etwa 10—20 mal größer bei dem mit Säure behandelten. (J. physic. colloid Chem. 52. 1208—27. Okt. 1948. Kairo, Fuad I. Univ.) 116.207



John G. Miller, Heinz Heinemann und W. S. W. McCarter, *Die statische elektrische Aufladung von Staubwolken*. Durch ein Messingrohr wird mittels trockenen  $N_2$  ein feines Pulver von Attapulgit, Pyrophyllit u. Bauxit bzw. ein Gemisch dieser Mineralien geblasen. Man bestimmt in Adhäsionsverss. die in verschied. Abständen von der Rohrmündung an einem Kupferblech aufgefangene Menge Staub aus der entstandenen Wolke u. mißt ferner den Betrag der elektr. Ladungen des Rohres u. der Staubwolken; diejenigen von Attapulgit u. Pyrophyllit sind negativ, die von Bauxit positiv. Es zeigt sich, daß eine deutliche konstante Ladung des Rohres erst auftritt, wenn sich auf der Innenwand desselben ein feiner, gleichmäßiger Überzug von Mineralstaub gebildet hat. (Science [New York] 107. 144—46. 6/2. 1948. Philadelphia, Pa., Attapulgit Clay Co.) 116.219

## B. Anorganische Chemie.

W. Conard Fernelius, *Einige Probleme der anorganisch-chemischen Nomenklatur*. Vf. gibt eine Zusammenfassung über die Ergebnisse des 1940 veröffentlichten Berichtes des Komitees zur Reform der anorgan. Nomenklatur der INTERNATIONAL UNION OF CHEMISTRY (JORISSEN, BASSET, DAMIENS, FIGHTER u. REMY C. 1941. II. 2287) u. gibt als noch zu lösende Probleme folgende Punkte an: 1. Einheitliche Namen der Elemente; 2. Bezeichnung der Stellung eines besonderen Isotops in einer Verb.; 3. Einheitliche Namen für die Hydride der Nichtmetalle u. ihre Derivv.; 4. Namen für metallorgan. Verb.; 5. Ausdehnung der aufgestellten Regeln auf die Bezeichnung der Komplexverb.; 6. Namen für die Halogenderivv. der gewöhnlichen Säuren; 7. Namen für die Stickstoffverb. von C, P u. S; 8. Namen für Mineralien u. intermetall. Verbindungen. (Chem. Engng. News 26. 161—63. 19/1. 1948. Syracuse, N. Y., Univ.) 236.220

Günther Cohn und I. M. Kolthoff, *Thermische Alterung der Kieselsäure*. Die therm. Alterung amorpher gefällter  $SiO_2$  (mit einem geringen  $Na_2O$ -Geh.) wurde durch Messungen der Änderung in der spez. Oberfläche (Adsorption von Methylrot), der wahren u. scheinbaren D., der Druckfestigkeit unter hohem Druck gepreßter Tabletten sowie durch mkr. u. röntgenograph. Prüfung verfolgt. Dabei zeigte sich, daß hier zwei Vorgänge auftreten: Bei niedrigen Temp. (bis ca. 900°) wird die Alterung hauptsächlich durch die Anwesenheit von W. (als Mineralisator), das die an der Oberfläche gelegenen Teilchen sich in eine stabilere Anordnung umzugruppieren erlaubt, bedingt; in diesem Temp.-Bereich ist der Temp.-Koeff. verhältnismäßig klein; die von den Tabletten bei der Alterung erreichte Druckfestigkeit geht mit dem beim Pressen angewandten Druck bzw. ihrer Festigkeit in nichterhitztem Zustand proportional. Bei höheren Temp. (oberhalb 900°) erfolgt deutlichere Alterung in Abwesenheit von W. mit einem weit größeren Temp.-Koeffizienten; bei diesen Temp. nimmt die Druckfestigkeit der Tabletten weniger als proportional mit dem Ausgangswert zu; bei der Krystallisation bildet sich Cristobalit; beim Erhitzen in einer Wasserdampf-atmosphäre wird der Krystallisationsvorgang schon bei einer Temp. von 865° nachweisbar. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 97—116. 18/1.) 116.272

Julian R. Goldsmith, *Über die Verbindung  $CaO \cdot 2Al_2O_3$* . Im Syst.  $CaO \cdot Al_2O_3$  stellten WRIGHT, SHEPHERD u. LANKIN (1909) eine Verb.  $3CaO \cdot 5Al_2O_3$  fest, die inkongruent schm. u. in 2 Modifikationen auftritt. 1937 wurde sowohl durch Unterss. von LAGERQVIST, WALLMARK u. WESTGREN, wie auch von TAVASCI gefunden, daß dieser Verb. die Formel  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  zukommt. Vf. hat aus Mischungen von  $CaO$  (als  $CaCO_3$ ) u.  $Al_2O_3$  im Verhältnis 1 : 2 durch Sintern u. Schmelzen eine homogene Phase erhalten, die opt. der von WRIGHT angegebenen entspricht u. röntgenograph. mit der von WESTGREN übereinstimmt. Es wurden auch Andeutungen für eine schwache Tendenz zu Zweiachsigkeit gefunden. Wahrscheinlich ist, daß  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  inkongruent schmilzt. Die Verb. kann monoklin, hexagonal oder tetragonal sein. Krystalle für WEISSENBERG-Aufnahmen wurden nicht erhalten. (J. Geology 56. 80—81. Jan. 1948.) 231.302

Marc Foex und Jean Loriers, *Über die Änderung der Dilatation und der elektrischen Leitfähigkeiten an  $Ti_2O_3$  bei 200°*. Die Umwandlungspunkte von  $Ti_2O_3$  wurden an Hand von dilatometr. u. elektr. Messungen untersucht. Man stellt  $Ti_2O_3$  als violettes Pulver her, indem man bei 1400°  $H_2$  über ein Gemisch von  $TiCl_4$  u.  $TiO_2$  leitet. Die Messungen wurden an gepreßten u. dann gebrannten Oxyden ausgeführt. Etwas über 200° erfolgt eine Umwandlung. Man beobachtet mit steigender Temp. eine Kontraktion um ~0,5%, während sich die elektr. Leitfähigkeit schnell um den Faktor 10 erhöht. Dieser Effekt wird schon bei 100° bemerkbar u. erreicht ein Maximum zwischen 200 u. 210°.



Während die elektr. Leitfähigkeit nach dem Sprung mit steigender Temp. nur langsam zunimmt, zeigt der Dilatationskoeff. nach erfolgtem Sprung mit steigender Temp. wieder ein starkes Ansteigen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 901—03. 15/3. 1948.)

222.318

K. B. Jatzimirski, *Untersuchung in der Reihe der Hexachlorostannate*. Zur Ermittlung der Bildungswärme eines Komplexsalzes aus den Addenden u. dem einfachen Salz wird ein thermochem. Cyclus betrachtet u. die allg. Gleichung des Cyclus  $Q = U_K - U + E$  ( $U_K$  u.  $U$  = Gitterenergie des Komplex- u. des einfachen Salzes,  $E$  = Bildungsenergie des Komplexions aus gasförmigen Ionen u. Addend) für die Bildungswärme des Komplexsalzes (aus dem einfachen Salz + Addenda) mit Hilfe der Gleichung von KAPUSTINSKI (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 13. [1943.] 497) gelöst u. gefunden, daß die Chlorostannate  $M_2SnCl_6$  stabil sind, wenn der Radius des Kations  $>0,4 \text{ \AA}$  beträgt, die Reihe  $MSnCl_6$  erfordert entsprechend  $>1,8 \text{ \AA}$ , die Reihe  $M_2(SnCl_6)_3 >3,7 \text{ \AA}$ . Daraus ist leicht zu ersehen, warum die wasserfreien  $MSnCl_6$  bisher nicht hergestellt wurden, sowie warum die Chlorostannate des  $Ba^{++}$  u.  $Pb^{++}$ , die keine stabilen Aquoionen bilden, nicht hergestellt werden können. In völliger Übereinstimmung mit diesem Befunde stellte Vf. folgende neue Salze erstmalig dar, deren Zus. durch Analysen belegt wird:  $[Fe(CON_2H_4)_6]^{Cl} SnCl_6 \cdot 3 H_2O$ , durch Vermischen konz. wss. Lsgg. von  $FeCl_3$ , Harnstoff,  $SnCl_4$ ; leicht grüne Krystalle, an der Luft stabil, leichtlösl. in W., verlieren bei  $70-80^\circ$  Wasser. —  $[Fe(CON_2H_4)_6]_2(SnCl_6)_3 \cdot 15 H_2O$ , beim Eindampfen mit großem  $SnCl_4$ -Überschuß erhalten, gelbliches Salz. —  $[Cr(CON_2H_4)_6]^{Cl} SnCl_6 \cdot 3 H_2O$ , aus konz. Lsgg. von  $[Cr(CON_2H_4)_6]Cl_3$  u.  $SnCl_4$ , blaßgrüne, an der Luft stabile Krystalle, verlieren ihr Krystallwasser bei  $90-100^\circ$ . —  $[Ca(CON_2H_4)_6]SnCl_6$ , durch Lösen von berechneten Mengen  $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$  u. Harnstoff in  $60\%$  ig. wss.  $SnCl_4$ -Lsg.,  $10-20$  Min. Erwärmen auf dem Wasserbad u. Einstellen auf  $5-6$  Tage in einen Exsikkator. Farblose, an der Luft stabile, leicht wasserlösl. Krystalle. —  $[Mg(CON_2H_4)_6]SnCl_6$  — analog wie das Ca-Salz erhalten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 263—65. März/April. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

261.325

Edmond Grillot, *Betrachtung über einige unvollkommene Komplexe des zweiwertigen Bleis*. Aus den Messungen über die Löslichkeiten von  $PbCl_2$ - u.  $Pb(CH_3COO)_2$ -Mischungen läßt sich schließen, daß 1 Mol.  $PbCl_2$  u. 3 Moll.  $Pb(CH_3COO)_2$  sich zu einem Komplex vereinigen. 100 g einer festen Mischung beider Salze in  $1-3$  mol. Menge werden mit 100 ccm W., das 5% Essigsäure enthält, behandelt. Nach vollständiger Lsg. bei  $80^\circ$  kühlt man ab u. rührt, wobei sich weiße Krystalle abscheiden. Die Analyse ergibt, daß die Verb. 1 Atom Cl, 2 Atome Pb u. 3 Acetatradikale enthält, was mit den Folgerungen aus der Löslichkeitsbest. übereinstimmt. Tatsächlich enthält die Verb. aber noch Krystallwasser. Dieses wird mit Bzl. abdestilliert. Die Zus. entspricht der Formel  $Pb_2(CH_3COO)_3Cl \cdot 1,5 H_2O$ . Die Verb. ist sehr beständig u. wandelt sich weder in feuchter Luft noch im Vakuum in Ggw. von  $P_2O_5$  in andere Hydrate um. Bei längerem Verweilen in Wasserdampf nimmt das Salz nur  $1/7$  Mol W. auf. Bei gewöhnlicher Temp. ist das genannte Hydrat das einzige, das bestehen kann. Die Hydrolyse vollzieht sich nach der Gleichung:  $Pb_2(CH_3COO)_3Cl + H_2O \rightleftharpoons PbOHCl + Pb(CH_2COO)_2 + CH_3COOH$ . A. u. andere Alkohole begünstigen die Hydrolyse. Leitfähigkeitsmessungen lassen die Möglichkeit offen, daß es sich um eine Verb. der Zus.  $PbCl_2 \cdot 3 Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3 H_2O$  handelt; jedoch beweisen die Messungen der diamagnet. Suszeptibilität, daß es sich um ein kryst. Komplexsalz handelt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 284—90. März/April 1948.)

397.326

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Niggli und E. Brandenberger, *Die mineralogisch-petrographische Bedeutung der Reaktionen und Umwandlungen im Festkörperaggregat*. Zu den chem. Rkk., die im Auf- u. Abbau von Verbb. bestehen, gehören auch die Prozesse der Krystallbildung. (Krystallwachstum), Krystallzerstörung u. der inneren Krystallstrukturänderung. Es wird versucht, eine Gliederung der im Krystallaggregat sich abspielenden Vorgänge zu bringen, ohne den Phasenbegriff im alten Sinne bes. zu berücksichtigen. 1. Es werden Umsetzungen innerhalb eines Krystallindividuums ohne Entstehung neuer Krystallarten besprochen. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen dem Konstantbleiben des Pauschalchemismus im Einzelkorn (alle intragranularen Platzwechsel- u. Austauschrkk. unter Erhaltung der Krystallstruktur, Umwandlung einer Unterart in eine andere des analogen



Strukturtypus ohne Zerfall in Einzelindividuen, Strukturdeformation im anisotropen Feld u. a.) u. den auftretenden mengenmäßigen u. stofflichen Änderungen, ohne daß sich eigentliche neue Krystallarten bilden (z. B. Austausch von Teilchen mit der Umgebung unter Änderung der Pauschalzus. des Einzelkrystallindividuums, einseitige Stoffverschiebungen unter Erhaltung der Krystallart). Es werden 2. Umsetzungen im Krystallaggregat (mit oder ohne eigentliche mol.-disperser Phase) unter Bldg. neuer Krystallarten behandelt. Es muß ein wachstumsfähiger Keim des neuen Verbindungstypus gebildet werden. Hierbei kommt es zu Rkk., die sich bereits im einzelnen Krystallkorn abspielen können ohne stoffliche Beeinflussung durch das Milieu (Polymerisationserscheinungen bzw. Umwandlungen von sogenannten artverschiedenen Modifikationen ineinander, Entmischungen u. Zerfall einer Krystallart unter Bldg. neuer Krystallarten verschied. Zusammensetzung). Weiter können Rkk. unter Bldg. neuer Krystallarten stattfinden, begleitet von Stoffverlust oder Stoffaufnahme (Dehydratationen, Dissoziationen von Carbonaten zu Oxyden usw.) Zum Schluß werden die Rkk. zwischen verschied. Krystallarten unter Bldg. neuer Arttypen besprochen. Als Beispiel wird die Bldg. von Plagioklas u. Hornblende aus Augit u. Granat in vielen Eklogiten angeführt. (J. Arvid-Hedvall Festschrift 1948. 403—28. 18/1.) 139.371

Hans Ramberg, *Radiale Diffusion und chemische Stabilität im Schwerefeld*. Theoret., u. zwar vom thermodynam. Standpunkt aus werden behandelt die Stabilität von Mischkrystallen u. magmat. Schichten im Schwerefeld u. die gravitative Stabilität von stöchiometr. zusammengesetzten Krystallen. In dem letzteren Falle werden die folgenden Fälle besprochen: das Syst. Fe-O<sub>2</sub> u. seine Verb., der Einfl. der Schwere auf die Stabilität der wasserhaltigen Mineralien, wie Glimmer u. Hornblende sowie die bekannte Rk. Calcit + Quarz  $\rightleftharpoons$  Wollastonit + CO<sub>2</sub>. Allg. kommt der Vf. zu den folgenden Feststellungen über den Einfl. der Schwere auf die vertikale Diffusion u. die metamorphe Differentiation: 1. In einer homogenen Phase werden die Elemente mit größerer fiktiver D. als die D. der Phase allmählich nach größeren Tiefen zu angereichert. Elemente mit kleinerer fiktiver D. werden in höheren Schichten konz.; 2. in heterogenen Systemen mit verschied. Phasen werden die Elemente mit großer fiktiver D. diskontinuierlich in abwärtiger Richtung angereichert, weniger dichte Elemente dagegen diskontinuierlich nach oben zu, so daß die einzelnen Phasen konzent. Schichten in der Erdkruste bilden; 3. interion. Bindungskräfte werden jedoch diese gravitative Anordnung stören. Elemente mit kleiner fiktiver D., aber starker Anziehung zu dichteren Phasen können in dieser Phase in großer Tiefe absorbiert werden. Andererseits werden Elemente mit hoher fiktiver D. u. starker Anziehung an weniger dichte Phasen sich in diesen leichten Phasen näher der Oberfläche konzentrieren. (J. Geology 56. 448—58. Sept. 1948. Chicago, Univ.) 110.378

M. L. Jackson, S. A. Tyler, A. L. Willis, G. A. Bourbeau und R. P. Pennington, *Verwitterungsablauf von tonigen Mineralien in Böden und Sedimenten*. I. Mitt. Die Reihenfolge in der Stabilität oder die Verwitterungsfolge von Mineralien, wie sie in den koll. Anteilen von Böden u. Sedimenten vorliegen, wird sowohl vom Standpunkt der angetroffenen Mineralien als auch vom Standpunkt der kristalchem. Eig. der Folge betrachtet. Eine Reihenfolge von 13 Stufen wird durch folgende Mineralien vertreten: Gips, Calcit, Hornblende, Biotit, Albit, Quarz, Illit, glimmerartige Mineralien, Montmorillonit, Kaolinit, Gibbsit, Hämatit u. Anatas. Der Verwitterungszustand eines Minerals wird als Prod. von Intensitätsfaktoren (Temp., Feuchtigkeit, Acidität, Oxydationsreduktionspotential) u. Kapazitätsfaktoren (Teilchengröße u. spezielle Natur der Mineralien) aufgefaßt, wobei noch der Zeitfaktor hinzutritt. Auf Grund der beobachteten Vorgänge werden folgende Verallgemeinerungen getroffen: 1. Gewöhnlich sind in dem koll. Anteil eines Bodenhorizonts drei bis fünf Mineralien aus der Verwitterungsreihe vorhanden, dabei sind ein oder zwei Mineralien vorherrschend, während andere Begleitmineralien in einem mit zunehmendem Abstand in der Reihe steigenden Grade abnehmen. 2. Mit zunehmender Verwitterung nimmt der Geh. an Mineralien aus den ersten Stadien der Verwitterungsreihe ab, während die folgenden wieder prozentual zunehmen. 3. Zwischenstufen können gelegentlich ausfallen, wobei eine für zwei Komponenten typ. Häufigkeitskurve entsteht, u. es können außerhalb der Reihenfolge sek. Lagerstätten, wie von Gips oder Calcit, auftreten. 4. Die Gleichungen für den Verwitterungsvorgang werden als umkehrbar aufgefaßt, wobei sie sich in Böden weitgehend nach rechts, in den Sedimenten weitgehend nach links verschieben. Aber alluviale u. äol. Sedimente, die einer dauernden Verwitterung unterliegen, setzen die Reihenfolge wie in ihren Ausgangsböden fort. 5. Die mineralog. Zus. der Bodenkoll. variiert nach den drei analogen Reihen, nämlich nach den geograph. (klimat.) Veränderungen, der Abhängigkeit der Teilchenoberfläche u. der Nähe der Erdoberfläche. 6. Die



Stabilität der Mineralien ist die Resultierende aus der Krystallstruktur u. den spezif. isomorphen Elementen. Durch die Vorgänge der Eluvation u. Illuvation treten Abweichungen vom stöchiometr. Verh. zwischen aufeinanderfolgenden Stufen auf. Der Gang oder die Richtung in der Reihenfolge wird durch das Ausgangsmaterial nicht beeinflußt. Die Vorgänge der Podsolbildung u. Lateritbildung unterscheiden sich hauptsächlich in dem Ausmaß der Oxydation u. in dem gemeinsamen Einfl. von Verwitterungsintensität · Zeit, müssen aber der Reihenfolge entsprechen, da sonst in sauren Böden ein vollkommen anderer Entkieselungsvorgang auftreten würde. Es wird gezeigt, daß Böden im allg. statt sich im stationären Zustand zu befinden, wie er mit dem Begriff des n. Bodens verbunden ist, sogar langsam einer Verwitterung unterliegen können. (J. physic. colloid Chem. 52. 1237—60. Okt. 1948. Madison, Wis., Univ.) 116.378

Julian R. Goldsmith, *Feste Lösungen in der Melilitgruppe*. Untersucht wurde zuerst das Syst.  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (Gehlenit)- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  („Na-Melilit“). Es wurde gefunden, daß  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bis zu 15 Gew.-% feste Lsgg. mit Gehlenit bildet; es ist dies äquivalent 3,85%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Brechungsindices von reinem Gehlenit ( $\omega = 1,669$ ,  $\varepsilon = 1,658$ ) fallen auf  $\omega = 1,644$  u.  $\varepsilon = 1,628$  für die feste Lsg. mit 15%  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Da  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nicht als unabhängige Verb. auskryst. sondern in  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  zerfällt, ist das Syst. bei den Solidustemp. unterhalb der Grenze der festen Lsg. nicht mehr länger binär. Gleiche Unterss. an dem Syst.  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (Ackermanit)- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ergaben, daß  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nicht in fester Lsg. von Ackermanit aufgenommen wird. An einem Gemisch von 45% Gehlenit, 45% Ackermanit u. 10%  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  konnte nach vollständiger Entglasung beobachtet werden, daß es hauptsächlich aus Melilitkrystallen u. einigen Prozent inhomogenen Materials bestand, woraus sich ergibt, daß von dem Gehlenit-Ackermanit-Gemisch weniger als 10%  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in fester Lsg. aufgenommen wird. Der hohe  $\text{Na}_2\text{O}$ -Geh. in manchen natürlichen Meliliten (bis zu 6%) kann auf Grund der vorliegenden Unterss. nicht durch feste Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in den Meliliten erklärt werden. — Es wurden weiter Verss. angestellt, um festzustellen, ob Calciumaluminat,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , feste Lsgg. mit Gehlenit bildet. Es hat zwar den Anschein, als ob etwa 10%  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  von Gehlenit in fester Lsg. aufgenommen werden, doch sind die experimentellen Unterlagen zu widersprechend, um endgültige Behauptungen aufstellen zu können. (J. Geology 56. 437—47. Sept. 1948. Chicago, Ill.) 110.380

## D. Organische Chemie.

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

Kurt Mislow, *Binäre Systeme einiger Carbonsäuren*. I. Mitt. *Systeme, die Benzoesäure oder substituierte Benzoesäure als eine Komponente enthalten*. Es werden die Erstarrungsdiagramme von 14 bin. Systemen, deren Komponenten arom. Carbonsäuren sind, aufgenommen. Hierbei werden folgende Ergebnisse erhalten: 1. *Benzoesäure* (I) - *Furancarbonsäure*: Eutektikum (E) 60% I u. 85°. 2. *I-Picolinsäure*: E. 53% I u. 115°. 3. *I-Nicotinsäure*: E. 90% I u. 115°. 4. *I-Isonicotinsäure*: E. 99% I u. 115°. 5. *I-Pyrazincarbonsäure*: E. 98% I u. 114°. 6. *I-Thiazolcarbonsäure*: E. 95% I u. 111°. 7. *I-2-Pyrrolcarbonsäure*: E. 93% I u. 115°. 8. *I-2-Thiophencarbonsäure*: E. 63% I u. 95°. Feste Lsg. bei ca. 90% I. 9. *I-3-Thiophencarbonsäure*: E. 40% I u. 103°. Feste Lsg. bei 90% I. 10. *o-Toluylsäure* (II) - *3-Methyl-2-thiophencarbonsäure*. Teilweise Bldg. einer festen Lsg. mit einem E. bei 75% II u. 88° u. einer Löslichkeitslücke von 48—100% II. 11. *p-Toluylsäure* (III) - *5-Methyl-2-thiophencarbonsäure* (IV): E. 25% III u. 116°. Feste Lsg. zwischen 80 u. 100% III. 12. *p-Brombenzoesäure* (V) - *5-Brom-2-thiophencarbonsäure* (VI): E. 3% V u. 183°. Feste Lsg. 80—100% V. 13. III-VI: E. 14% III u. 134°. 75—100% III feste Lösung. 14. IV-VI. Teilweise feste Lsg. mit E. bei 56% IV u. 117° u. Löslichkeitslücke zwischen 31 u. 77% IV. (J. physic. colloid Chem. 52. 729—40. April 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.) 350.400

Kurt Mislow, *Binäre Systeme einiger Carbonsäuren*. II. Mitt. *Systeme, die als Komponenten heterocyclische Säuren enthalten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Erstarrungsdiagramme von 11 bin. Systemen aufgenommen. Die Komponenten sind heterocycl. arom. Carbonsäuren. 1. *Picolinsäure* (I) - *Nicotinsäure* (II): Eutektikum (E.) 87% I u. 122°. Feste Lsg. unterhalb 10% I. 2. *Isonicotinsäure* (III) - II: E. 18% III u. 215°. 3. III-I: E. 2% III u. 132°. 4. *I-Pyrazincarbonsäure* (IV): E. 95% I u. 130°. Feste Lsg. unterhalb 20% I. 5. II-IV: Teilweise feste Lsg. mit einem E. bei 55% II u. 202° u. einer Löslichkeitslücke zwischen 50 u. 82% II. 6. II-IV: E. 12% II u. 207°. 7. II-5-Thiazolcarbonsäure (V). Teilweise feste Lsg. mit einem E. bei 26% II u. 200° u. einer Löslichkeitslücke zwischen 0 u. 35% II. 8. *2-Thiophencarbonsäure* (VI) - V: E. 89%



VI u. 116°. 9. VI-Furancarbonsäure (VII): Die beiden Komponenten bilden feste Lsgg. mit einem Minimum bei 54% VI u. 100°. 10. 2-Pyrrolcarbonsäure (VIII)-VII: E. 15% VIII u. 124°. 11. VIII-VI: E. 5% VIII u. 124°. Feste Lsgg. zwischen 60 u. 70% VIII. (J. physic. colloid Chem. 52. 740-49. April 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.) 350.400

Fritz Seel, *Zur Theorie der Additions- und Substitutionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Nimmt man an, daß Additionen u. Substitutionen an ungesätt. KW-stoffen über eine gemeinsame Vorstufe verlaufen, bei der eine Addition an nur ein C-Atom eingetreten ist, so lassen sich weitgehende Voraussagen über den Verlauf derartiger Rkk. machen, wenn man gleichzeitig die Änderung der engeren Lage der Ausgangsverb. sowie der Zwischen- u. Endstufe durch den Mesomericoeffekt berücksichtigt. Diese Änderungen werden mittels der Methoden der quantenmechan. Valenztheorie berechnet, u. die Ergebnisse der Rechnung können auch auf anschauliche Weise qualitativ interpretiert werden. Man gelangt hierdurch zu wertvollen Erkenntnissen über Zusammenhänge zwischen Konst. u. Reaktivität ungesätt. KW-stoffe, bes. wird die Ursache ihrer Zerteilung in Olefine u. arom. Verbb. erklärt. Es ergibt sich die einfache zu handhabende Regel, daß der Mesomericoeffekt Rkk. von Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen über Stufen mit größtmöglicher Anzahl von Valenzformeln lenkt. Nach den durchgeführten theoret. Betrachtungen hat dieses Prinzip an die Stelle desjenigen zu treten, welches in der einzelnen Valenzformel eine „Reaktionsformel“ erblickt. (Z. Naturforsch. 3a. 35-46. Jan. 1948. München, TH.) 207.400

Frank G. Ciapetta und Martin Kilpatrick, *Die elektrolytischen Effekte bei der Hydratation von Isobuten*. Untersucht wurde der Einfl. der Elektrolytkonz. auf die Geschwindigkeit der Hydratation von Isobuten in wss. Lsgg. von starken Säuren sowie der schwächeren Chloressigsäuren. Von LUCAS u. EBERZ (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 460) war gefunden worden, daß die Rk.  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  in salpetersaurer Lsg. mit bezug auf Isobuten erster Ordnung ist u. daß ihre Geschwindigkeit bei konstanter Ionenstärke proportional der Säurekonz. verläuft. Da die Hydratation von Isobuten unter Volumenkontraktion verläuft, wurden die vorliegenden kinet. Unters. dilatomet. durchgeführt. Versuchstemp. waren in den meisten Fällen 25, 30 u. 35°. Untersucht wurden die Hydratationen in Ggw. der Säuren *Überchlorsäure, HCl, p-Toluolsulfonsäure, Mono-, Di- u. Trichloressigsäure*. Gefunden wurde, daß die elektrolyt. Effekte der drei ersten, starken Säuren u. von Trichloressigsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit größer sind, als man sie nach der BRÖNSTEDSchen Theorie der prim. Salzeffekte erwarten sollte. In Lsgg. der Trichloressigsäure erwiesen sich die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten als größer, als man annehmen mußte unter der Voraussetzung, daß die Rk. allein durch H-Ion katalysiert wird. Die mit Dichloracetat u. Monochloracetat gepufferten Lsgg. zeigten keine Andeutung irgendeiner bas. Katalyse des Kations von Isobuten oder einer Katalyse durch die mol. Säure. Aus den kinet. Messungen wurden die Dissoziationskonstanten von Trichlor- u. Dichloressigsäure berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 639-46. Febr. 1948. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and chem. Engng.) 110.400

Ernst Berliner und Frances J. Bondhus, *Hyperkonjugation*. II. Mitt. *Die konkurrierende Bromierung von Benzol und tert.-Butylbenzol*. (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2355.) Bromiert man ein äquimol. Gemisch von Bzl. u. tert.-Butylbenzol in 92%ig. Essigsäure bei Ggw. von überschüssigem Br<sub>2</sub>, so bilden sich die entsprechenden bromierten KW-stoffe in einem Verhältnis, aus dem hervorgeht, daß bei 25° das Verhältnis der Bromierungsgeschwindigkeiten etwa 115:1 zugunsten von tert.-Butylbenzol ist. Bei 45° beträgt das entsprechende Verhältnis 72:1. Die Bromierung von Bzl. verlangt daher eine höhere Aktivierungsenergie als die Bromierung des tert.-Butylbenzols. Da unter den gleichen Verhältnissen Toluol (vgl. I. c.) etwa viermal schneller bromiert wird als tert.-Butylbenzol, folgt, daß die Bromierungsgeschwindigkeit von Toluol etwa 465 mal größer ist als die von Benzol. Der Unterschied in den Bromierungsgeschwindigkeiten von Toluol u. tert.-Butylbenzol wurde erklärt (vgl. I. c.) durch eine Nichtbindungsresonanz vom Typ BAKER-NATHAN (C. 1936. II. 955), welcher C-H-Bindungen enthält. Der sehr viel größere Unterschied zwischen tert.-Butylbenzol u. Bzl. kann durch eine solche Resonanz nicht erklärt werden, da keine α-H-Atome für die Konjugation zur Verfügung stehen. Es wird gezeigt, daß die experimentellen Ergebnisse sich durch Hyperkonjugation unter Einschluß der C-H-Bindungen erklären lassen. Es wird ferner gezeigt, daß der sogenannte induktive Effekt der Alkylgruppen durch Hyperkonjugation erklärt werden kann; man kann daher annehmen, daß sich hierdurch der gesamte Effekt erklären läßt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 854-58. Febr. 1948. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr Coll., Marion Edwards Park Labor.) 110.400



H. Lenormant, *Die Peptidbindung*. Bei Peptiden findet Vf., daß die CO-Frequenz von  $5,8 \mu$  auf  $6,0 \mu$ ,  $6,4 \mu$  verschoben ist. Die Bande tritt bei  $6,0 \mu$  auf, wenn die Amidgruppe durch KW-stoff-Reste substituiert ist, z. B.  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Die  $6,4 \mu$ -Bande fehlt dann. Außer der  $6,0\mu$ -Bande tritt noch die  $6,4 \mu$ -Bande auf, wenn ein H-Atom der Amidgruppe durch Na ersetzt ist. Vf. schließt daraus, daß die N-Na-Bindung Ionencharakter hat. Eine restlos befriedigende Deutung der beobachteten Spektren kann er nicht geben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 107—09. April/Mai 1948. Paris, Sorbonne, Labor. des Recherches physiques.) 345.400

George Rappaport, *Ultrarote spektrale Reflexion zur Analyse organischer Stoffe*. Es wird darauf hingewiesen, daß organ. u. anorgan. Verb. selektive Reflexionsmaxima im Ultraroten in der Nähe der Frequenzen starker Schwingungen haben. Man kann mit der ultrarotspektroskop. Reflexionsmeth. die Grundschrwingungen von unlösl. Stoffen, die mit gewöhnlichen Methoden nicht meßbar sind, messen u. diese Stoffe identifizieren. Die reflektierenden Flächen wurden durch Pressung der Krystalle organ. Verb. in einer 20 t-Pressen hergestellt. Gemessen wurde z. B. das Ultrarotspekt. von Sulfanilsäure, Harnstoff, Celluloseacetat, Polystyrol, Polymethacrylsäuremethylester. Keine Zahlenangaben oder Spektren. (Physic. Rev. [2] 74. 115. 1/7. 1948. Wright-Patterson Air Force Base.) 345.400

Irving M. Klotz und Dieter M. Gruen, *Ultrarote Absorptionsspektren einiger Aminosäuren und ihrer Komplexe*. Die Ultrarotspektren im Bereich von  $5-9 \mu$  werden mitgeteilt für Glycin, Valin, Norleucin, ihre Natriumsalze u. Hydrochloride. Sie werden mit den Spektren von Capronsäure, Capronamid u. Kreatin verglichen. Kreatinin zeigt das Spekt. eines Amids. Bei der Komplexbldg. mit Natriumdodecylsulfat zeigen die Spektren von Argininhydrochlorid, Glycin u. Valin Frequenzverschiebungen, die durch Wasserstoffbrückenbindung erklärt werden. (J. physic. colloid Chem. 52. 961 bis 968. Juni 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) 345.400

Hermann Schüler, *Zum Mechanismus der Molekülfelder von Diderivaten des Benzols*. Vf. diskutiert die UV-Spektren ( $1800-4000 \text{ \AA}$ ) von monosubstituierten Acetophenonen u. Benzoesäuren, die als Substituenten die Gruppen  $\text{NH}_2$ , OH,  $\text{OCH}_3$  u.  $\text{CH}_3$  tragen. Neue Messungen an Acetophenon, o-, m-, p-Oxyacetophenon, o-, m-, p-Oxybenzoesäure u. o-, m-, p-Methoxybenzoesäure werden mitgeteilt. Die beobachteten Banden, deren spektrale Lage u. Intensität je nach Art u. Stellung des Substituenten variiert, werden der CO-Gruppe u. dem Bzl.-Ring zugeordnet. Frequenz- u. Intensitätsänderungen werden durch einen (in der Arbeit ausführlich erläuterten) „S-Effekt“, durch innere Wasserstoffbrücken bei o-Deriv. u. durch zwischenmol. Assoziation bei m- u. p-Deriv. gedeutet. (Z. Naturforsch. 3a. 313—22. Juni 1948. Hechingen, KWI für Physik, Max-Planck-Inst.) 345.400

H. A. Frediani, *Fluoreszenz fester Streptomycinsalze*. Feste Streptomycinpräpp., wie das Chlorid, Sulfat u. die Calciumchloridverb. sowie Dihydrostreptomycinhydrochlorid, zeigen nach Anregung mit langwelligem UV eine Fluoreszenz, die anscheinend mit dem Reinheitsgrad parallel geht, aber in Lsg. verschwindet. (Science [New York] 107. 344. 2/4. 1948. Rahway, N. J.) 116.400

Arthur I. Vogel, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution*. XIII. Mitt. *Aliphatische Carbonsäureester*. (XII. vgl. C. 1949. I. 972.) In Fortsetzung seiner Arbeiten untersuchte der Vf. unter den gleichen Bedingungen, wie sie in den vorst. Reff. (vgl. l. c.) angegeben sind, eine größere Anzahl von aliph. Carbonsäureestern. Aus den erhaltenen Werten ergab sich für die CO-O-Gruppe ein Beitrag zu dem Parachor von 63,4; die Beiträge derselben Gruppe zu den Refraktionen (für die C-, D-, F- u. G'-Linie) ergaben sich zu 6,173, 6,200, 6,261 u. 6,315. Der Beitrag zu der Mol.-Refr. (für die D-Linie) wurde zu 64,14 errechnet. Die Werte für den Beitrag von  $\text{O}_2$  in den Estern ergaben sich in der gleichen Reihenfolge zu 54,8, 3,601, 3,609, 3,660, 3,660 u. 38,43. Untersucht wurden die folgenden Verb. (Bezeichnung der Zahlenwerte wie in den vorst. Reff.): Ameisensäureäthylester  $63,5^\circ/767 \text{ mm}$ , 1,35983, 0,9229; Ameisensäurepropylester  $81,5^\circ/768 \text{ mm}$ , 1,37492, 0,9039; Ameisensäure-n-butylester  $106,5^\circ/765 \text{ mm}$ , 1,38903, 0,8917; Ameisensäure-n-amylester  $130,5^\circ/753 \text{ mm}$ , 1,39974, 0,8846; Ameisensäure-n-heptylester  $154^\circ/753 \text{ mm}$ , 1,40706, 0,8789; Ameisensäureisopropylester  $67,5-68^\circ/767 \text{ mm}$ , 1,36783, 0,8774; Ameisensäureisobutylester  $97,5^\circ/767 \text{ mm}$ , 1,38546, 0,8798; Ameisensäureisoamylester  $123,5^\circ/761 \text{ mm}$ , 1,39700, 0,8827; Essigsäuremethylester  $56^\circ/754 \text{ mm}$ , 1,36193, 0,9390; Essigsäureäthylester  $77^\circ/770 \text{ mm}$ , 1,37233, 0,9009; Essigsäurepropylester  $101,5^\circ/767 \text{ mm}$ , 1,38442, 0,8867; Essigsäureisopropylester  $88^\circ/759 \text{ mm}$ , 1,37730, 0,8718; Essigsäure-n-butylester  $125^\circ/755 \text{ mm}$ , 1,39406, 0,8813; Essigsäureisobutylester  $116^\circ/764 \text{ mm}$ , 1,39018, 0,8710; Essigsäure-sek.-butylester  $112^\circ/765 \text{ mm}$ , 1,38941, 0,8720; Essigsäure-tert.-butylester  $97,5^\circ/763 \text{ mm}$ , 1,38623, 0,8665; Essigsäure-n-amylester  $148^\circ/$



762 mm, 1,40228, 0,8745; *Essigsäureisoamylester* 141,5°/761 mm, 1,40535, 0,8719; *Essigsäure-n-hexylester* 168,5—169°/765 mm, 1,40919, 0,8718; *Propionsäuremethylester* 79°/762 mm, 1,37683, 0,9150; *Propionsäureäthylester* 98,5°/763 mm, 1,38200, 0,8917; *Propionsäurepropylester* 122°/767 mm, 1,39319, 0,8822; *Propionsäure-n-butylester* 145,5°/767 mm, 1,40101, 0,8750; *Buttersäuremethylester* 103°/774 mm, 1,38729, 0,8981; *Buttersäureäthylester* 121°/774 mm, 1,39222, 0,8790; *Buttersäurepropylester* 142,5°/772 mm, 1,39950, 0,8722; *Buttersäure-n-butylester* 165,5°/773 mm, 1,40637, 0,8692; *Buttersäure-n-amylester* 185°/757 mm, 1,41226, 0,8659; *Buttersäureisoamylester* 179,5°/780 mm, 1,41102, 0,8642; *Isobuttersäuremethylester* 91,5°/761 mm, 1,38299, 0,8884; *Isobuttersäureäthylester* 110°/762 mm, 1,38690, 0,8685; *Isobuttersäurepropylester* 134°/762 mm, 1,39552, 0,8643; *Isobuttersäure-n-butylester* 156°/762 mm, 1,40248, 0,8618; *Valeriansäuremethylester* 126,5°/766 mm, 1,39690, 0,8895; *Valeriansäureäthylester* 144°/762 mm, 1,40042, 0,8736; *Valeriansäurepropylester* 163,5°/750 mm, 1,40672, 0,8702; *Valeriansäure-n-butylester* 184°/753 mm, 1,41197, 0,8680; *Valeriansäure-n-amylester* 202°/749 mm (103°/33 mm), 1,41635, 0,8638; *Isovaleriansäuremethylester* 115,5°/760 mm, 1,39270, 0,8807; *Isovaleriansäureäthylester* 134°/771 mm, 1,39621, 0,8652; *Isovaleriansäurepropylester* 156°/755 mm, 1,40312, 0,8617; *Isovaleriansäure-n-butylester* 175,5°/755 mm, 1,40668, 0,8608; *n-Hexansäuremethylester* 148,5—149,5°/760 mm, 1,40494, 0,8850; *n-Hexansäureäthylester* 164,5—165°/752 mm, 1,40712, 0,8712; *n-Heptansäuremethylester* 171—171,5°/761 mm, 1,41152, 0,8815; *n-Heptansäureäthylester* 185,5—186°/764 mm, 1,41286, 0,8702; *n-Octansäuremethylester* 192°/759 mm, 1,41696, 0,8784; *n-Octansäureäthylester* 205,5—206,5°/742 mm, 1,41803, 0,8693; *n-Decansäuremethylester* 228°/758 mm, 1,42556, 0,8733; *n-Decansäureäthylester* 240°/760 mm, 1,42556, 0,8648; *n-Decansäurepropylester* 115°/4,5 mm, 1,42797, 0,8623; *n-Decansäure-n-butylester* 123°/4 mm, 1,43048, 0,8614; *n-Dodecansäuremethylester* 261,5 bis 262°/766 mm, 1,43188, 0,8702; *n-Dodecansäureäthylester* 272,5—273,5°/764 mm, 1,43108, 0,8618; *n-Dodecansäurepropylester* 140°/4 mm, 1,43350, 0,8617; *n-Dodecansäure-n-butylester* 153,5°/4,5 mm, 1,43620, 0,8603; *Oxalsäurediäthylester* 183,5°/764 mm, 1,41023, 1,0794; *Oxalsäuredipropylester* 211°/749 mm, 1,41646, 1,0186; *Oxalsäurediisopropylester* 191°/765 mm, 1,41281, 0,9947; *Oxalsäure-di-n-amylester* 139°/9 mm, 1,42887, 0,9662; *Oxalsäurediisoamylester* 127,5°/7 mm, 1,42712, 0,9609; *Bernsteinsäuredimethylester* 195°/759 mm, 1,41951, 1,1198; *Bernsteinsäurediäthylester* 81°/3 mm, 1,41981, 1,0416; *Bernsteinsäuredipropylester* 101,5°/3 mm, 1,42521, 1,0015; *Bernsteinsäurediisopropylester* 82°/3 mm, 1,41771, 0,9847; *Bernsteinsäure-di-n-butylester* 121°/3 mm, 1,42992, 0,9768; *Bernsteinsäurediisobutylester* 116°/4 mm, 1,42666, 0,9675; *Bernsteinsäure-di-n-amylester* 129°/2 mm, 1,43425, 0,9598; *Bernsteinsäurediisoamylester* 150°/9 mm (130°/4 mm), 1,43274, 0,9579; *Adipinsäuredimethylester* 120,5°/17 mm, 1,42832, 1,0625; *Adipinsäure-diäthylester* 134,5°/17 mm, 1,42767, 1,0088; *Adipinsäuredipropylester* 146°/9 mm, 1,43143, 0,9810; *Adipinsäurediisopropylester* 120°/6,5 mm, 1,42466, 0,9659; *Adipinsäure-di-n-butylester* 158,5°/7 mm, 1,43525, 0,9624; *Adipinsäure-di-n-amylester* 185,5°/10 mm, 1,43867, 0,9478; *Adipinsäurediisoamylester* 184,5°/13 mm, 1,43721, 0,9454; *Suberonsäuredimethylester* 120°/6 mm, 1,43380, 1,0238; *Suberonsäurediäthylester* 131°/5 mm, 1,43219, 0,9811; *Suberonsäuredipropylester* 165°/8 mm, 1,43535, 0,9621; *Suberonsäure-di-n-butylester* 175,5°/4,5 mm, 1,43852, 0,9483; *Sebacinsäurediäthylester* 156°/6 mm, 1,43660, 0,9640; *Sebacinsäuredipropylester* 178—179°/5 mm, 1,43913, 0,9495; *Methylmalonsäuredimethylester* 176—176,5°/761 mm, 1,41276, 1,0977; *Methylmalonsäure-diäthylester* 195,5—196°/773 mm, 1,41261, 1,0225; *Methylmalonsäuredipropylester* 222,5 bis 226°/771 mm, 1,41906, 0,9865; *Methylmalonsäure-di-n-butylester* 254,5—255,5°/761 mm, 1,42506, 0,9652; *Athylmalonsäuredimethylester* 85°/15 mm, 1,41781, 1,0669; *Athylmalonsäurediäthylester* 109°/24 mm, 1,41656, 1,0047; *Athylmalonsäuredipropylester* 123°/15 mm, 1,42246, 0,9748; *Athylmalonsäure-di-n-butylester* 145°/14 mm, 1,42732, 0,9566; *Propylmalonsäuredimethylester* 203,5—204°/760 mm, 1,42121, 1,0418; *Propylmalonsäurediäthylester* 221—221,5°/767 mm, 1,41966, 0,9873; *Propylmalonsäuredipropylester* 121°/6 mm, 1,42516, 0,9644; *Propylmalonsäure-di-n-butylester* 160°/9 mm, 1,42917, 0,9477; *n-Amylmalonsäuredimethylester* 104°/4,5 mm, 1,42767, 1,0042; *n-Amylmalonsäure-diäthylester* 113°/3,5 mm, 1,42546, 0,9652; *n-Amylmalonsäuredipropylester* 136,5°/4 mm, 1,42947, 0,9474 u. *n-Amylmalonsäure-di-n-butylester* 152,5°/3,5 mm, 1,43289, 0,9339. (J. chem. Soc. [London] 1948. 624—44. Mai. London, Woolwich Polytechnic.)

110.400

Arthur I. Vogel, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution*. XIV. Mitt. *Die Parachore und Refraktionen der Halogene*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Unter den gleichen Bedingungen, wie in den vorst. Ref. angegeben, wurde eine größere Anzahl verschied. Halogenverb. untersucht. Aus den erhaltenen Meßergebnissen wurden die Beiträge der Halogenatome zum Parachor wie folgt berechnet: Cl 55,2, Br 68,8, J 90,3, F 26,1; die Beiträge zu den Refraktionen für die C-, D-, F- u. G'-Linie ergeben sich zu Cl 5,821,



5,844, 5,918, 5,973; Br 8,681, 8,741, 8,992, 9,011; J 13,825, 13,954, 14,310, 14,620; F 0,81, 0,81, 0,79, 0,78. Die Beiträge zur Mol.-Refr. (für die D-Linie) wurden gefunden zu Cl 50,41, Br 118,07, J 196,27, F 21,84. Untersucht wurden die folgenden Verbb.: Äthylen-dichlorid 83°/762 mm, 1,44485, 1,2538; Propylen-dichlorid 96°/770 mm, 1,43928, 1,1578; Benzylchlorid 177°/760 mm, 1,53887, 1,1004; Trimethylen-dichlorid 119,5°/756 mm, 1,44871, 1,1878; Chloressigsäuremethylester 129°/756 mm, 1,42196, 1,2343; Chloressigsäureäthylester 142°/751 mm, 1,42151, 1,1498; Chloressigsäurepropylester 161°/764 mm, 1,42546, 1,1020; Chloressigsäure-n-butylester 179,5°/766 mm, 1,42967, 1,0713; Äthylen-dibromid 130,5°/758 mm, 1,53891, 2,1829; Propylen-dibromid 141,5°/770 mm, 1,52006, 1,9324; Trimethylen-dibromid 165°/759 mm, 1,52330, 1,9822; Bromessigsäurepropylester 176°/762 mm, 1,45177, 1,4122; Bromessigsäure-n-butylester 196°/760 mm, 1,45337, 1,3519;  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester 71°/26 mm, 1,44896, 1,4135; n-Tetradecylbromid 181°/21 mm, 1,46050, 1,0175; n-Hexadecylbromid 201°/19 mm, 1,46205, 0,9998; 2-Phenyl-äthylbromid 98°/12 mm, 1,55635, 1,3587; 2-Äthoxyäthylbromid 128°/768 mm, 1,44856, 1,3944; Tetrahydrofurylbromid 170°/755 mm (52°/4,8 mm), 1,48811, 1,4679; Trimethylenjodid 90,5°/9 mm, 1,64230, 2,5755; 2-Phenyläthyljodid 116°/12 mm, 1,60216, 1,6323; Jodessigsäurepropylester 72°/7 mm, 1,49762, 1,6817; Jodessigsäure-n-butylester 86°/7 mm, 1,49213, 1,5773; n-Amylfluorid 62—63°/767 mm, 1,35725, 0,7909; n-Hexylfluorid 88°/765 mm, 1,37118, 0,7960; n-Heptylfluorid 117°/779 mm, 1,38394, 0,8063; n-Octylfluorid 142,5°/760 mm, 1,39345, 0,8103; Fluorbenzol 84,5°/760 mm, 1,46573, 1,0240; p-Fluortoluol 115,5°/756 mm, 1,46884, 0,9975;  $\alpha$ -Fluornaphthalin 214°/759 mm (98°/17 mm), 1,59388, 1,1340; p-Chlortoluol 161,5°/769 mm, 1,52096, 1,0710; m-Dichlorbenzol 172,5°/760 mm, 1,54641, 1,2880; Benzolsulfonylfluorid 208,5°/753 mm, 1,49229, 1,3334 u. Benzolsulfonylchlorid 135°/25 mm, 1,55236, 1,3762. (J. chem. Soc. [London] 1948. 644—54. Mai. London, Woolwich Polytechnic.) 110.400

Arthur I. Vogel, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution*. XV. Mitt. Die Phenylgruppe. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Um den Beitrag der Phenylgruppe zum Parachor u. der Refraktion festlegen zu können, wurde eine Reihe isocycl. Verbb. unter denselben Bedingungen, wie in den vorst. Reff. beschrieben, untersucht. Der Beitrag der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe zum Parachor errechnete sich zu 188,3; die Beiträge zu den Refraktionen (für die C-, D-, F- u. G'-Linie) ergaben sich zu 25,239, 25,467, 26,036, 26,057. Der Beitrag zu der Mol.-Refr. (für die D-Linie) wurde zu 121,89 gefunden. Untersucht wurden die folgenden Verbb.: Benzoesäuremethylester 199°/775 mm, 1,51701, 1,0894; Benzoesäureäthylester 213,5°/775 mm, 1,50519, 1,0467; Benzoesäurepropylester 229,5°/766 mm, 1,50031, 1,0232; Benzoesäure-n-butylester 120°/11 mm, 1,49720, 1,0052; Phenyl-essigsäuremethylester 215°/760 mm, 1,50686, 1,0679; Phenyl-essigsäureäthylester 228°/753 mm, 1,49734, 1,0325; Phenyl-essigsäurepropylester 240°/753 mm, 1,49250, 1,0103; Phenyl-essigsäure-n-butylester 257°/753 mm, 1,48940, 0,9935;  $\beta$ -Phenylpropionsäure-methylester 232°/755 mm, 1,50297, 1,0432;  $\beta$ -Phenylpropionsäureäthylester 123°/11 mm, 1,49460, 1,0155;  $\beta$ -Phenylpropionsäurepropylester 126°/9 mm, 1,49131, 0,9983;  $\beta$ -Phenylpropionsäure-n-butylester 138°/5 mm, 1,48864, 0,9836; Chlorbenzol 131,5°/765 mm, 1,52481, 1,1074; Brombenzol 155°/755 mm, 1,55998, 1,4939; Jodbenzol 186°/750 mm (58°/6 mm), 1,62040, 1,8313;  $\alpha$ -Methylnaphthalin 240,5°/763 mm, 1,60923, 1,0123;  $\alpha$ -Chlornaphthalin 106,5°/5 mm, 1,63255, 1,1908 u.  $\alpha$ -Bromnaphthalin 125,5°/5 mm, 1,65805, 1,4839. (J. chem. Soc. [London] 1948. 654—58. Mai. London, Woolwich Polytechnic.) 110.400

H. M. Powell, *Die Struktur von Molekularverbindungen*. IV. Mitt. Clathratverbindungen. (III. vgl. C. 1948. II. 288.) Vf. bespricht einen neuen Typ von intermol. Verbb., in denen ein Mol. durch ein oder mehrere Moll. einer anderen Komponente derart umschlossen ist, daß es nicht aus seiner Lage entfernt werden kann, ohne daß die starken Kräfte, die die umschließenden Moll. zusammenhalten, überwunden werden. Vf. bezeichnet diesen Typ von Verbb. als Clathratverbb. von „clathratus“ eingeschlossen. Um die Umstände zu bestimmen, unter denen eine solche Verb. gebildet wird, ist es notwendig, die Bildungsbedingungen der Struktur zu betrachten, welche die zweite Komponente umschließt. Da angenommen wird, daß nur geringe Anziehungskräfte zwischen der einschließenden u. der eingeschlossenen Komponente bestehen, ist eine Verbindungs-bldg. nur zu erwarten, wenn ein spezieller Grund zur Bldg. des besonderen Typs von Käfigstruktur durch die eine Komponente vorliegt. Dies dürfte dann der Fall sein, wenn in den käfigbildenden Komponenten Atome vorhanden sind, die kovalent gebundene Gruppen von bestimmter Oberflächenausdehnung bilden u. gleichzeitig jede Gruppe an ihre Nachbarn an zwei oder mehr Punkten mittels anderer als kovalenter Bindungen bindet. An Hand bekannter Literaturdaten werden Beispiele angeführt, bei denen teils die Clathratstruktur vorliegt, teils zu erwarten ist. Unter den



Beispielen befinden sich solche, bei denen sich zwei oder mehr ident. Riesenmoll. durchdringen u. gegenseitig umschließen, u. solche, bei denen Käfigstrukturen passender Form Moll. einer zweiten Komponente fest umschließen u. Verb. liefern mit entweder festen oder variablen mol. Verhältnissen. Besprochen werden die folgenden Strukturen 1. Hexamethylisocyanidferrochloridtrihydrat (vgl. POWELL u. BARTINDOLE, J. chem. Soc. [London] 1945. 799), 2. Di-n-propylmonocyanogold (vgl. PHILLIPS u. POWELL, C. 1940. II. 305), 3. die Mol.-Verb. zwischen Hydrochinon u. SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, HBr, H·CO<sub>2</sub>H oder CH<sub>3</sub>·CN (vgl. PALIN u. POWELL, C. 1948. II. 288), 4. α-Hydrochinon (vgl. CASPARI, J. chem. Soc. [London] 1926. 2944), 5. die Polyphenole u. ihre Äther (vgl. GOMBERG u. CONE, Liebigs Ann. Chem. 376. [1910.] 237) sowie 6. die Cholsäuren (vgl. RHEINBOLT, Liebigs Ann. Chem. 451. [1927.] 256). (J. chem. Soc. [London] 1948. 61—73. Jan. Oxford, Univ. Museum, Labor. of chem. Crystallography.) 110.400

D. E. Palin und H. M. Powell, *Die Struktur von Molekularverbindungen*. V. Mitt. *Die Clathratverbindung von Hydrochinon und Methanol*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Krystallisiert man Hydrochinon aus W., A. oder Ae. um, so erhält man nadelförmige hexagonale Krystalle, während beim Umkrystallisieren aus Methanol stumpfe hexagonale Prismen mit rhomboedr. Endflächen erhalten werden. Röntgenaufnahmen von CASPARI (J. chem. Soc. [London] 1926. 2944; 1927. 1093) ergaben, daß die beiden Formen nicht nur morpholog., sondern auch strukturell verschieden sind. Er bezeichnete sie mit α- bzw. β-Hydrochinon. Bei früheren Unterss. der Vff. über die Struktur der Mol.-Verb. 3 Hydrochinon: SO<sub>2</sub> (vgl. C. 1948. II. 288) war bereits beobachtet worden, daß die Diagramme dieser Verb. denen des β-Hydrochinons sehr ähnlich sind. Schwenkaufnahmen u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben die Zelldimensionen  $a = 16,56 \pm 3$ ,  $c = 5,50 \pm 2$  Å, nicht ganz in Übereinstimmung mit den von CASPARI (l. c.) gefundenen Werten. Als Raumgruppe ergab sich, da ein schwacher pyroelektr. Effekt beobachtet werden konnte,  $R\bar{3} - C_3^4$ . Aus den Zelldimensionen u. der experimentell bestimmten D. ergab sich für die Zelle ein Wert von 1078 in Mol.-Gew.-Einheiten. Dieser Wert ist um 88 höher als der für eine Zelle mit 9 Hydrochinonmoll., wie CASPARI (vgl. l. c.) gefunden hatte. Analysen der Krystalle ergaben, daß diese auf je 3 Moll. Hydrochinon 1 Mol. Methanol enthalten. Das Methanol ließ sich durch azeotrop. Dest. mit W. entfernen. In Anlehnung an die bekannte Struktur der SO<sub>2</sub>-Mol.-Verb. wurde von der Methanolverb. eine FOURIER-Analyse parallel der c-Achse durchgeführt. Hierbei ergaben sich für die x- u. y-Parameter der einzelnen Atome die folgenden Werte: O (von Hydrochinon)  $x = 0,19_0$ ,  $y = 0,10_0$ , C<sub>1</sub>  $x = 0,26_1$ ,  $y = 0,13_1$ , C<sub>2</sub>  $x = 0,33_0$ ,  $y = 0,11_0$ , C<sub>3</sub>  $x = 0,26_1$ ,  $y = 0,18_0$ . Das Diagramm der Elektronendichte ist sehr ähnlich dem der SO<sub>2</sub>-Verbindung. Die Struktur besteht aus zwei sich gegenseitig durchdringenden Riesenmoll. von durch Wasserstoffbindungen gebildeten Hydrochinoneinheiten von je 3 Hydrochinonmolekülen. Die Methanoll. befinden sich eingeschlossen in Hohlräumen zwischen den beiden Riesenmolekülen. Sie sind derart angeordnet, daß ihre langen Achsen parallel der hexagonalen c-Richtung liegen. Die Struktur selbst ist nicht zentrosymmetrisch. (J. chem. Soc. [London] 1948. 571—74. Mai. Oxford, Univ. Museum, Labor. of chem. Crystallography.) 110.400

D. E. Palin und H. M. Powell, *Die Struktur von Molekularverbindungen*. VI. Mitt. *Der β-Typ von Clathratverbindungen des Hydrochinons*. (V. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden die krystallinen Verb. der Formel 3 Hydrochinon: M, wobei M SO<sub>2</sub> (I), Methylalkohol (II), CH<sub>3</sub>·CN (III), H·CO<sub>2</sub>H (IV), CO<sub>2</sub>(V), HCl(VI), HBr(VII), H<sub>2</sub>S(VIII) u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (IX) bedeutet. Alle Verb. kryst. hexagonal. I bildet gelbe hexagonale Prismen, hat die Brechungsindices (für die D-Linie)  $\omega = 1,62_0$ ,  $\epsilon = 1,65_0$  u. das Achsenverhältnis  $2c/a = 0,714$ ; II bildet farblose Prismen mit  $\omega = 1,63_0$ ,  $\epsilon = 1,62_1$ ,  $2c/a = 0,67$ ; III wie II mit  $\omega = 1,60_0$ ,  $\epsilon = 1,66_0$ ,  $2c/a = 0,78_0$ ; IV wie II mit  $\omega = 1,61_3$ ,  $\epsilon = 1,63_3$ .  $2c/a = 0,68_3$ ; V farblose Krystalle mit  $2c/a = 0,72_0$ ; VI farblos mit  $\omega = 1,63_0$ ,  $\epsilon = 1,62_6$ ,  $2c/a = 0,66_0$ ; VII braun mit  $2c/a = 0,66$ ; VIII farblos mit  $\omega = 1,65_1$ ,  $\epsilon = 1,63_6$ ,  $2c/a = 0,66$ , u. IX farblos mit  $\omega = 1,63_2$ ,  $\epsilon = 1,61_2$ ,  $2c/a = 0,65_7$ . Die einzelnen Verb. geben sehr ähnliche Röntgendiagramme, die Elementarkörperdimensionen schwanken nur in kleinen Grenzen: sie betragen für I  $a = 16,29$  (Å),  $c = 5,81$ ; II  $a = 16,56$ ,  $c = 5,55$ ; III  $a = 15,95$ ,  $c = 6,24$ ; IV  $a = 16,42$ ,  $c = 5,65$ ; V  $a = 16,17$ ,  $c = 5,82$ ; VI  $a = 16,55$ ,  $c = 5,46$ ; VII  $a = 16,57$ ,  $c = 5,48$ ; VIII  $a = 16,58$ ,  $c = 5,49$  u. IX  $a = 16,63$ ,  $c = 5,46$ . Es folgt hieraus, daß alle Verb. die gleiche Struktur besitzen, in der die Komponenten I—IX abgeschlossene Hohlräume innerhalb der Hydrochinonstruktur besetzen. Obwohl für je 3 Hydrochinonmoll. in der Käfigstruktur ein Hohlraum vorhanden ist, ist die Anzahl von Moll. pro Hohlraum zum Teil beträchtlich kleiner als 1, überschreitet jedoch nie die Zahl 1. Im Falle von II sind z. B. nur 0,3 Moll. für III bzw. II 0,99 bzw. 0,97 Moll. enthalten. Alle diese Strukturen, die bisher nur



für II bekannt war, bezeichnen Vff. als  $\beta$ -Typ des Hydrochinons. Die geringen Schwankungen in den Elementarkörperdimensionen der verschied. Verbb. sind bedingt durch die Dimensionen des eingeschlossenen Moleküls. (J. chem. Soc. [London] 1948. 815 bis 821. Juni. Oxford, Univ. Museum, Labor. of chem. Crystallography.) 110.400

G. Potapenko und D. Wheeler, *Anomale Dispersion und Absorption ultrakurzer elektromagnetischer Wellen in einigen Fettsäuren*. Messungen der DE. u. des dielekt. Verlusts mit 25-cm-Wellen an verd. Lsgg. von Ameisen-, Essig-, Propion- u. Buttersäure in Dioxan. Berechnung des effektiven Vol. des die Absorption bedingenden rotierenden Teils der Moll. zeigt, daß letztere als Ganzes rotieren, im Gegensatz zu den Alkoholen, bei denen sich nur die OH-Gruppe ins elektr. Wechselfeld einstellt. Vff. schließen daraus, daß die Carboxylgruppe mit dem übrigen Mol. starr verbunden ist. (Physic. Rev. [2] 73. 530. 1/3. 1948. California Inst. of Technol.) 292.400

D. H. Whiffen, *Messungen über die Absorption von Mikrowellen*. III. Mitt. *Verluste von Campher in Cyclohexan*. (II. vgl. C. 1947. 1737.) Unter Verwendung eines vollständig gefüllten Hohlresonators bestimmt Vf. die dielekt. Verluste von Campher (I) in Cyclohexan bei Temp. von 10—70° u. gegenüber Wellen von 1,3; 3,3 u. 10 cm Länge. Der Verlustwinkel ist der Konz. proportional u. steigt mit abnehmender Temp. an. Die Verluste lassen sich gut durch eine einzige DEBYE-Kurve darstellen. Die aus den Meßwerten berechnete Relaxationszeit von  $6,8 \cdot 10^{-12}$  Sek. bei 20° ist derjenigen des I in n-Heptan ( $6,5 \cdot 10^{-12}$  Sek.) fast gleich. Der Temp.-Koeff. der Relaxationszeit entspricht einer Aktivierungsenergie von 1,7 kcal in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert von I in n-Heptan. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2452—55. Juli 1948. Bell Telephone Laborr.) 211.400

Hans Jaffe, *Kompressions-piezoelektrische Koeffizienten monokliner Krystalle*. Auf Grund der Arbeit von MASON (C. 1948. I. 1279) nahm Vf. an, daß Äthylendiamintartrat den höchsten piezoelekt. Effekt aufweisen würde. Er fand aber nur  $\frac{1}{7}$  des erwarteten Effektes bei direkten Messungen. Vf. wies durch Messung der Ladungen an der Oberfläche des Krystalls nach, daß die von MASON angegebenen piezoelekt. Koeffizienten neu bestimmt werden müßten. Die korr. Werte werden mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 73. 1467. 15/6. 1948. Cleveland, O., Brush Development Co.) 287.400

N. W. Gregory und H. V. Tartar, *Die elektrische Leitfähigkeit und Dichte von Lösungen von Kalium-9,10-dioxytstearat und Kaliumstearat bei 60°*. Vff. bestimmten die Äquivalentleitfähigkeit u. die D. von K-9,10-Dioxytstearat (I) u. K-Stearat (II) in verd. KOH-Lsgg. bei 60°. Dies Lösungsm. soll eine Hydrolyse der Seifen ausschließen. Die hierfür notwendige KOH-Konz. berechnen Vff. auf Grund von Annahmen über die Dissoziationskonstanten der Fettsäuren. — Mit Hilfe der ONSAGERSchen Gleichung werden die Meßwerte durch Abzug der Eigenleitfähigkeit des KOH korr., doch sind für Konz. über dem krit. Punkt der Micellenldg. die so erhaltenen Werte etwas unsicher. — Die Äquivalentleitfähigkeit von I ist bedeutend größer als die des unsubstituierten Salzes. Bis zur krit. Konz. 0,0075n verhält sich I wie ein typ. schwacher Elektrolyt. Bei sehr kleinen Salzkonz. werden die Werte unsicher, da dann die Leitfähigkeit in der Hauptsache von der KOH-Konz. bestimmt wird. Der Knick in der Leitfähigkeitskurve am krit. Punkt ist nicht so groß wie für Sulfonate u. andere Seifen mit unsubstituierter C-Kette, was auf einen Einfl. der Hydroxylgruppen auf die Micellenldg. schließen läßt. — Für II konnte kein krit. Punkt beobachtet werden, wahrscheinlich liegt er in der Nähe von Konz. von 0,0005n. Das Salz zeigt im untersuchten Konzentrationsgebiet ( $0,4551 \cdot 10^{-3}$ — $140,06 \cdot 10^{-3}$ n) das Verh. eines koll. Elektrolyten. — Die Wrkg. der Hydroxylgruppen zeigt sich auch bei Betrachtung der D. der beiden Salze. Die D. der I-Lsgg. steigt steil linear mit der Konz. an, während die der Lsgg. des unsubstituierten Salzes nach einem nur anfänglich etwas größeren Anstieg mit der Konz. kaum noch zunimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1992—95. Juni 1948. Washington, Univ., Dep. for Chem. and chem. Technol.) 211.400

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen*. I. Mitt. *Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Benzol und n-Alkylbenzolen*. Ausarbeitung einer Meßmethodik für ganze Verbindungsreihen von systemat. variiertter Konstitution. Kleinere Werte von  $\Delta T$  als 0,05° lassen sich mit Sicherheit nicht mehr reproduzieren. Mit einem einfachen isothermen Calorimeter werden Mischungswärmen u. anschließend spezif. Wärmen mit Hilfe einer Calorifere gemessen. Das Syst. *Chlorex-Bzl.* hat einen kleinen temperaturabhängigen positiven Wärmebedarf u. eine kleine Vol.-Kontraktion. Das Zustandsdiagramm zeigt einen eutekt. Punkt. Auch alle Mischungswärmen der homologen Reihe *Chlorex-n-Alkylbenzole* sind endotherm, gegen x nahezu symm., sie nehmen in ihren  $\Delta H_{\max}$ -Werten von Syst. zu Syst. um ca. 43 cal/Mol Mischung zu. Das Syst. *Chlorex-Toluol* weist noch eine schwache Kon-



traktion auf. Die sämtlichen anderen Systeme zeigten Dilatation. Das Zustandsdiagramm *Chlorex-n-Octylbenzol* hat einen eutekt. Punkt; hiernach sind alle Systeme in der fl. Phase unbegrenzt mischbar. Aus den Zustandsdiagrammen werden die mol. Gefrierpunktserniedrigungen u. mol. Schmelzwärmen ermittelt. (Mh. Chem. 79. 162—77. Juni 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 401.400

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen. II. Mitt. Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Cyclohexan und Methylcyclohexan.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. findet bei den beiden untersuchten Systemen einen sehr großen positiven Wärmebedarf, wobei der des *Cyclohexansyst.* der größere ist. Die  $\Delta H$ -Kurven sind unsymmetrisch. Die Mischungswärmen beider Systeme zeigen negative Temp.-Koeffizienten (beim *Methylcyclohexansystem* größer). Beide Systeme zeigen Dilatation. Das Zustandsdiagramm des Syst. *Chlorex-Cyclohexan* zeigt eine kleine, das des *Methylcyclohexansyst.* eine fast über den ganzen Konzentrationsbereich reichende Mischungslücke. Es werden die beiden mol. Gefrierpunktserniedrigungen u. mol. Schmelzwärmen berechnet. (Mh. Chem. 79. 223—32. Aug. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 401.400

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen. III. Mitt. Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. findet bei den physikal. Konstanten der *Dimethylbenzole* u. des *Pseudocumols* zum Teil auffallend große Unterschiede in bezug auf die EE. im Vgl. zu den bis dahin gemessenen. Die Mischungswärmen aller *Dimethylbenzole* mit *Chlorex* sind endotherm u. nehmen von *p-* über *o-* zu *m-Xylol* zu, diejenige des Syst. *Chlorex-Pseudocumol* erweist sich als noch stärker isotherm. Beim Syst. *Chlorex-p-Xylol* zeigte  $\Delta V$  wechselnde Vorzeichen. Die anderen *Dimethylbenzolsysteme* weisen Dilatation im gesamten Konzentrationsbereich auf. *Chlorex-Pseudocumol* zeigt stärkere Dilatation als die *Xyloisysteme*. Das Zustandsdiagramm *Chlorex-Pseudocumol* hat ein Eutektikum. Vf. berechnet die mol. Gefrierpunktserniedrigungen u. mol. Schmelzwärmen. (Mh. Chem. 79. 233—42. Aug. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 401.400

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen. IV. Mitt. Mischungswärmen und Volumeffekte beim System Chlorex-Styrol.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. trocknet techn. *Styrol*, mit *Hydrochinson* stabilisiert, über *Silicagel* u. dest. es im Vakuum fraktioniert im  $N_2$ -Strom. Unmittelbar danach werden die physikal. Konstanten des *Styrols* gemessen. Die Mischungswärme des Syst. *Chlorex-Styrol* erweist sich als sehr klein u. hat wechselnde Vorzeichen. Es wird ein positiver Temp.-Koeff. der Mischungswärme gefunden. Schwache Kontraktion. Aus dem Vgl. mit dem Syst. *Chlorex-Äthylbenzol* ergibt sich, daß das Auftreten der Doppelbindung eine Festigung des innermol. Gefüges bedingt, daher bessere Löslichkeit von *Styrol* in *Chlorex* u. umgekehrt als von *Äthylbenzol* in *Chlorex* u. umgekehrt. (Mh. Chem. 79. 243—47. Aug. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 401.400

H. Tschamler und R. Reiberger, *Über binäre flüssige Mischungen. V. Mitt. Molrefraktion, Molpolarisation, molekulare Oberflächenspannung und Viscosität von Mischungen aus Chlorex und verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Messung der Brechungszahlen mit PULFRICH-Refraktometer mit Eintauchthermostat (Natriumdampfampe), der DE. mit Dielkometer, der Oberflächenspannung nach dem Verf. der capillaren Steighöhen in einem Wasserthermostaten angegebener Konstanz (Ermittlung der Temp.-Konstanten mittels Leitfähigkeitswasser, Bzl. u. Toluol sowie Viscositätsmessung nach UBELLOHDE). — Besprechung der physikal. Größen der Reinstoffe *Bzl.*, *Toluol*, *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan*, verschied. *Polymethylbenzole*, *Äthylbenzol*, *Styrol* u. *Chlorex* in bezug auf ihren Mol.-Bau sowie Besprechung der gegenseitigen Beeinflussung derselben physikal. Größen der untersuchten Reinstoffe in der homologen Reihe der *Alkylbenzole* in Mischungen mit *Chlorex*. (Mh. Chem. 79. 394 bis 409. Okt. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 401.400

Ss. Bulygin und W. Osstroumow, *Fließpotentiale einer anisotropen Flüssigkeit.* Es werden die Fließpotentiale des *p-Azoxyanisols* (I) im isotropen u. anisotropen Zustand gemessen, wobei die Methodik der Messungen für Temp. über 100° ausgearbeitet werden mußte. Die App. besteht aus einer Elektrodenzelle mit verbindenden Röhrrchen. Die Isolation wird durch Quarzröhren mit darüber geschobenem Gummischlauch bewirkt. Die Potentialdifferenz der Elektroden wird mit einer Aufstellung nach dem Schema FISCHER-HILDEBRANDT gemessen, ein Elektrometer nach BARTELS diente als Nullinstrument. — Es wird eine direkte Abhängigkeit des Fließpotentials  $E$  vom Druck  $P$  gefunden. Bei steigender Temp. sinkt  $E/P$ . Die Ladung des Glases

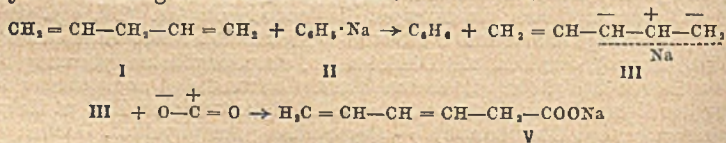


ist „+“ gegenüber I, „-“ gegen dest. H<sub>2</sub>O. Beim Übergang in den isotropen Zustand (132°) erleidet E/P einen Sprung. Das ζ-Potential der Trennungsfläche, nach HELMHOLTZ berechnet ( $\zeta = 1,153 \cdot 10^{10} E \cdot \kappa \cdot \eta / P \cdot D$ . wird für die Trennungsfläche Glas-I für 122–144° gegeben, ζ fällt mit steigender Temp. bis zum Aufhellungspunkt (132°). (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 1–6. Jan./Febr. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Physikal. Inst.) 261.400

Manuel N. Fineman und James W. McBain, *Das osmotische Verhalten einiger Kolloidelektrolyte auf Grund von Messungen mit der Dampfspannungsapparatur nach Hill-Baldes*. Wegen der geringen Löslichkeit der geprüften Koll.-Elektrolyte, die eine kryoskop. Messung nicht zuläßt, bedienen sich Vff. der etwas abgeänderten Dampfspannungsapp. von HILL u. BALDES, die auch als thermoelekt. Osmometer bezeichnet wird. Unter Benutzung von K-Laurat als Bezugssubstanz bei 25 u. 50° werden die Kurven für den osmot. Koef. in Abhängigkeit von der Konz. für eine Reihe von Seifen u. Netzmitteln aufgenommen: *K-Myristat u. -Oleat, Na-Laurat, -Myristat u. -Oleat, Cetylpyridiniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid u. Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid*. Zum Vgl. sind die für ideale, 1–1-wertige Elektrolyte nach DEBYE-HÜCKEL charakterist. Geraden eingetragen. Gleichzeitig wird mit Rhodamin 6 G bzw. Niagarahimmelblau u. Bromkresolpurpur als Indicatoren die krit. Micellenkonz. bestimmt; man erhält nach diesem Verf. nicht so genaue u. etwas zu niedrige Werte im Vgl. zu dem osmot. Verfahren. Auch für die koll. Elektrolyte ergeben sich geradlinige Beziehungen zwischen Konz. u. relativer Dampfdruckerniedrigung, nur gehen diese Geraden nicht wie bei idealen 1–1-wertigen Elektrolyten durch den Koordinatenursprung. Aus der Neigung der Geraden läßt sich auf geradkettige, verzweigt-kettige u. polycycl. Verbb. schließen. Innerhalb des geprüften Bereichs zwischen 0 u. 50° scheint der osmot. Koef. mit der Temp. nur wenig anzusteigen. (J. physic. colloid Chem. 52. 881–96. Mai 1948. Stanford, Calif., Univ.) 116.400

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

R. Paul und S. Tchelitcheff, *Untersuchungen über die β-Diäthylenkohlenwasserstoffe*. I. Mitt. *Beweglichkeit des Wasserstoffs in der Methylengruppe des 1.4-Pentadiens (oder Divinylmethans)*. Das H-Atom der CH<sub>2</sub>-Gruppe verschied. KW-stoffe (*Cyclopentadien, Diphenylmethan, Inden, Fluoren* usw.) ist durch Na oder K ersetzbar. Vff. untersuchen den aliph. KW-stoff *Divinylmethan (I)* u. stellen fest, daß dieser unter gleichen Bedingungen nicht mit Alkalimetallen oder GRIGNARD-Verbb. reagiert, aber sich mit *Phenyl-Na (II)* zu *Divinylmethyl-Na (III)* umsetzen läßt. I ist also „saurer“ als Benzol. Mit CO<sub>2</sub> bildet III eine Säure der Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>COOH (IV). Sie stellt nicht die *Divinylessigsäure* dar, da durch katalyt. Hydrierung nicht *Diäthylessigsäure*, sondern *Capronsäure* entsteht. Die Doppelbindungen von IV sind konjugiert, da IV sowie dessen *Äthylester* mit *Maleinsäureanhydrid (VI)* in mol. Verhältnis reagiert. Eine Doppelbindung muß endständig sein, da die Ozonisation der Säure pro Mol. ein Mol. CH<sub>2</sub>O liefert. Es wird angenommen, daß IV die *3.5-Hexadiensäure (V)* darstellt, die durch Allylverschiebung entstanden sein muß:



Die magnet. Suszeptibilität von IV wird zu  $-60,9 \cdot 10^{-8}$  CGS-Einheiten bestimmt. Für V errechnet sich  $-60,39 \cdot 10^{-8}$ , für *Sorbinsäure (VII)* =  $-60,89 \cdot 10^{-8}$  CGS-Einheiten. VII läßt sich ausschließen, da IV nicht wie VII decarboxyliert wird u. durch einfaches Erhitzen seines K-Salzes in das K-Salz von VII übergeht. — III reagiert mit *Allylchlorid (VIII)* zu *1.3.7-Octatrien (IX)* u. mit *Benzylchlorid (X)* zu *1-Phenylhexadien-3.5 (XI)* u. *3-Benzylpentadien-1.4 (XII)*.

Versuche: *Divinylmethan (I)*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, wird dargestellt aus *Pentenylacetat* nach PAUL u. NORMANT (Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 11. [1944.] 365) oder aus *1.5-Pentandiol* nach SCHNEPP u. GELLER (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 53). Vff. geben einen vergleichenden Überblick beider Methoden. — *Hexadien-3.5-säure (V)*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Eine aus Na u. Chlorbenzol bereitete Lsg. von II wird bei Zimmertemp. mit I in trockenem Bzl. umgesetzt. Man überläßt die Mischung eine Nacht sich selbst, versetzt mit großem Überschuß fester CO<sub>2</sub>, dest. fraktioniert, wobei die Hälfte polymerisiert. V, Kp.<sub>6</sub> 102 bis 103°, D<sub>20</sub> = 1,033, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4850; leicht bewegliche Fl. vom Geruch der Phenyl-



essigsäure, unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln. Polymerisiert leicht bei Zimmertemp.; die Polymeren sind unlösl. in Äther. Gasförmiges CO<sub>2</sub> oder Ersatz des Na in II durch andere Alkalimetalle zeitig schlechtere Resultate. Die Ozonisierung nach DŒUVRE (C. 1936. II. 142) liefert 65% CH<sub>2</sub>O. — *Hexadien-3.5-säureäthylester* (XIII), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Man verestert V mit absol. A. in Ggw. von CCl<sub>4</sub> über einer Kolonne mit 20 Böden u. entfernt W. durch azeotrope Dest., Ausbeute 61%, Kp.<sub>11</sub> 69—71°; bewegliche Fl., unlösl. in W., D.<sup>20,5</sup><sub>4</sub> = 0,937; n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,4637. — *Hexadien-3.5-säureamid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON, aus XIII u. NH<sub>3</sub> bei 60°, Schuppen aus Cyclohexan, F. 103°. — *Capronsäure* (XIV), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrierung des Na-Salzes von V mit RANEX-Ni in A. unter 50 at u. bei Zimmertemp., Ausbeute 86%. — *Capronsäurechlorid* (XV), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OCl, aus XIV u. SOCl<sub>2</sub>, Kp. 149,5°. — *Capronsäureamid*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON, aus XV u. NH<sub>3</sub> in Ae., aus Cyclohexan, F. 100°. — *Capronsäureamid*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON, aus XV u. Anilin, aus Cyclohexan, F. 97°. — *1.2-Anhydrodicarboxycyclohexen-4-yl-3-essigsäure* (XVIa), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus V u. VI in Ae., Ausbeute 50%, Blättchen aus Bzl., F. 153°. — *1.2-Anhydrodicarboxycyclohexen-4-yl-3-essigsäureäthylester* (XVIb), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus XIII u. VI wie vorst., Blättchen aus Cyclohexan, F. 61°. — *Sorbinsäure* (VII), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, aus V u. 30%ig. wss. KOH bei 100° während 5 Stdn., 65% Ausbeute, F. 134°. — *1.3.7-Octatrien* (IX), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, aus III unter Zugabe von VIII bei 30° u. 3std. Erhitzen zum Sieden, Kp. 119—121°, 15% Ausbeute; reagiert mit VI unter Bldg. alkalilösl. Harze. Die Ozonisierung von IX liefert 95% CH<sub>2</sub>O (entsprechend 2 endständigen Doppelbindungen). — *1.2.3.4.7.8-Hexabromoctan* (XVII), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>, aus IX in CCl<sub>4</sub> bei —17° bis —8° u. Br, 28% Ausbeute, Nadeln aus Methanol, F. 106°, daneben ein dickes Öl (Ausbeute 65%), Kp.<sub>4</sub> 246—250° (unter teilweiser Zersetzung). Es wird als *Pentabromocten* oder als ein Gemisch unreiner *Hexabromoctane* angesprochen. — *n-Octan*, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, durch Hydrierung von IX bei 20° u. Normaldruck an Pt-Schwarz, Kp. 125°. — Umsetzung von III mit X wie vorst. ergibt eine sehr komplizierte Mischung, aus der sich durch zahlreiche Rektifikationen 3 Fraktionen ausscheiden lassen; 1. Fraktion: *1-Phenylhexadien-3.5* (XI), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, Kp.<sub>3</sub> 81—83°; D.<sup>19</sup><sub>4</sub> = 0,910; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,427. 2. Fraktion: Stereoisomeres XI, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, Kp.<sub>2</sub> 78—80°; D.<sup>19,5</sup><sub>4</sub> = 0,902; n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = 1,5355. 3. Fraktion: *3-Benzylpentadien-1.4* (XII), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, Kp.<sub>3</sub> 67—69°. Fraktion 1 u. 2 geben mit VI das gleiche Addukt: *3-Benzylcyclohexen-(4)-1.2-dicarbonensäureanhydrid* (XVIII), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 125°. *3-Benzylpentan*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>, aus der 3. Fraktion (XII) durch Hydrierung, Kp. 216°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 108—15. Jan./Febr. 1948. Vitry-sur-Seine, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Laborr. de Recherches.) 409,435

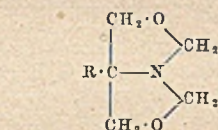
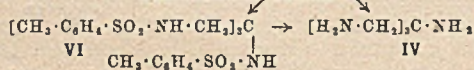
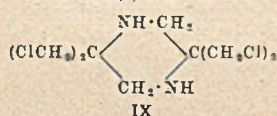
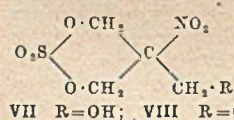
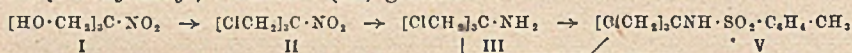
**Godfrey Fort und Andrew McLean, Kondensation von Nitromethan mit Aldehyden. Derivate von 1-Nitropenten-(3)-ol-(2).** Die nachst. beschriebenen Umsetzungen von Nitromethan mit Crotonaldehyd stimmen überein mit den von DEGERING u. SPRANG (A. P. 2 332 482) berichteten Kondensationen von Nitroparaffinen mit ungesätt. aliph. Aldehyden. Bei den Verss. zur Darst. von *1-Nitropentadien-(1.3)* aus *1-Nitropenten-(3)-ol-(2)* (I) durch Acetylierung u. Dehydroacetylierung in Ggw. von Na-Acetat wurde eine instabile Fl. erhalten, die sich an der Luft oder rascher in Ggw. von Na-Methylat zu einem gelblichen Harz polymerisiert. I liefert bei der katalyt. Red. geringe Mengen *1-Aminopentanol-(2)*, dessen N-Benzoylderiv. bei der Oxydation mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Essigsäure *1-Benzaminopentanon-(2)* ergibt. Bei der Darst. von *1-Nitro-2-acetoxypenten-(3)* wurde eine Verb. vom F. 102,5—103° erhalten, in der möglicherweise ein Dimeres von I vorliegt.

Versuche: *1-Nitropenten-(3)-ol-(2)* (I), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, aus Nitromethan u. Crotonaldehyd in methylalkohol. KOH oder NaOH bei Ggw. von Chinol unterhalb 30°, gelbe Fl., Kp.<sub>2</sub> 91—100°; zers. sich lebhaft bei 190—200° u. bei Luftzutritt bei niederen Temperaturen. — *1-Nitro-2-acetoxypenten-(3)* (II), C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus I u. Acetylchlorid bei 30—35°, Fl., Kp.<sub>2</sub> 96—101°; zers. sich heftig bei 200° (Badtemperatur). — *1-Nitro-2-[3.5-dinitrobenzoyloxy]-penten-(3)*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. 3.5-Dinitrobenzoylchlorid, Nadeln aus A. + Pae. oder verd. Methanol, F. 75,5—77°. — *1-Nitropentadien-(1.3)*, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus II bei der Dest. in Ggw. von Na-Acetat u. Chinol im N<sub>2</sub>-Strom, Kp.<sub>3</sub> 88 bis 90°; polymerisiert sich bei Zimmertemp. zu einem bräunlichen Harz; die Polymerisation wird durch Na-Methylat in Dioxan bei 0° beschleunigt. — *Tris-(2-cyanäthyl)-nitromethan*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus I u. 3 Mol Acrylonitril bei Ggw. von Triton B (40%ig. wss. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) in Dioxan unterhalb 28°, Nadeln aus Methanol, F. 112,5—113°. — Verb. (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>, aus II bei der Dest. unter 3 mm Druck, Krystalle aus A., F. 102,5—103°. Gibt bei der Red. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von überschüssigem Pd-Schwarz eine Verb., die ein bei 265—270° schm. Pikrat liefert. — *1-Aminopentanol-(2)*, C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ON, aus I bei der Red. mit H<sub>2</sub> in A. bei Ggw. von RANEX-Ni unter 80 at bei 35—40°, blaßgelbe Fl., Kp.<sub>3-5-4</sub> 75—80°. Gibt mit Nitroharnstoff eine in Nadeln vom F. 240° zers. kristallisierende Verbindung. — *1-Benzaminopentanol-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N,

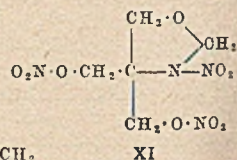


Plättchen aus Bzl., F. 112—113,5°. — 1-Benzaminopentanon-(2), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Essigsäure, Plättchen aus PAe., F. 61,5—62,5°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1967—09. Nov. Stevenston, Ayrshire, Nobel House.) 117.458

Godfrey Fort und Andrew McLean, *Derivate des Tris-(oxymethyl)-nitromethans*. Das von KLEINFELLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929.] 1582) aus *Tris-(oxymethyl)-nitromethan* (I) durch aufeinanderfolgende Chlorierung mit PCl<sub>5</sub> u. Red. mit SnCl<sub>2</sub> gewonnene *Tris-(chlormethyl)-aminomethan* (III) wurde in besserer Ausbeute mit Hilfe von SOCl<sub>2</sub> u. Pyridin u. nachfolgender Red. mit Fe + Salzsäure dargestellt. Mit geringeren Mengen des Chlorierungsreagens bildet sich nebenher das *cycl. Sulfat* VII u. eine *Verb.* C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>NClS, der wahrscheinlich die entsprechende Formel VIII zukommt. III erwies sich als eine leicht destillierbare Fl. u. bildet ein Hydrochlorid. Durch längeres Erhitzen mit oder ohne Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entsteht 2,2,5,5-Tetrakis-(chlormethyl)-piperazin (IX). Mit der Na-Verb. des p-Toluolsulfonamids setzt sich II nicht um, III reagiert damit heftig unter Zers., V liefert mit p-Toluolsulfonamid bei 140° *Tris-p-toluolsulfonaminomethyl-p-toluolsulfaminomethan* (VI), das bei der Hydrolyse mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Disulfat des Tetramins übergeht, aus dem die freie Base (IV) erhältlich ist, die aber vorteilhafter durch Erhitzen von III mit überschüssigem NH<sub>3</sub> in verd. A. dargestellt wird. Verss., durch Nitrierung von X *Tris-(nitroxymethyl)-nitroaminomethan* zu gewinnen, waren ohne Erfolg; stattdessen wurde eine geringe Menge von 3-Nitro-4,4-bis-(nitroxymethyl)-oxazolidin (XI) gebildet.



X R = HO·CH<sub>2</sub>; XII R = CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>

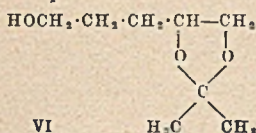
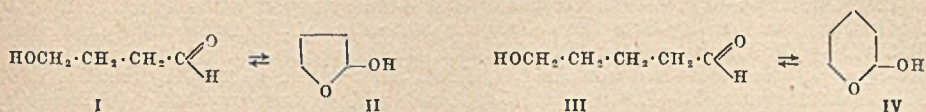


Versuche: *Tris-(chlormethyl)-nitromethan* (II), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>, aus *Tris-(oxymethyl)-nitromethan* (I) u. überschüssigem SOCl<sub>2</sub> in Pyridin bei 40—50°, später bei 95—100°, Nadeln aus 70%ig. A., F. 102—104°, Ausbeute 72,5%. — 2-Nitro-2-chlormethyltrimethylensulfat (VIII), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>NClS, als Neben- oder gelegentlich als Hauptprod. aus I mit SOCl<sub>2</sub>, Nadeln aus Aceton + PAe. oder A.; erweicht oberhalb 78° u. schm. bei 86—89°, sublimierbar. — 2-Nitro-2-oxymethyltrimethylensulfat (VII), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NS, Krystalle aus Chlf., F. 105—106°. — *Tris-(chlormethyl)-aminomethan* (III), C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NCl<sub>3</sub>, aus II bei der Red. mit Fe + konz. HCl in Bzl. oder mit SnCl<sub>2</sub> in A., Kp.<sub>65</sub> 75—84°; Hydrochlorid, Krystalle aus A. + Aceton, F. 244—246° Zers.; Pikrat, F. 178°. — *N-(m-Nitrobenzyliden)-tris-(chlormethyl)-aminomethan*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Krystalle aus A. + PAe., F. 83—84,5°. — 2,2,5,5-Tetrakis-(chlormethyl)-piperazin (IX), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, bei 7std. Erhitzen von III auf 120°, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 105—106°. Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin eine Verb. vom F. 210—215° Zers.; liefert mit überschüssigem p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp. 1-p-Toluolsulfonyl-2,2,5,5-tetrakis-(chlormethyl)-piperazin, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S, Nadeln aus Essigsäure, F. 138 bei 140°, u. 1,4-Bis-p-toluolsulfonyl-2,2,5,5-tetrakis-(chlormethyl)-piperazin, C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Prismen aus CCl<sub>4</sub>, F. 134—135°. — *Tris-(chlormethyl)-p-toluolsulfonaminomethan* (V), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>S, aus III u. überschüssigem p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin, Prismen aus CCl<sub>4</sub>, F. 134—135°. — *Tris-(p-toluolsulfaminomethyl)-p-toluolsulfaminomethan* (VI), C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, aus V u. der Na-Verb. des p-Toluolsulfonamids bei 140°, Nadeln aus Essigsäure, F. 197—198°. — *Tris-(p-toluolsulfonmethylaminomethyl)-p-toluolsulfaminomethan*, C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, Krystalle aus Essigsäure, F. 195°. — *Tris-(aminomethyl)-aminomethan* (IV), C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>, aus III u. wss.-alkohol. NH<sub>3</sub> im Autoklaven bei 100—110°. Das Disulfat entsteht beim Erhitzen von VI mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 200°, Kp.<sub>3-4</sub> 120°. Disulfat, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 280° Zers.; Tetrapikrat, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>·4C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus W., erweicht bei 127° u. schm. bei 140°; Hydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>·4HCl, Krystalle aus A. + Ae., F. 270° Zers.; Hexatosylderiv., C<sub>50</sub>H<sub>61</sub>O<sub>12</sub>N<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, Plättchen, F. 275—278°. — *Tris-(carbäthoxyaminomethyl)-carbäthoxyaminomethan*, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus IV u. Chlorameisensäureäthylester in verd. NaOH bei 0—10°, Nadeln aus 40%ig. A., F. 143—145°. —



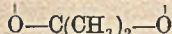
N,N'-Bis-[tris-(carbäthoxyaminomethyl)-methyl]-harnstoff, C<sub>27</sub>H<sub>50</sub>O<sub>13</sub>N<sub>8</sub>, Krystallpulver aus Essigsäure, F. 268° Zers. — 8-Oxymethyl-2.6-dioxapyrrolizidin (X), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus Tris-(oxymethyl)-aminomethan beim Eindampfen mit 37%ig. Formaldehyd oder beim Kochen mit Paraformaldehyd in Bzl., hygroskop. Krystalle, F. 56—62°; Methyljodid, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NJ, Krystalle aus 96%ig. A., F. 215° Zers. — 8-Aceloxymethyl-2.6-dioxapyrrolizidin (XII), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, Plättchen u. Nadeln aus A. + PAc., Bzl. oder A., F. 94—95°. — 3-Nitro-4.4-bis-(nitroxymethyl)-oxazolidin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus X beim Eintragen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + konz. HNO<sub>3</sub> bei 0—5°, Plättchen aus Methanol, F. 67,5—70°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1902—07. Nov.) 117.458

R. Paul und S. Tchelitcheff, Über  $\gamma$ -Oxybutyraldehyd und seine Derivate.  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Oxyaldehyde besitzen die Eig., spontan in Derivv. des 2-Oxytetrahydrofurans (II), bzw. 2-Oxytetrahydropyrans (IV) überzugehen, denen HELFERICH (C. 1928. II. 1421) die Bezeichnung Lactole gegeben hat. II wurde von HELFERICH u. SCHAEFER (C. 1925. I. 74) durch Ozonisierung von Penten-4-ol-1, IV von PAUL (C. 1935. I. 1378) durch Hydratisierung von Dihydropyran dargestellt. Vff. versuchen die Darst. substituierter II aus Derivv. des 1.2.5-Pentantriols (V) durch Oxydation I. mit Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> nach CRIGEE oder 2. mit HJO<sub>4</sub> nach MALAPRADE. 2. verläuft quantitativ. Nach I. läßt sich das Oxim in 72%ig. Ausbeute erhalten.  $\gamma$ -Oxybutyraldehyd (I) läßt sich in beiden Fällen wegen seiner großen Wasserlöslichkeit u. Unbeständigkeit nur zu 42%



isolieren. Die Äther von V hingegen lassen sich in 60–65%ig. Ausbeute oxydieren. Sie werden durch direkte Alkylierung von V nach PAUL (C. 1943. I. 718) oder vorteilhafter durch Alkylierung der Acetonverb. VI u. anschließende Oxydation erhalten. Auch Ester lassen sich auf diesem Wege herstellen.

Versuche: 1.2-Isopropylidendioxy-pentanol-5 (VI), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, I. nach FISCHER u. PFAHLER (C. 1920. III. 826) aus V, Aceton (mit 1% wasserfreiem HCl) u. wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch 24std. Rühren bei Zimmertemp.; man neutralisiert HCl mit Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, filtriert u. dest., 90% Ausbeute. 2. Nach SMITH u. LINDBERG (C. 1931. I. 2457) aus V u. wasserfreiem Aceton durch Zugabe einer Mischung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. granuliertem, trockenem Bimsstein in 4 Portionen bei 8–10° in 82%ig. Ausbeute; fast geruchloses, leichtbewegliches Öl, Kp.<sub>12</sub> 117–118°, n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,44511; D.<sub>15</sub><sup>10</sup> = 1,029. Die Äther von VI werden erhalten durch Erhitzen von VI in Toluol mit NaNH<sub>2</sub>, bis die NH<sub>3</sub>-Entw. aufhört, Zugabe des Alkylchlorids u. Erhitzen zum Sieden, bis die Mischung nicht mehr alkal. reagiert. Statt NaNH<sub>2</sub> kann auch Na-Äthylat verwendet werden. RO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH—CH<sub>2</sub> (Ausbeute in Klammern): R = CH<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>9</sub> 73°,



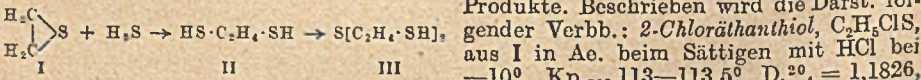
D.<sub>13</sub><sup>13</sup> = 0,9601, n<sub>D</sub><sup>13</sup> = 1,4278, (71%); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>19</sub> 100—101°, D.<sub>23</sub><sup>4</sup> = 0,938, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4231, (67%); R = Allyl, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>15</sub> 110—111°, D.<sub>23</sub><sup>4</sup> = 0,965, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4400, (74%); R = Isobutyl, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>20</sub> 122—123°, D.<sub>21</sub><sup>4</sup> = 0,941, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4333, (58%); R = Benzyl, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>11</sub> 170—171°, D.<sub>15</sub><sup>7</sup> = 1,034, n<sub>D</sub><sup>7</sup> = 1,4964, (72%). — 1.2-Isopropylidendioxy-pentanol-(5)-acetat, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus VI u. Essigsäure-anhydrid in Pyridin u. Ae. bei -9°, Kp.<sub>13</sub> 121—123°, D.<sub>23</sub><sup>4</sup> = 1,031, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4322, (78%). — Die 5-Äther von V entstehen aus vorst. Äthern durch Behandlung mit n/4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40° 1/2 Stde., Neutralisation mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. Dest.; die gleichen Äther können auch aus Alkylchlorid u. der Mono-Na-Verb. von V in Bzl. oder Toluol dargestellt werden. Neben wenig Diäther bildet sich immer der isomere 1-Äther HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OR. Äther RO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OH: R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>11</sub> 138 bis 139°, D.<sub>15</sub><sup>4</sup> = 1,049, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4515, (80%); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>16</sub> 146°, D.<sub>21</sub><sup>4</sup> = 1,014, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4487, (66%); R = Allyl, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>18</sub> 160—162°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 1,038, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4664, (86%); R = Isobutyl, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>20</sub> 164—165°, D.<sub>22</sub><sup>4</sup> = 0,997, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4463, (60%); R = Benzyl, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>5</sub> 188—190°, D.<sub>8</sub><sup>5</sup> = 1,101, n<sub>D</sub><sup>8</sup> = 1,5270, (85%, davon 26% isomeres 1-Äther). — 1.2-Dioxy-pentyl-5-acetat (VII), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus 1.2-Isopropylidendioxy-pentyl-5-acetat u. nHCl während 1 1/2 Stdn. bei 60°, Kp. 158 bis 160°, D.<sub>19</sub><sup>4</sup> = 1,126, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4551, (70%). — 4-Oxybutyraldehyd oder 2-Oxytetrahydrofuran (I oder II), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, I. nach MALAPRADE aus V u. KJO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lsg. in 34%ig. Ausbeute, 2. nach CRIGEE aus V u. Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> in Ac. bei 25—30° in 42%ig. Ausbeute, Kp.<sub>3</sub> 59—60°, D.<sub>20</sub><sup>5</sup> = 1,092, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4403, bewegliches Öl,



leicht lösl. in W., von butyraldehydähnlichem Geruch. Manchmal wird nur eine höher sd. Fraktion erhalten, Kp.<sub>9</sub> 73—75°, D.<sub>23</sub><sup>24</sup> = 1,089, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4413, der die cycl. Form (II) zugeschrieben wird. Die Oxydation mit AgOH auf dem Wasserbad führt zum *Ag-Salz der γ-Oxybuttersäure*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ag, Krystalle aus W., F. 178—180°; *Oxim*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 147°, D.<sub>12</sub><sup>15</sup> = 1,109, n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,48043; *2,4-Dinitrophenylhydrazon* (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 118°. — *Butandiol-1,4*, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, durch Red. von I/II mit Al-Amalgam bei Zimmertemp. in 57%ig. Ausbeute, Kp.<sub>15</sub> 131—133°, F. 16—17°. — *2-Methoxytetrahydrofuran*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus I/II u. Methanol (mit 1% HCl) in schlechten Ausbeuten, Kp. 105 bis 107°, D.<sub>15</sub><sup>16</sup> = 0,972, n<sub>D</sub><sup>14</sup> = 1,41316. — *4-Acetoxybutyraldehyd*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, in 54%ig. Ausbeute aus VII u. Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>, Kp.<sub>13</sub> 87°, D.<sub>21</sub><sup>25</sup><sub>4</sub> = 1,052, n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,4254, leicht hydrolysierbar. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bildet sich VIII. Die *Äther des 4-Oxybutyraldehyds* werden aus den entsprechenden Äthern von V durch Oxydation nach 1. u. 2. wieworst. erhalten, wenig lösl. in Wasser. *ROCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHO*: R = *Methyl*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>760</sub> 138—140°, D.<sub>20</sub><sup>24</sup> = 0,942, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4073, (75%); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 88°. R = *Athyl*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>760</sub> 154—155°, D.<sub>21</sub><sup>24</sup> = 0,918, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4129, (50%); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 87°. R = *Allyl*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>8</sub> 63—65°, D.<sub>4</sub><sup>18</sup> = 0,939, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4347, (58%); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 90°. R = *Benzyl*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 143°, D.<sub>15</sub><sup>18</sup> = 1,042, n<sub>D</sub><sup>8</sup> = 1,5091, (84%); *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 88°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 94—95°. — Die Oxydation von 4-Benzoyloxybutyraldehyd (vorst.) mit AgOH führt zu dem *Ag-Salz der 4-Benzoyloxybuttersäure*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Ag, amorphes Salz, F. 200°. — *4-Chlorbutyraldehyd* (IX), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCl. 1. Perjodatmeth., a) man hydrolysiert *1,2-Epoxy-5-chlorpentan* mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kühlt auf 0° ab u. gibt KJO<sub>3</sub> hinzu, so daß die Reaktionstemp. 15—18° beträgt, 57% Ausbeute, b) man oxydiert wie oben ein Gemisch (X) aus *4-Chlorpentandiol-1,5* u. *1-Chlorpentandiol-4,5* (42%) mit Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>JO<sub>6</sub>, Ausbeute 53%; 2. aus X u. Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> in Bzl. in 50%ig. Ausbeute, Kp.<sub>13</sub> 51—55°, D.<sub>8</sub><sup>15</sup> = 1,107, n<sub>D</sub><sup>8,5</sup> = 1,44662, bewegliches, in W. wenig lösl. Öl von butyraldehydähnlichem Geruch; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, goldgelbe Nadeln aus A., F. 110°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, braune glänzende Nadeln aus Essigester-A., F. 135°; *Oxim*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>ONCl, Nadeln aus Bzl.-PAc., F. 74,5°. — *4-Chlorbuttersäureamid*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>ONCl. Man erwärmt eine Mischung des Oxims von IX u. RANEX-Ni langsam, bis die M. schmilzt. Durch Rk. steigt die Temp. schnell auf 102°. Man hält 5 Min. bei dieser Temp. u. erhitzt noch 1 Stde. auf dem Wasserbad. Farblose Prismen aus Bzl., F. 99—100°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 197—203. Jan/Febr. 1948. Vitry-sur-Seine, Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Laborr. de Recherches.) 409.488

F. N. Woodward, *Monothioäthylenglykol und Thiodiglykol*. Vf. beschreibt eine neue Meth. zur Darst. von *2,2'-Dioxydiäthylsulfid* (I) u. *2-Oxyäthanthiol* (II) darin bestehend, daß äquimol. Mengen Äthylenoxyd u. alkohol. NaHS in Ggw. von überschüssigem H<sub>2</sub>S unterhalb 30° miteinander umgesetzt wurden, wobei 24% von I u. 30% von II gebildet werden. Beim Leiten eines Gemisches von 2 Mol Äthylenoxyd u. 1 Mol H<sub>2</sub>S in bes. konstruierter App. in vorgebildetes I bei 50—60° erhält man reines I in fast quantitativer Ausbeute, während mit überschüssigem H<sub>2</sub>S 40% von I u. 60% von II entstehen. Die Darst. von I in 50%ig. Ausbeute gelang auch beim Erhitzen von *Äthylchlorhydrin* u. II in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf dem Wasserbad. — I, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>6</sub> 147°; *Bis-α-naphthylurethan*, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 143°. — II, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS, Kp.<sub>748</sub> 167°, Kp.<sub>100</sub> 98°, Kp.<sub>78</sub> 92°, Kp.<sub>40</sub> 78,5°, Kp.<sub>37</sub> 77°, Kp.<sub>20</sub> 68°, Kp.<sub>12</sub> 58°, Kp.<sub>10</sub> 53,5°; D.<sub>25</sub><sup>24</sup> = 1,1196; *Bis-α-naphthylurethan*, F. 173°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1892—94. Nov. Sutton Oak, H. M., Res. Establishment.) 117.510

E. M. Meade und F. N. Woodward, *Einige Reaktionen des Äthylensulfids und eine neue Methode der Darstellung von vicinalen Dithiolen*. (Vgl. vorst. Ref.) Das durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit KSCN in W. bei —5 bis —10° gewonnene *Äthylensulfid* (I), (Kp. 54—55,5°, D.<sub>20</sub><sup>24</sup> = 1,0113, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4946) liefert mit H<sub>2</sub>S in Methanol bei 60° 49% *Äthylendithioglykol* (II), 16% *Bis-[β-mercaptoäthyl]-sulfid* (III) u. 4% anderer Produkte. Beschrieben wird die Darst. folgender Verb.: *2-Chloräthanthiol*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClS, aus I in Ae. beim Sättigen mit HCl bei —10°, Kp.<sub>760</sub> 113—113,5°, D.<sub>20</sub><sup>24</sup> = 1,1826, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4929. — *2-Chloräthylthiochloracetat*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>S, aus I beim Kochen mit Chloracetylchlorid in Ae., Kp.<sub>3</sub> 83°, D.<sub>20</sub><sup>24</sup> = 1,3917, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5295. — *2-Bromäthylthiochloracetat*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OClBrS, Kp.<sub>7</sub> 107—110°, D.<sub>20</sub><sup>24</sup> = 1,6965, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5603. — *2-n-Amylthioäthanthiol*, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. n-Pentanthiol in Na-Äthylat-Lsg.; Kp. 105°, lösl. in Chlf., nicht rein erhalten. — *2-Methylthioäthanthiol*, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, aus I beim Kochen mit überschüssigem Na-Methylmercaptid in A., Kp.<sub>40</sub> 82°. — *Äthylendithiol* (II),





$C_2H_6S_2$ , aus I beim Erhitzen mit Methanol u.  $H_2S$  in verschlossener Flasche auf  $60^\circ$ , oder beim Leiten von  $H_2S$  in eine Lsg. von I in  $\beta, \beta'$ -Dioxydiäthylsulfid bei  $45^\circ$ , Kp.<sub>44</sub>  $65^\circ$ , Kp.<sub>61</sub>  $73^\circ$ , Kp.<sub>120</sub>  $85^\circ$ , Kp.<sub>780</sub>  $145^\circ$ ,  $D_4^{21} = 1,1200$ ,  $n_D^{20} = 1,5497$ . — 2,2'-Dimercapodiäthylsulfid (III),  $C_4H_{10}S_3$ , als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kp.<sub>2</sub>  $102-107^\circ$ ,  $D_4^{20} = 1,1662$ ,  $n_D^{20} = 1,5807$ . (J. chem. Soc. [London] 1948. 1894-95. Nov.)

117.510

A. P. Kreschkow, *Theorie der Bildung neuer Arten von Silicatmaterialien auf der Grundlage silicoorganischer Verbindungen*. Bei der Darst. von Siloxanen werden aus den durch GRIGNARD-Rkk. erhaltenen Silicohalogenderivv. durch Verseifung Silanole bzw. Silandi- u. -triole gebildet, durch Kondensation der Silane entstehen Di- u. Polysiloxane bzw. Polysilicoesquioxane. Vf. gibt ein Schema der Rkk. u. einen Überblick über die Eigg. u. Entwicklungsmöglichkeiten der Siloxanverbindungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 723-26. 1/2. 1948.) 185.573

E. W. Balis, W. F. Gilliam, E. M. Hadsell, H. A. Liebhaftsky und E. H. Winslow, *Dichtebestimmung an zwei Methylchlorsilanen*. Es wird an sehr reinem Dimethyldichlorsilan,  $(CH_3)_2SiCl_2$  (DDS), u. Methyltrichlorsilan,  $CH_3SiCl_3$  (MTS), die D. in g/cm bei  $25^\circ$  gemessen. Durch Messungen an definierten Mischungen beider wird Vol.-Additivität festgestellt. D (DDS) = 1,0663 u. D (MTS) = 1,2691. Der Temp.-Koeff. zwischen  $25$  u.  $30^\circ$  beträgt für DDS =  $0,00145$  g/cm<sup>3</sup>/° u. für MTS =  $0,00173$  g/cm<sup>3</sup>/°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1654. April 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 373.573

John L. Speier und B. F. Daubert, *Chloride und andere Derivate des Trimethylsilans*. Als neue Chloriderivv. des Tetramethylsilans werden Dichlormethyltrimethylsilan (I),  $CHCl_2Si(CH_3)_3$ , u. Bis-(chlormethyl)-dimethylsilan (II),  $(CH_2Cl)_2Si(CH_3)_2$ , dargestellt u. ihre Reaktionsfähigkeit untersucht. Der Umsatz des Trimethylsilylmagnesiumchlorids mit Phenylisocyanat führt nach Hydrolyse zur Bldg. von Acetanilid statt zu  $\alpha$ -Trimethylsilylacetanilid; es zeigt sich die leichte Spaltung einer  $\beta$ -Carbonsiliciumverbindung. II reagiert mit Eisessig u. Kaliumacetat im Autoklaven unter Bldg. von Dimethylsilylendimethanoldiacetat,  $(CH_3)_2Si(CH_2OOCCH_3)_2$ , welches wiederum leicht in das Dimethylsilylendimethanol übergeführt wird.

Versuche: Dichlormethyltrimethylsilan (I), aus Dichlormethyldimethylchlorosilan u. Methyl-MgBr, Kp.<sub>780</sub>  $133^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4430$ ,  $D_4^{25} = 1,0395$ ,  $R = 40,04$ . — Bis-(chlormethyl)-dimethylsilan (II), aus Bis-(chlormethyl)-methylchlorosilan mit Methyl-MgBr, Kp.<sub>724</sub>  $160^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4579$ ,  $D_4^{25} = 1,075$ ,  $R = 39,87$ . — Bis-(acetoxyethyl)-dimethylsilan,  $(CH_3)_2Si(CH_2OAc)_2$ , aus 1,85 Mol II u. 4,2 Mol Kaliumacetat in 300 ccm Eisessig durch Erhitzen im Autoklaven auf  $160^\circ$  (20 Stdn.), Kp.<sub>27</sub>  $124^\circ$ , Kp.<sub>739</sub>  $223^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4309-1,4310$ ,  $D_4^{25} = 1,0135$ ,  $R = 52,17$ . — Eine Umesterung mit Methanol bildet neben Methylacetat Bis-(oxymethyl)-dimethylsilan,  $(CH_3)_2Si(CH_2OH)_2$ , Kp.<sub>27</sub>  $130^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4611$ ,  $D_4^{11} = 0,993$ ,  $R = 33,20$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 1400-01. April 1948. Pittsburgh, Univ., Mellon Inst. of Industrial Res. and Dep. of Chem.) 373.573

John L. Speier, B. F. Daubert und R. R. McGregor, *Darstellung und Eigenschaften des Trimethylsilylmethanols*. Die Bldg. des Trimethylsilylmethanols (I),  $(CH_3)_3SiCH_2OH$ , erfolgt in 2 Stufen; zuerst wird aus Chlormethyltrimethylsilan (II),  $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ , Eisessig u. Kaliumacetat das Trimethylsilylacetat (III),  $(CH_3)_3SiCH_2OOCCH_3$ , gebildet, das mit absol. Methanol in schwefelsaurer Lsg. unter Bldg. von I reagiert. Die Reaktionsfähigkeit von I wird durch Umsatz mit Dinitrobenzoylchlorid, Trimethylchlorsilan u. Phenylisocyanat untersucht. Mit letzterem erfolgen vergleichende Messungen nach der Meth. von DAVIS u. FARNUM (vgl. J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 883). Äquivalente Mengen von I u. Neopentylalkohol I u. Methanol, sowie I u. A. werden mit Phenylisocyanat (IV) umgesetzt. In den Reaktionsprodd. werden jeweils die Mengen der gebildeten Alkoholderivv. (Urethane) bestimmt u. verglichen. Es wird eine besondere Reaktionsfähigkeit von I festgestellt, die auf die elektronegative Natur des  $(CH_3)_3SiCH_2$ -Radikals zurückgeführt wird (vgl. WHITMORE u. BERNSTEIN, C. 1939. II. 354). I reagiert mit Na unter Wasserstoffentwicklung. In 75%ig. KOH wird I unter Spaltung der Si-C-Bindung gelöst.

Versuche: Trimethylsilylacetat (III), aus 3,1 Mol II, 3,8 Mol Kaliumacetat u. 420 ccm Eisessig im Autoklaven bei  $190-192^\circ$ , Kp.<sub>748</sub>  $136,8^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4060$ ,  $D_4^{25} = 0,8667$ ,  $R = 41,37$ . — Trimethylsilylmethanol (I), aus 2,5 Mol III u. 9 Mol Methanol bei Zugabe von 10 Tropfen konz. Schwefelsäure, Kp.<sub>751</sub>  $121,7-121,9^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4169$ ,  $D_4^{25} = 0,8261$ ,  $R = 31,71$ . — Trimethylsilylmethyl-3,5-dinitrobenzooat,  $(CH_3)_3SiCH_2O_2CC_6H_3(NO_2)_2$  aus 3,5-Dinitrobenzoylchlorid u. I, F.  $70-70,5^\circ$ . — Trimethylsilylmethoxytrimethylsilan,  $(CH_3)_3SiCH_2OSi(CH_3)_3$ , aus I u. einer äquivalenten Menge



Trimethylchlorosilan in Chlf.-Chinolin, Kp.<sub>738</sub> 129,8°,  $n_D^{25} = 1,3971$ ,  $D_4^{25} = 0,7781$ ,  $R = 53,91$ . — *Phenyltrimethylsilylmethylurethan*,  $C_6H_5NHCOCH_2Si(CH_3)_3$ , aus Phenylisocyanat u. 2 Äquivalenten I, F. 80—80,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1117—19. März 1948. Pittsburgh, Univ., Mellon Inst. and Dep. of Chem.) 373.573

George S. Forbes und Herbert H. Anderson, *Methylsiliciumisocyanat* und *n-Butylsiliciumtrichlorid*. Aus den 3 verschied. Methylsiliciumchloriden u. dem *n-Butylsiliciumtrichlorid* gewinnen Vff. durch Umsatz mit Silberisocyanat jeweils das entsprechende *Methylsiliciumisocyanat* bzw. das *n-Butylsiliciumtrichlorid*. Die physikal. Eigg. der Substanzen werden bestimmt.

Versuche: Aus dem jeweiligen Alkylsiliciumchlorid u. Isocyanat in 25%ig. Überschuß in Bzl. entstehen: *Trimethylsiliciumisocyanat*,  $(CH_3)_3SiNCO$ , Kp. 91°, F. —49°,  $n_D^{20} = 1,3960$ ,  $D_4^{20} = 0,867$ ,  $R_{ccm} = 31,92$ ,  $A$  (Dampfdruckgleichung) = 7,8446,  $B$  (Dampfdruckgleichung) = 1807,  $K$  (TROUTON-Konstante) = 22,7. — *Dimethylsiliciumisocyanat*,  $(CH_3)_2Si(NCO)_2$ , Kp. 139,2°, F. —31,2°,  $n_D^{20} = 1,4221$ ,  $D_4^{20} = 1,076$ ,  $R_{ccm} = 33,60$ ,  $A = 8,1540$ ,  $B = 2174$ ,  $K = 24,1$ . — *Methylsiliciumtrichlorid*,  $CH_3Si(NCO)_3$ , Kp. 170,8°, F. 2,7,  $n_D^{20} = 1,4430$ ,  $D_4^{20} = 1,267$ ,  $R_{ccm} = 35,39$ ,  $A = 8,4150$ ,  $B = 2457$ ,  $K = 25,3$ . — *n-Butylsiliciumtrichlorid*,  $n-C_4H_9Si(NCO)_3$ , Kp. 215,5°, F. —37°,  $n_D^{20} = 1,4479$ ,  $D_4^{20} = 1,141$ ,  $R_{ccm} = 48,53$ ,  $A = 8,4830$ ,  $B = 2737$ ,  $K = 25,6$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 1222—23. März 1948. Harvard Univ., Chem. Labor.) 373.573

Franklin S. Prout, James Cason und A. W. Ingersoll, *Fettsäuren mit verzweigter Kette*. V. Mitt. *Die Synthese von optisch-aktiven 10-Methyloctadecansäuren*. (Vgl. auch C. 1945. II. 992.) In Fortsetzung von Arbeiten über Methyloctadecansäuren (CASON, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946]. 2078) wurde die Synth. von *10-Methyloctadecansäure* in Angriff genommen. Säuren mit  $CH_3$  in 10-Stellung sind von besonderem Interesse, da SPIELMANN (J. biol. Chemistry 85. [1920.] 77) der *Tuberkulostearinsäure* dieselbe Struktur zuerzählt hatte. Trotz weitgehender Übereinstimmung in den meisten Eigg. der synthet. dl-10-Methyloctadecansäure (F. 20—21°) u. der *Tuberkulostearinsäure* (F. 10—11°) lagen aber die FF. ca. 10° auseinander. Vff. nehmen daher an, daß in der *Tuberkulostearinsäure* entgegen der früheren Auffassung eine akt. Form mit sehr geringer Drehung vorliegt. Zum Beweis wurde die dl-Säure auf neuem Wege dargestellt u. die beiden akt. Formen aus derselben isoliert. Die sorgfältig gereinigte dl-Säure schm. bei 25,4—26,1°, während die beiden akt. Formen bei 13,0—13,5° schm. u. eine spezif. Drehung von 0,05—0,09° aufweisen. Aus dem Methyl ester gewonnene *Tuberkulostearinsäure* schm. nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 10,3—11,7° u. zeigt geringe, aber deutliche Linksdrehung. Durch Vgl. der FF. der Säuren, ihrer Amide u. Tribromanilide (vgl. Original) wirdargetan, daß *Tuberkulostearinsäure* u. linksdrehende *10-Methyloctadecansäure* miteinander ident. sind. Ausgehend von (+)-*Decanol* gelang durch abwechselnde Anwendung von Spaltungen- u. Aufbauarkk. die Darst. der gewünschten dl-10-Methyloctadecansäure u. ihrer opt.-akt. Formen.

Versuche: *dl-Decanol*-(2) (I),  $C_{10}H_{20}O$ , aus Octyl-MgBr u. Acetaldehyd in Ac. bei —5° bis +5°, F. 2,4°, Kp.<sub>31</sub> 124,5—125,5°,  $n_D^{25} = 1,4327$ ; Ausbeute 80%; *3,5-Dinitrobenzoesäure*,  $C_{17}H_{24}O_6N_2$ , Krystalle aus Ligroin oder 95%ig. A., F. 52,0—52,9°. — *dl-Phthalsäuremonodecyl*-(2)-ester,  $C_{18}H_{26}O_4$ , Krystalle aus Pentan, F. 38,0—39,4°. Läßt sich mit Hilfe von Brucin oder (+)- $\alpha$ -Phenäthylamin in die opt. Antipoden spalten. *Brucinsalz des dl-Phthalsäuremonodecyl*-(2)-esters, Krystalle aus Aceton, F. 135,2—137,1° Zers.,  $[\alpha]_D^{25} = -5,48^{\circ}$  (A., c = 9,07); Ausbeute 70%. — (+)-*Phthalsäuremonodecyl*-(2)-ester,  $C_{18}H_{26}O_4$ , Krystalle aus Hexan, F. 33,4—36,2°;  $[\alpha]_D^{25} = +47,1^{\circ}$  (95%ig. A., c = 4,42),  $[\alpha]_D^{25} = +40,5^{\circ}$  (Aceton; c = 4,77),  $[\alpha]_D^{25} = +39,1^{\circ}$  (Hexan; c = 4,26); Ausbeute 99%. — (+)-*Decanol*-(2),  $C_{10}H_{20}O$ , F. 1,7°, Kp.<sub>35</sub> 127—129°;  $[\alpha]_D^{25} = +8,50^{\circ}$ ; Ausbeute 97,5%. — (+)-*3,5-Dinitrobenzoesäuredecyl*-(2)-ester,  $C_{17}H_{24}O_6N_2$  (polymorph?), erweicht bei 49,5° u. schm. bei 55,8—56,8° (beim Erhitzen von 1,8°/Min.). — (+)- $\alpha$ -Phenäthylaminsalz des (–)-*Phthalsäuremonodecyl*-(2)-esters,  $C_{26}H_{27}O_4N$ , Nadeln, F. 118,4 bis 120,7°;  $[\alpha]_D^{25} = -19,2^{\circ}$  (95%ig. A.; c = 8,02). — (–)-*Phthalsäuremonodecyl*-(2)-ester,  $C_{18}H_{26}O_4$ , Krystalle, F. 33,3—35,8°;  $[\alpha]_D^{25} = -46,6^{\circ}$  (95%ig. A.; c = 4,04),  $[\alpha]_D^{25} = -39,5^{\circ}$  (Aceton; c = 4,37),  $[\alpha]_D^{25} = -39,1^{\circ}$  (Hexan; c = 4,19); Ausbeute 89,3%. — (–)-*Decanol*-(2),  $C_{10}H_{20}O$ , F. 2,8°, Kp.<sub>28</sub> 122°,  $[\alpha]_D^{25} = -8,56^{\circ}$ ; Ausbeute 93,7%. — *3,5-Dinitrobenzoesäure*,  $C_{17}H_{24}O_6N_2$  (polymorph?), sintert bei 49,5° u. schm. bei 55,8—56,7°;  $[\alpha]_D^{25} = -32,6^{\circ}$  (Chlf.; c = 4,09). — *dl-2-Bromdecan*,  $C_{10}H_{21}Br$ , aus *dl-Decanol*-(2) u.  $PBr_3$ , Kp.<sub>11</sub> 111°,  $D_4^{20} = 1,0512$ ;  $D_4^{25} = 1,0470$ ;  $D_4^{30} = 1,0426$ ;  $D_4^{35} = 1,0375$ ;  $n_D^{25} = 1,4526$ ; Ausbeute 84,3%. — (–)-*Bromdecan*,  $C_{10}H_{21}Br$ , aus (+)-*Decanol*-(2) u.  $PBr_3$ , Kp.<sub>20</sub> 117—119°,  $D_4^{27} = 1,045$ ;  $[\alpha]_D^{27} = -31,4^{\circ}$ , Ausbeute 65,2%. — (+)-*2-Bromdecan*,  $C_{10}H_{21}Br$ , aus (–)-*Decanol*-(2), Kp.<sub>24</sub> 122—125°;  $[\alpha]_D^{25} = +31,1^{\circ}$ ; Ausbeute 75,5%. — *dl-2-Joddecan*,  $C_{10}H_{21}J$ , aus *dl-Decanol* mit  $J_2$  + rotem P, Kp.<sub>44</sub> 150—152°;



$D_{20} = 1,2466$ ;  $D_{25} = 1,2412$ ;  $D_{30} = 1,2362$ ;  $D_{35} = 1,2308$ ;  $n_D^{25} = 1,4831$ ; Ausbeute 92%. — (—)-2-Joddecan,  $C_{10}H_{21}J$ , aus (+)-Decanol-(2) mit  $J_2$  u. rotem P, Kp.<sub>33</sub> 146—147°;  $[\alpha]_D^{25} = -30,4^{\circ}$ ; Ausbeute 95%. — dl-Decyl-(2)-malonsäuredibutylester,  $C_{22}H_{40}O_4$ , aus dl-2-Brom- oder dl-2-Joddecan beim Erhitzen mit Malonsäuredibutylester in Na-Butylat-Lsg. bei 100° unter  $N_2$ , Kp.<sub>3</sub> 184—187°, Kp.<sub>1</sub> 178°,  $D_{20} = 0,9186$ ;  $D_{25} = 0,9147$ ;  $D_{30} = 0,9113$ ;  $D_{35} = 0,9072$ ;  $n_D^{25} = 1,4403$ ; Ausbeute 76,4 bzw. 81,2%. — (+)-Decyl-(2)-malonsäuredibutylester,  $C_{21}H_{40}O_4$ , aus (—)-2-Brom- oder (—)-2-Joddecan analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,5</sub> 165—176°,  $D_{27} = 0,914$ ;  $[\alpha]_D^{27} = +0,31^{\circ}$ ; Ausbeute 83,8 bzw. 87,5%. — (—)-Decyl-(2)-malonsäuredibutylester,  $C_{21}H_{40}O_4$ , aus (+)-2-Bromdecan analog vorst. Verb., Kp.<sub>2</sub> 178—182°;  $[\alpha]_D^{25} = -0,36^{\circ}$ ; Ausbeute 81,7%. — dl-Decyl-(2)-malonsäure,  $C_{13}H_{24}O_4$ , mikrokristallines Pulver aus Hexan, F. 73,6—75,5°; Ausbeute 53,4%. — (—)-Decyl-(2)-malonsäure,  $C_{13}H_{24}O_4$ , aus (+)-Decyl-(2)-malonsäuredibutylester durch Verseifung, F. 99,3—100,6°;  $[\alpha]_D^{25} = -7,17^{\circ}$  (Aceton; c = 8,18); Ausbeute 92,8%. — (+)-Decyl-(2)-malonsäure,  $C_{13}H_{24}O_4$ , aus (—)-Decyl-(2)-malonsäuredibutylester durch Verseifung, F. 99,6—100,5°;  $[\alpha]_D^{25} = +7,07^{\circ}$  (Aceton; c = 8,21); Ausbeute 98,5%. — dl-3-Methylhendecansäure,  $C_{12}H_{24}O_2$ , Kp.<sub>2</sub> 147,5—148,5°;  $D_{20} = 0,8906$ ;  $D_{25} = 0,8868$ ;  $D_{30} = 0,8832$ ;  $D_{35} = 0,8795$ ;  $n_D^{25} = 1,4389$ ; Ausbeute 102%. Amid,  $C_{12}H_{25}ON$ , Nadeln aus Aceton, F. 88,3—89,3°; Ausbeute 89%. Tribromanilid,  $C_{18}H_{26}ONBr_3$ , Krystalle aus Methanol, F. 108,0—111,9°; Ausbeute 79%. — (—)-3-Methylhendecansäure,  $C_{12}H_{24}O_2$ , Kp.<sub>2-1</sub> 142,5—138°;  $[\alpha]_D^{25} = -6,87^{\circ}$  (Aceton; c = 8,50); Ausbeute 97,7%. Amid,  $C_{12}H_{25}ON$ , Nadeln aus Aceton, F. 87,3—88,4°;  $[\alpha]_D^{25} = -2,54^{\circ}$  (Aceton; c = 2,51); Ausbeute 85%. Tribromanilid,  $C_{18}H_{26}ONBr_3$ , Nadeln aus Methanol, F. 128,8—129,6°;  $[\alpha]_D^{25} = -2,20^{\circ}$  (Chlf.; c = 4,19); Ausbeute 84%. — (+)-3-Methylhendecansäure,  $C_{12}H_{24}O_2$ , Kp.<sub>0,5</sub> 140—149°;  $[\alpha]_D^{25} = +7,13^{\circ}$  (Aceton; c = 7,95); Ausbeute 98,3%. Amid,  $C_{12}H_{25}ON$ , F. 87,6—88,6°;  $[\alpha]_D^{25} = +2,76^{\circ}$  (Aceton; c = 4,02); Ausbeute 93%. Tribromanilid,  $C_{18}H_{26}ONBr_3$ , F. 128,7 bis 129,5°;  $[\alpha]_D^{25} = +1,99^{\circ}$  (Chlf.; c = 4,53); Ausbeute 90%. — dl-3-Methylhendecansäureäthylester,  $C_{14}H_{28}O_2$ , Kp.<sub>2,5</sub> 122°;  $D_{20} = 0,8605$ ;  $D_{25} = 0,8571$ ;  $D_{30} = 0,8532$ ;  $D_{35} = 0,8492$ ;  $n_D^{25} = 1,4287$ ; Ausbeute 84,6%. — (—)-3-Methylhendecansäureäthylester,  $C_{14}H_{28}O_2$ , Kp.<sub>2,5</sub> 108,5—110,2°;  $[\alpha]_D^{25} = -2,34^{\circ}$ ; Ausbeute 93,6%. — (+)-3-Methylhendecansäureäthylester,  $C_{14}H_{28}O_2$ , Kp.<sub>0,5-1</sub> 104,5—107°;  $[\alpha]_D^{25} = +2,33^{\circ}$ ; Ausbeute 96,0%. — dl-3-Methylhendecanol-(1),  $C_{13}H_{26}O$ , aus dl-3-Methylhendecansäureäthylester bei der Red. mit Na in Butanol, Kp.<sub>2</sub> 117°;  $D_{20} = 0,8341$ ;  $D_{25} = 0,8309$ ;  $D_{30} = 0,8275$ ;  $D_{35} = 0,8241$ ;  $n_D^{25} = 1,4409$ ; Ausbeute 84,5%. 3,5-Dinitrobenzolat,  $C_{19}H_{25}O_6N_2$ , Nadeln aus Pentan, F. 46,0—47,1°; Ausbeute 76%. — (—)-3-Methylhendecanol-(1),  $C_{13}H_{26}O$ , Kp.<sub>3-2</sub> 119°;  $[\alpha]_D^{25} = -4,06^{\circ}$ ; Ausbeute 85,8%. 3,5-Dinitrobenzolat,  $C_{19}H_{25}O_6N_2$ , Krystalle aus Pentan, F. 39,9—40,6°;  $[\alpha]_D^{25} = -2,71^{\circ}$  (Aceton; c = 8,12). — (+)-3-Methylhendecanol-(1),  $C_{13}H_{26}O$ , Kp.<sub>3-2</sub> 119°;  $[\alpha]_D^{25} = +4,06^{\circ}$ ; Ausbeute 85,8%. 3,5-Dinitrobenzolat,  $C_{19}H_{25}O_6N_2$ , Krystalle aus Pentan, F. 39,9—40,6°;  $[\alpha]_D^{25} = +3,09^{\circ}$  (Aceton; c = 8,10); Ausbeute 84%. — dl-1-Brom-3-methylhendecan,  $C_{12}H_{25}Br$ , Kp.<sub>15</sub> 112—112,2°;  $D_{20} = 1,0421$ ;  $D_{25} = 1,0379$ ;  $D_{30} = 1,0334$ ;  $D_{35} = 1,0290$ ;  $n_D^{25} = 1,4569$ . — (+)-1-Brom-3-methylhendecan,  $C_{12}H_{25}Br$ , Kp.<sub>1</sub> 102—105°;  $[\alpha]_D^{25} = +5,17^{\circ}$ ; Ausbeute 89,4%. — (—)-1-Brom-3-methylhendecan,  $C_{12}H_{25}Br$ , Kp.<sub>1</sub> 104—108°;  $[\alpha]_D^{25} = -5,16^{\circ}$ . — Pimelinsäuremonoäthylester,  $C_9H_{16}O_4$ , Kp.<sub>4</sub> 159,5—160°. —  $\omega$ -Carbäthoxycaprylochlolid,  $C_9H_{16}O_3Cl$ , Kp.<sub>6-3</sub> 125—121°; Ausbeute 94%. — dl-7-Oxo-10-methyloctadecansäureäthylester,  $C_{21}H_{40}O_3$ , aus dl-1-Brom-3-methylhendecan u. vorst. Verb. bei Ggw. von CdCl<sub>2</sub> + Mg neben 3-Methylhendecan (siehe unten) u. Pimelinsäureäthylester, Kp.<sub>0,5</sub> 185—193°,  $D_{20} = 0,896$ ;  $D_{25} = 0,893$ ;  $D_{30} = 0,889$ ;  $D_{35} = 0,886$ ;  $n_D^{25} = 1,4477$ ; Ausbeute 56,2%. — 3-Methylhendecan,  $C_{12}H_{26}$ , Kp.<sub>32</sub> 109—110°;  $[n]_D^{25} = 1,4213$ . — dl-7-Oxo-10-methyloctadecansäure,  $C_{19}H_{36}O_3$ , Blättchen aus Pentan, F. 38,6—39,9°, Ausbeute 96%. Semicarbazon,  $C_{20}H_{39}O_3N_3$ , Krystalle aus Aceton, F. 97,8—98,6°; Ausbeute 89%. — (+)-7-Oxo-10-methyloctadecansäureäthylester,  $C_{21}H_{40}O_3$ , Kp. 190 bis 198°;  $[\alpha]_D^{25} = 0,22^{\circ}$ ; Ausbeute 51,7% [enthält 10—11% (+)-9.14-Dimethyldokosan]. — (—)-3-Methylhendecan,  $C_{12}H_{26}$ , Kp.<sub>20</sub> 101,5—102,5°;  $D_{25} = 0,748$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -7,96^{\circ}$ . — (+)-7-Oxo-10-methyloctadecansäure,  $C_{19}H_{36}O_3$ , Krystalle aus Pentan, F. 30,7—32,2°;  $[\alpha]_D^{25} = +0,13^{\circ}$  (Aceton; c = 37,6); Ausbeute 85%. Semicarbazon,  $C_{20}H_{39}O_3N_3$ , Plättchen aus Aceton, F. 94,8—95,4°; Ausbeute 77%. — (—)-7-Oxo-10-methyloctadecansäureäthylester,  $C_{21}H_{40}O_3$ , Kp. ca. 0,5 175—195°;  $[\alpha]_D^{25} = -0,16^{\circ}$ ; Ausbeute 53,9%. — (+)-3-Methylhendecan,  $C_{12}H_{26}$ , Kp.<sub>17</sub> 97—98°;  $[\alpha]_D^{25} = +7,49^{\circ}$ . — (—)-7-Oxo-10-methyloctadecansäure,  $C_{19}H_{36}O_3$ , F. 31,1—32,1°;  $[\alpha]_D^{25} = -0,07^{\circ}$  (Aceton; c = 27,9); Ausbeute 92%. Semicarbazon,  $C_{20}H_{39}O_3N_3$ , Plättchen aus Aceton, F. 94,8—95,4°; Ausbeute 46%. — dl-10-Methyloctadecansäureäthylester,  $C_{21}H_{42}O_2$ , aus dl-7-Oxo-10-methyloctadecansäureäthylester bei der Red. mit amalgamiertem Zn in alkohol. HCl, Kp.<sub>2</sub> 178—182°;  $D_{20} = 0,862$ ;  $D_{25} = 0,858$ ;  $D_{30} = 0,854$ ;  $D_{35} = 0,852$ ;  $n_D^{25} =$



1,4447; Ausbeute 85,7%. — (+)-10-Methyloctadecansäureäthylester, C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 169—182°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +0,14°; Ausbeute 86,5%. — (—)-10-Methyloctadecansäureäthylester, C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, Kp.ca.<sub>0,6</sub> 173—181°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -0,15°; Ausbeute 94,2%. — dl-10-Methyloctadecansäure, C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Ester durch Verseifung mit 3%ig. alkohol. KOH, Krystalle, F. 25,4—26,1°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4512 (unterkühlte Schmelze); Ausbeute 77,2%. Amid, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>ON, Krystalle aus Hexan, F. 77,5—79,2°. Tribromanilid, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>ONBr<sub>3</sub>, Krystalle aus Aceton, F. 93,4—93,9°. — (+)-10-Methyloctadecansäure, C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus Pentan, F. 13°; D.<sup>25</sup> = 0,88; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4512; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +0,09°; Ausbeute 72,4%. Amid, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>ON, Krystalle aus Aceton, F. 75,5—76,4°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +0,10° (Chlf.; c = 5,65). Tribromanilid, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>ONBr<sub>3</sub>, Krystalle aus Aceton, F. 93,2 bis 95,2°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +0,15° (Chlf.; c = 15,3). — (—)-10-Methyloctadecansäure, C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus Aceton, F. 12,8—13,4°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4514; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -0,05°; Ausbeute 85,7%. Amid, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>ON, Krystalle aus Aceton, F. 75,1—76,3°; [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = -0,09° (Chlf.; c = 25,4). Tribromanilid, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>ONBr<sub>3</sub>, Krystalle aus Aceton, F. 94,0—95,3°; [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = -0,11° (Chlf.; c = 28,2). — dl-9.14-Dimethyldokosan, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, als Nebenprod. bei der Verseifung von dl-10-Methyloctadecansäureäthylester mit 3%ig. alkohol. KOH, Kp.<sub>2</sub> 186—188°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4475. — (+)-9.14-Dimethyldokosan, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, Kp.<sub>3</sub> 195—198°; [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +0,63°. — (—)-9.14-Dimethyldokosan, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, Kp.<sub>2</sub> 190—195°; D.<sup>25</sup> = 0,800; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -0,60°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 298—305. Jan. 1948. Nashville, Tenn.) 117,648

John H. Billman und William F. Harting, Aminosäuren. V. Mitt. Phthalylderivate (IV. vgl. C. 1945. II. 475.) Durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 180—185° wurden in 15 Min. aus folgenden Aminosäuren N-substituierte Deriv. hergestellt, die aus wss. A. oder W. umkryst. wurden u. deren FF. u. Ausbeuten wie folgt betragen: Glycin, F. 191—192°, 90%. dl-Alanin, F. 160—161°, 92%. dl-α-Amino-n-buttersäure, F. 95,5—96,5°, 65%. dl-α-Aminoisobuttersäure, F. 152—153°, 79%. dl-α-Amino-α-valeriansäure, F. 103—104°, 53%. dl-Valin, F. 101,5—102°, 54%. dl-α-Amino-α-methylbuttersäure, F. 139—140°, 53%. dl-Norleucin, F. 111,5—112,5°, 38%. dl-Leucin, F. 140—141°, 41%. l-Leucin, F. 115—116°, 70%, opt.-akt. (vgl. FLING, MINARD u. Fox, C. 1949. I. 678). dl-Isoleucin, F. 120—121°, 66%. l-Glutaminsäure, F. 188 bis 189°, 45%, opt.-aktiv. dl-α-Aminophenyllessigsäure, F. 167—168°, 64%. dl-Phenylalanin, F. 174—175°, 79%. dl-Threonin, F. 102—103°, 30%. — Wegen ihres Verh. als einfache Carbonsäuren wurden als Kriterium der Identität die Neutraläquivalente der Deriv. angesehen u. experimentell bestätigt. Tryptophan, Tyrosin, Serin u. Taurin gaben keine Derivate. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1473—74. April 1948. Bloomington, Ind.; New Haven, Conn., Chem. Labor. of Indiana Univ. and Yale Univ.) 341,837

André Chrétien und Albert Thomas, Über die katalytische Synthese von Blausäure aus Methan und Ammoniak. (Vgl. ANDRUSSOW, C. 1935. II. 3299; 1938. I. 3879; ADADUROV, C. 1937. I. 3946). Vff. befassen sich mit der Darst. von HCN aus Methan (I), Luft u. NH<sub>3</sub>, u. bestimmen die optimalen Bedingungen der Katalyse, die eine exotherme Rk. darstellt: 2 NH<sub>3</sub> + 2 CH<sub>4</sub> + 3 O<sub>2</sub> → 2 HCN + 6 H<sub>2</sub>O + 229,800 cal. Um Explosionen zu vermeiden, wird statt O<sub>2</sub> Luft angewandt. Die 3 Gase kommen von je einem Gasometer u. vereinigen sich vor dem Reaktionsrohr. Das den Reaktionsraum verlassende Gas passiert ein auf -180° abgekühltes Kondensationsgefäß. Als Katalysator dienen Pt u. Pt-Rh. Die Reaktionstemp. beträgt 1000—1200°. Die Abhängigkeit der optimalen Bedingungen von der Konz. der Gase wird in 4 Kurven veranschaulicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 354—57. März/April 1948.) 409,1004

A. F. Childs und S. G. P. Plant, Einige Tri- und Tetranitro-4-methyldiphenylamine. Da die Konst. des von REVERDIN u. CREPIEU (Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 29; Bull. Soc. chim. France, Mém. 29. [1903.] 235) durch Nitrierung von 2'.4'-Dinitro-4-methyldiphenylamin gewonnenen Tetranitroderiv. vom F. 219° nicht eindeutig bewiesen war, haben Vff. die Nitrierung wiederholt u. dabei ein Prod. vom F. 221° erhalten, das auf Grund seiner Synth. aus 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol u. 2-Nitro-p-toluidin als 2.2'.4'-Trinitro-4-methyldiphenylamin erkannt wurde. Zum Vgl. wurde durch Umsetzung von 3-Nitro-p-toluidin mit 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol das bei 207° schm. 3.2'.4'-Trinitro-4-methyldiphenylamin gewonnen. Bei weiterer Nitrierung unter heftigeren Bedingungen entsteht aus der 2.2'.4'-Trinitroverb. 2.6.2'.4'-Tetranitro-4-methyldiphenylamin, das auch durch Nitrierung von 2.6-Dinitro-4-methyldiphenylamin erhältlich ist. Zum Vgl. wurde aus Pikrylchlorid u. 3-Nitro-p-toluidin 2.2'.4'.6'-Tetranitro-4-methyldiphenylamin dargestellt.

Versuche: 2.2'.4'-Trinitro-4-methyldiphenylamin (I), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus 2'.4'-Dinitro-4-methyldiphenylamin beim Erhitzen mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,23) oder beim Erhitzen von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol mit 2-Nitro-p-toluidin u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 150—180°, orangegelbe Nadeln aus Essigester, F. 221°. — 3.2'.4'-Trinitro-4-methyldiphenylamin, aus 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol beim Erhitzen mit 3-Nitro-p-toluidin u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 150—160°, gold-



braune Blättchen aus Eisessig, F. 207°. Dieselbe Verb. ist bereits ohne nähere Angaben über ihre Darst. u. ihre Eigg. in D. R. P. 148 113; Friedländer 7. 341 beschrieben. — 2.6.2'.4'-Tetranitro-4-methyldiphenylamin, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, beim Erhitzen von I oder 2.6-Dinitro-4-methyldiphenylamin mit konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) auf dem Wasserbad, hellgelbe Nadeln aus A., F. 169°. — 2.2'.4'.6'-Tetranitro-4-methyldiphenylamin, beim Erhitzen von 2-Nitro-p-toluidin mit Pikrylchlorid auf 160°, goldbraune Plättchen aus Essigsäure, F. 217—219°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1993. Nov. Oxford, Univ.) 117.1169

Ralph C. Huston, William K. Langdon und Louis J. Snyder, *Kondensation einiger tertiärer Octylalkohole mit Phenol*. (Vgl. HUSTON u. GUILLE, C. 1939. I. 3542 u. HUSTON u. MELOY, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2655). 5 tert. Octylalkohole, dargestellt nach HUSTON, GOERNER u. a. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1090) wurden mit Phenol in PAe. in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> kondensiert zu tert.-p-Octylphenolen, die auch aus den entsprechenden tert.-Octylbenzolen (vgl. HUSTON, GOERNER, l. c.) über die Nitro-, Amino- u. Diazoverbb. erhalten wurden. Die Stellung der Alkylgruppe in diesen Phenolen wurde bewiesen durch Oxydation der entsprechenden Nitrooctylbenzole, die nur p-Nitrobenzoesäure gaben. Über die Konst. der Alkylgruppen wurden einige Betrachtungen angestellt. Ferner wurden die Benzoate u. α-Naphthylurethane der p-Octylphenole sowie 3 Phenylurethane dargestellt, die alle aus PAe. oder A. umkryst. wurden.

Versuche: 3-Methyl-3-(p-oxyphenyl)-heptan, 80%ig. Ausbeute, Kp.<sub>758</sub> 293,7°, Kp.<sub>3</sub> 128—130°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5164, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9516; dessen Benzoat, F. 122°; α-Naphthylurethan, F. 94°; Phenylurethan, F. 104°. 3-Methyl-3-(p-nitrophenyl)-heptan, Kp.<sub>3</sub> 145 bis 147°. 3-Methyl-3-(p-aminophenyl)-heptan, Kp.<sub>3</sub> 129—130°. — 3-Äthyl-3-(p-oxyphenyl)-hexan, 36%ig. Ausbeute, Kp.<sub>741</sub> 265°, Kp.<sub>6</sub> 134—137°, n<sub>D</sub><sup>14,5</sup> = 1,5212, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9561; dessen Benzoat, F. 40—40,5°; α-Naphthylurethan, F. 106,7—107°. 3-Äthyl-3-(p-nitrophenyl)-hexan, Kp.<sub>3</sub> 125—130°. 3-Äthyl-3-(p-aminophenyl)-hexan, Kp.<sub>3</sub> 120 bis 125°. — 2.4-Dimethyl-4-(p-oxyphenyl)-hexan, 61%ig. Ausbeute, Kp.<sub>758</sub> 287,5°, Kp.<sub>3</sub> 125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5162, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9530; dessen Benzoat, F. 123°; α-Naphthylurethan, F. 90°; Phenylurethan, F. 94°. 2.4-Dimethyl-4-(p-nitrophenyl)-hexan, Kp.<sub>3</sub> 160 bis 163°. 2.4-Dimethyl-4-(p-aminophenyl)-hexan, Kp.<sub>3</sub> 130—131°. — 3.4-Dimethyl-3-(p-oxyphenyl)-hexan, 40%ig. Ausbeute, Kp.<sub>758</sub> 294°, Kp.<sub>3</sub> 130—133°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5247, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9717; dessen Benzoat, F. 125°; α-Naphthylurethan, F. 129°; Phenylurethan, F. 119°. 3.4-Dimethyl-3-(p-nitrophenyl)-hexan, Kp.<sub>3</sub> 159—160° Zers.; 3.4-Dimethyl-3-(p-aminophenyl)-hexan, Kp.<sub>3</sub> 134—136°. — 2-Methyl-3-äthyl-3-(p-oxyphenyl)-pentan, 54%ig. Ausbeute, Kp.<sub>758</sub> 270°, Kp.<sub>2</sub> 110—112°, F. 33,5—34° (umkryst. aus PAe.); dessen Benzoat, F. 38,2—38,6°; α-Naphthylurethan, F. 128—128,5°. 2-Methyl-3-äthyl-3-(p-nitrophenyl)-pentan, Kp.<sub>6</sub> 130—135°. 2-Methyl-3-äthyl-3-(p-aminophenyl)-pentan, Kp.<sub>6</sub> 125—130°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1474—75. April 1948. East Lansing, Mich., Michigan State Coll., Kedzie Chem. Labor.) 341.1268

A. B. Kutschkarow und I. P. Zukerwanik, *Friedel-Crafts-Ketonsynthesen mit Zinkchlorid*. (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) [1947.] 1005. 1009.) Vff. kondensierten Toluol (I), Äthylbenzol (II), Naphthalin (III) oder Phenetol (IV) mit Benzoylchlorid (V) bzw. Isovalerylchlorid (VI) in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> mit 45—80% Ausbeute ausschließlich zu p-Isomeren. Das z. B. aus I u. V als Zwischenprod. anfangs entstehende Harz verschwindet wieder bei 100—110°. Im Gegensatz zu AlCl<sub>3</sub> ist die optimale Reaktionstemp. 110—120°; I reagiert z. B. mit V nicht bei 30—40°; bei 150—160° dagegen verharzt die M. stark; nur IV reagiert mit VI glatt schon bei 70°. Bzl. einerseits oder CH<sub>3</sub>COCl andererseits geben höchstens Ketonspuren, wahrscheinlich wegen zu niedriger Temp.; unter Druck dürften jedoch solche niedrig sd. Komponenten anwendbar sein. Optimale Reaktionsdauer ist 6—8 Stunden. Von ZnCl<sub>2</sub> sind weit weniger als äquimol. Mengen nötig (0,2—6,4 Mol). I u. V sind statt mit ZnCl<sub>2</sub> auch mit Zn-Staub im HCl-Strom 6 Stdn. bei 110° mit 75% Ausbeute kondensierbar; vielleicht ist hieraus ein kontinierliches Verf. entwickelbar.

Versuche: Man trägt alle Reagenzien gleichzeitig ein, zers. die Reaktionsprodd. mit W., trennt die organ. Schicht ab u. fraktioniert 2 mal; fast stets fallen 1—2 g höchstsd. Nebenprodd. ab. — 4-Methylbenzophenon, aus 0,2—0,3 Mol Toluol (I), 0,1 Benzoylchlorid (V) u. 0,1 ZnCl<sub>2</sub> durch 6—10 std. Erhitzen, Kp.<sub>722</sub> 308—312°, Krystalle aus A., F. 54—55°; Ausbeute 75%. Oxim, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON, F. 153—154°. — 4-Äthylbenzophenon, aus 0,2 Mol Äthylbenzol (II), 0,1 Mol V u. 0,1 Mol ZnCl<sub>2</sub> durch 10 std. Erhitzen bei 135—140°, Kp.<sub>720</sub> 325—326°, Kp.<sub>20</sub> 197—200°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,0610, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5570, MRD = 64,28; Ausbeute 72%; Semicarbazon, F. 168—170°; Oxim, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 142 bis 143°. — 4-Methylisovalerylophenon, aus gleichen mol. Mengen wie vorst. I, Isovalerylchlorid (VI) u. ZnCl<sub>2</sub> durch 8 std. Erhitzen bei 110—120°, Kp.<sub>720</sub> 250—252°, Kp.<sub>20</sub> 136



bis 138°, D<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9574; Ausbeute 56%; Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 224—225°; *Oxim*, F. 63—64°. — 4-*Athylisovalerophenon*, analog aus II, VI u. ZnCl<sub>2</sub> durch 8 std. Erhitzen bei 110—120°, hellgelbes Öl, angenehmer Geruch, Kp.<sub>722</sub> 268—270°, Kp.<sub>30</sub> 155 bis 157°, D<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9570, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5003, MR<sub>D</sub> = 58;41; Ausbeute 52%; Semicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, F. 203—205°. — α- u. β-*Naphthylphenylketone*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O, aus III, V u. ZnCl<sub>2</sub> (10 Stdn. bei 130—140°), mandest. III nach der Zers. mit Wasserdampf ab, extrahiert den Rückstand mit Bzl. u. fraktioniert; α-*Keton*, Krystalle aus A., F. 74—75°, Ausbeute 45%; β-*Keton* aus dem Bzl.-Extrakt (ca. 25% des Ketongemisches) als *Pikrat*. — 4-*Athorysivalerophenon*, aus IV, VI u. ZnCl<sub>2</sub> (4 std. Erhitzen bei 70°), hellgelbes Öl von charakterist. Geruch, Kp.<sub>20</sub> 136—138°, D<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1,0410, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5338, MR<sub>D</sub> = 61,34; Ausbeute 68%; Semicarbazon, F. 192—193°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 320—23. Febr. 1948. Mittelasiat. Staatsuniv., Labor. für organ. Chem.)

391.1577

Joseph Corse und Ewald Rohrmann, *Darstellung einiger substituierter β-Phenylisovaleriansäuren*. Entsprechend der von HOFFMANN (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 2542) für die Darst. von β-Phenylisovaleriansäure gegebenen Vorschrift wurden in 4-Stellung substituierte β-Phenylisovaleriansäuren synthetisiert. Die als Ausgangsmaterial dienenden 4-Methyl-4-(p-halogenphenyl)-pentanon-(2) wurden durch Umsetzung von Halogenbenzolen mit Mesityloxyd bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> gewonnen. 4-*Methyl-4-(p-fluorphenyl)-pentanon-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>OF, Kp.<sub>0.1</sub> 66°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4911, Ausbeute 70%. — 4-*Methyl-4-(p-chlorphenyl)-pentanon-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>OCl, Kp.<sub>16</sub> 169—171°, n<sub>D</sub><sup>24.5</sup> = 1,5228, Ausbeute 95%. — 4-*Methyl-4-(p-bromphenyl)-pentanon-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>OBr, Kp.<sub>0.6</sub> 128 bis 130°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,5392, Ausbeute 41%. — β-(4-*Fluorphenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>F, bei der Oxydation des Ketons mit NaOCl, F. 60—62°. — β-(4-*Chlorphenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 65—67°. — β-(4-*Bromphenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 60 bis 61°. — β-(4-*Jodphenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J, aus β-Phenylisovaleriansäure u. J<sub>2</sub>, F. 76—78°. *Athylester*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>J, Kp.<sub>0.9</sub> 145—146°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,5501. — β-(4-*Nitrophenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, Krystalle aus A. + Bzl., F. 172—175°. — β-(4-*Aminophenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H<sub>2</sub> bei Ggw. von RANEY-Ni oder PtO<sub>2</sub> in Methanol unter 3 at Druck, Krystalle aus Methanol + Ae., F. 135. — β-(4-*Arsonophenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>As, aus vorst. Verb. beim Diazotieren u. nachfolgenden Behandeln mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus W., Ausbeute 75%. — β-(4-*Arsenosophenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>As, beim Leiten von SO<sub>2</sub> durch eine Lsg. von vorst. Verb. in Salzsäure bei Ggw. von wenig KJ, hygroskopisch. — β-(4-*Oxyphenyl*)-isovaleriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus A. + Ae. + PAc., F. 146—148°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 370—71. Jan. 1948. Indianapolis, Ind.) 117.1622

Gérard Desseigne, *Darstellung der Diisopropylsalicylsäure und ihrer Derivate*. Die 2-*Oxy-3.5-diisopropylbenzoesäure* läßt sich nach CROXALL, SOWA u. NIEUWLAND (C. 1935. I. 386) aus Salicylsäure u. Propylen in Heptan in Ggw. von BF<sub>3</sub> darstellen. MEYER u. BERNEAUER (Mh. Chem. 53/54. [1929.] 721) erhielten andererseits durch Einw. von Isopropylalkohol auf Salicylsäure in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die p-Isopropylsalicylsäure. Ist die p-Stellung besetzt, findet Substitution in o-Stellung statt. Vf. versucht, auf diese Weise beide Isopropylreste einzuführen. Hohe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. begünstigt die Rk., gleichzeitig aber auch die Sulfonierung des Aromaten.

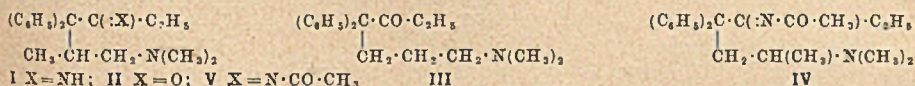
Versuche: 2-*Oxy-3.5-diisopropylbenzoesäure*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Zu 11 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90%ig.) werden unterhalb 40° 2 Mol Salicylsäure u. 4 Mol Isopropylalkohol gegeben. Man hält 3 Stdn. bei 70°; aus Aceton F. 118,5°, Ausbeute 60%. Die Stellung der Seitenkette wurde durch Abbau zum 2.4-Diisopropylphenol bestimmt. — 2-*Oxy-3.5-diisopropylbenzoesäuremethylester* (I), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, bildet sich nur zu 15%, wogegen sich die Salicylsäure unter gleichen Bedingungen zu 80% verestern läßt. Die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit wurde für Salicylsäuremethylester zu 0,0037, für I zu 0,0008 bestimmt. — Salze der 2-*Oxy-3.5-diisopropylbenzoesäure* wurden in wss. Lsg. durch doppelten Umsatz hergestellt: *Zinksalz*, (C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn, aus dem Na-Salz u. Zn-Acetat, amorphes Pulver. — *Kupfersalz*, (C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu, aus dem Na-Salz u. Cu-Acetat, gelbes Pulver. — *Ferrosalz*, (C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe, aus dem Na-Salz u. FeSO<sub>4</sub>, amorphes Pulver, wird durch Licht geschwärzt. — *Ferrisalz*, aus dem Na-Salz u. Eisenalaun. Ockerfarbenes, amorphes Pulver. — Alle Salze fallen wasserfrei aus. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 68—70. Jan./Febr. 1948. Labor. central des Poudres.) 409.1628

Herbert H. Hodgson und Douglas P. Dodgson, *Die Darstellung von N-[2.4-Dinitrophenyl]- und N-[2.6-Dinitrophenyl]-phthalimid*. Verss., eine Erhöhung der Ausbeute des bei der Mononitrierung von o-Chlornitrobenzol gebildeten 1-Chlor-2.6-dinitrobenzols durch Verschmelzen des rohen Nitrierungsprod. mit Kaliumphthalimid zu erreichen, ergaben eine krystallisierbare Verb. vom F. 195—196°, die jedoch nicht dem erwarteten



*N*-[2.4- bzw. *N*-[2.6-Dinitrophenyl]-phthalimid oder dem bereits von SCHMIDT (Ber. dtsch. chem. Ges. 22. [1889.] 3249) beschriebenen *N*-[2.4.6-Trinitrophenyl]-phthalimid entsprach. Ohne Erfolg waren die Verss., *N*-[2.4-Dinitrophenyl]-phthalanilsäure durch Kochen von 2.4-Dinitroanilin mit Phthalsäureanhydrid in Chlf. zu erreichen (SHERILL, SCHAEFFER u. SHOYER, J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 474). Die erwähnten Dinitrophenylphthalimide wurden durch 5std. Erhitzen von 2.4- oder 2.6-Dinitroanilin mit Phthalsäureanhydrid auf 260° erhalten: *N*-[2.4-Dinitrophenyl]-phthalimid, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Plättchen aus Eisessig, F. 192°. — *N*-[2.6-Dinitrophenyl]-phthalimid, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, citronengelbe Prismen aus Eisessig, F. 202°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1995. Nov. Huddersfield, Techn. Coll.) 117.1660

Nelson R. Easton, John H. Gardner, Mary L. Evanick und Joseph R. Stevens, *Einige Isomere von Amidon und verwandten Verbindungen*. Bei der Umsetzung des in einer früheren Mitt. (C. 1947. 1653) erwähnten 4-Dimethylamino-3-methyl-2.2-diphenylbutannitrils mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr entsteht 6-Dimethylamino-5-methyl-4.4-diphenylhexanon-(3)-imin (I), das nur schwer zu dem entsprechenden Keton, Isoamidon II, (II) verseifbar ist. Bei der Aufarbeitung des bei der Kondensation von Diphenylacetonitril mit 2-Chlor-1-dimethylaminopropan neben Amidon u. Isoamidon-II-ketimin erhaltenen Gemisches wurde eine als Isoamidon I bezeichnete Verb. erhalten, deren Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Im Zusammenhang mit den beschriebenen Unterss. wurden 7-Dimethylamino-4.4-diphenylheptanon-(3) (III) u. das zugehörige Ketimin sowie die Acetylverb. des Amidonketimins (IV) u. des Isoamidons II dargestellt.

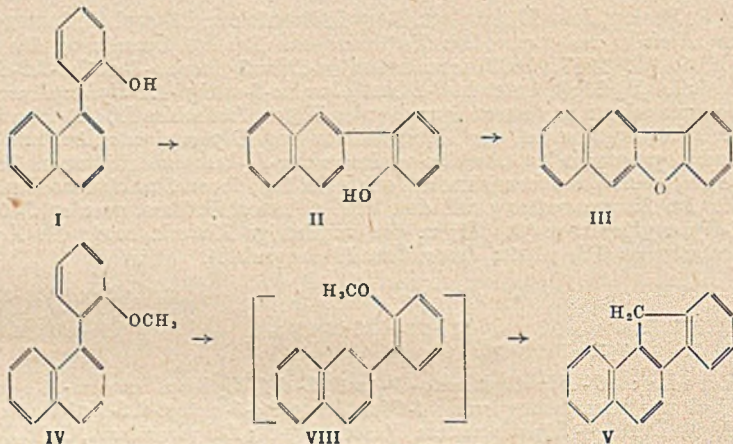


Versuche: 6-Dimethylamino-5-methyl-4.4-diphenylhexanon-(3)-imin (I), C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, bei der Umsetzung von 4-Dimethylamino-3-methyl-2.2-diphenylbutannitril mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Ae. + Xylol auf dem Wasserbad, Öl; Dihydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, Krystalle aus A. + Ae., F. 200—202° Zers.; Sesquioxalat, 2C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>·3C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus A. + Ae., F. 145—146°; Dipikrat, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Krystalle aus Essigester, F. 140—141°; geht beim Verreiben oder Kochen mit A. in eine stabile Form vom F. 166,5—168° über. — 6-Dimethylamino-5-methyl-4.4-diphenylhexanon-(3) (Isoamidon II), (II), C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON, aus I beim Kochen mit 20%ig. HCl, gelbliche zähe Fl., Kp. 12 215°, lösl. in Ae.; Hydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·HCl, Krystalle aus Isopropylalkohol, schm. bei 145—149° u. nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° bei 190—193°; Oxalat, 2C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·3C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus Aceton, F. 163—164°; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Krystalle aus A., F. 149—150°; Methyljodid, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>ONJ, Krystalle aus Methanol, F. 263—264°. — Isoamidon I, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON, Kp. 164—167°, lösl. in Ae.; Hydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·HCl, Krystalle aus Aceton, F. 172—173°; Oxalat, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus Aceton, F. 158—160°; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 131—133°; Methyljodid, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>ONJ, Krystalle aus Aceton + Diisopropyläther, F. 195—196°. — Amidonhydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·HCl, Krystalle aus absol. A., F. 229—231°. — Isoamidon-II-ketimindihydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, Krystalle aus absol. A., F. 200—202°. — 5-Dimethylamino-2.2-diphenylpentannitril, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, aus Diphenylacetonitril u. 3-Dimethylaminopropylchlorid bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub> in Bzl. bei 40—45°, Krystalle aus PAe. oder Skellysolve C, F. 64—65°. — 7-Dimethylamino-4.4-diphenylheptanon-(3)-imin, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, aus 5-Dimethylamino-2.2-diphenylpentannitril u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Ae. + Xylol, Öl; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 181—182°. — 7-Dimethylamino-4.4-diphenylheptanon-(3) (III), Hydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·HCl, Krystalle aus Essigester, F. 139—140°; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 118—119°; Methyljodid, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>ONJ, Krystalle aus Methanol, F. 250—252°. — 6-Dimethylamino-4.4-diphenylheptanon-(3)-acetylamin (IV), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>, aus 4-Dimethylamino-2.2-diphenylpentannitril u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Ae. u. Eingießen des Reaktionsgemisches in kaltes Acetanhydrid, Krystalle aus Skellysolve C, F. 130—131°; Hydrochlorid, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>·HCl, Krystalle aus Aceton, F. 219—221°. — 6-Dimethylamino-5-methyl-4.4-diphenylhexanon-(3)-acetylamin (V), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>, aus Isoamidon-II-ketimin u. Acetanhydrid auf dem Wasserbad, lösl. in Ae.; Hydrochlorid, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>·HCl, Krystalle, F. 213—215°; Oxalat, Öl. — 6-Dimethylamino-4.4-diphenylheptanon-(3)-imin (Amidonketimin), C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, aus 4-Dimethylamino-2.2-diphenylpentannitril u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Ae., lösl. in Ae., Dipikrat, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Krystalle aus Essigester + Aceton, F. 182—184°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 76—78. Jan. 1948. Phillipsburg, N. J.) 117.2405

Milton Orchin und Leslie Reggel, *Aromatische Cyclodehydrierung*. VII. Mitt. Umlagerungen in der Phenylnaphthalinreihe. (VI. vgl. C. 1949. I. 687.) Die Behandlung



von 2'-Oxy-1-phenylnaphthalin (I) mit einem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 490° liefert neben 2-Phenylnaphthalin das bisher unbekannte 2'-Oxy-2-phenylnaphthalin (II) u. Benz-[b]-naphtho-[2,3d]-furan (Brazan) (III), dessen Bldg. durch Dehydrieren des prim. entstandenen II gedeutet wird. Die Charakterisierung erfolgte durch Messung der UV-Absorption. — Unter ähnlichen Bedingungen liefert 1-o-Anisyl-naphthalin (IV) bei 510–520° ein schwer zu trennendes Gemisch von 1,2-u. 2,3-Benzfluoren (V u. VI) u. eine weitere Fraktion, die bei der Oxydation in 1,2-Benzfluorenon (VII) übergeht. Für die Entstehung des V wird die intermediäre Bldg. des Diphenyls VIII angenommen, das im weiteren Verlauf eine Cyclodehydrierung erleidet. In keinem Falle war die Bldg. von Fluoranthren spektroskop. nachzuweisen.



Versuche: II, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O, aus geschmolzenem I mit einem Cr-Katalysator (Cr-181 der HARSHAW CHEM. Co. Cleveland, O.) bei 490°, nach dem Auskochen mit PAc. u. Krystallisieren F. 96,2–96,8°. Aus den vereinigten Mutterlaugen 2-Phenylnaphthalin, aus Methanol, F. 99,4–102,2° durch Chromatographieren, neben I u. II u. 2 nicht näher untersuchten Fraktionen. III, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O, aus einer weiteren Fraktion, aus A. Platten, F. 209,2–209,8°; liefert einen instabilen Trinitrobenzolkomplex; 2,4,7-Trinitrofluorenonverbb., C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl. + A. orange Nadeln, F. 215,2–216°. — Die Behandlung von IV mit dem gleichen Katalysator bei 510–520° liefert ein teilweise kryst. Reaktionsprod., aus dem durch Krystallisation kein konstant schm. Präp. isoliert werden konnte. Aus diesem, über ein Trinitrofluorenonderiv., eine Mischung von V u. VI, F. 203–205,2°. Hieraus mit Bichromat in Eisessig VII, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O, gereinigt durch Chromatographieren, orange Krystalle, F. 129,4–132,4°, neben 2,3-Benzfluorenon (?), das nicht kryst. werden konnte. Aus der Mutterlauge der Krystallisation des Reaktionsprod. von IV nach dem Abdampfen zur Trockne I, Naphthalin, 2-Phenylnaphthalin, eine fluorescierende Fraktion, die neben V u. VI Benzozanthen enthält, u. eine Mischung von V u. VI, neben 2% unverändertem IV. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1245–47. März 1948. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines, Central Exp. Stat.) 179.2770

W. W. Koslow, Untersuchungen in der Anthrachinonreihe. VII. Mitt. Über das Aufheben der katalytischen Wirkung des Quecksilbers bei der Sulfonierung des Anthrachinons. (VI, vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. [1947.] 887.) Die Bldg. von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Anthrachinonsulfonsäure (I) bzw. Anthrachinondisulfonsäuren (II) mittels Hg-Katalysator (Hg, HgO, HgSO<sub>4</sub>, Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>) ist abhängig außer von Temp. u. SO<sub>3</sub>-Geh. des Oleums u. der Katalysatorkonz. von der Ggw. u. Konz. von „Antikatalysatoren“ (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaBr, NaJ, NaF, HF, KCN, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>) (vgl. ГОУБЕН, Das Anthracen u. das Anthrachinon [1928.] 295; ЛУНСКИ, Известия Академии Наук СССР. Серия Химическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim.] [1938.] 46). Die „antikatalyt.“ Wrkg., prim. beruhend auf der HCl-Abspaltung, sichert die  $\beta$ -I-Bldg., diese auch mit HCl vorgekochtes Anthrachinon, während ein bei 100–110° vorerhitztes, äquivalentes HgSO<sub>4</sub> + NaCl-Gemisch in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur  $\alpha$ -I gibt. Die  $\beta$ -Sulfonierung bewirken die durch HCl gemäß Gleichung HgSO<sub>4</sub> + 3NaCl + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub> → HgCl<sub>2</sub> + HSO<sub>3</sub>Cl + 3NaHSO<sub>4</sub> erzeugten HSO<sub>3</sub>Cl u. HgCl<sub>2</sub>; HSO<sub>3</sub>Cl entsteht auch bei Anwendung von HgCl<sub>2</sub> ohne Antikatalysator gemäß Gleichung HgCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub> = HgSO<sub>4</sub> + 2HSO<sub>3</sub>Cl. HgCl<sub>2</sub> schlägt sich an oberen Gefäß-



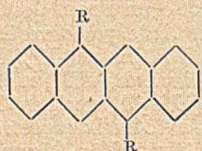
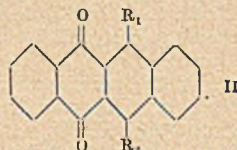
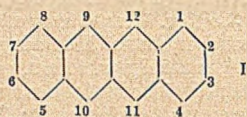
wandungen nieder;  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  hemmt diesen Vorgang durch Bldg. des bei hoher Temp. zerfallenden Komplexsalzes  $\text{HSO}_3\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ . Erhöhter  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ -Geh. von Oleum bewirkt daher erhöhte  $\beta$ -I-Bldg. auf Kosten von  $\alpha$ -I; so gibt bei 100—110° vorerhitztes,  $\text{HgCl}_2$ -haltiges 25%ig. Oleum nur  $\alpha$ -I, in Ggw. von 1%  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  aber nur  $\beta$ -I, desgl. 25%ig. Oleum mit einem beliebigen  $\text{Hg}$ -Katalysator u.  $2\frac{1}{2}$ fachem Äquivalent  $\text{NaCl}$  oder  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (auf  $\text{Hg}$  berechnet); in der Restlsg. verbleibt keine  $\text{Hg}$ -Spur. Somit beseitigt stärkerer  $\text{SO}_3$ - u.  $\text{HCl}$ -Geh. von Oleum die katalyt.  $\text{Hg}$ -Wirkung.

Versuche: *Katalysatorlöslichkeit im Oleum*: 0,52 bzw. 1,04 g Katalysator in 30 g Monohydrat bzw. 25—34 g 3,5—40,8%ig. Oleum werden 3,5 Stdn. bei 135° erhitzt;  $\text{HgO}$  löst sich bis 3,65,  $\text{HgSO}_4$  bis 3,88,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  bis 1,56 u.  $\text{HgCl}_2$  bis 0,62% (auf  $\text{Hg}$  berechnet);  $\text{HgCl}_2$  löst sich in schwachem, bis 3,5%ig. Oleum spurenweise, aus stärkerem kryst. nur  $\text{HgSO}_4$ . — *Anthrachinon (III)* wird in konz.  $\text{HCl}$  ausgekocht u. sublimiert (F. 283°), unverbrauchtes III mit W. von 60° neutralgewaschen, getrocknet, in W. dispergiert, filtriert u. mit W.  $\text{Hg}$ -frei gewaschen, bei bedeutenderem  $\text{Hg}$ -Geh. zusätzlich mit 1%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 50°. — *Anthrachinonmonosulfonsäuren (I)*: *Sulfonieren ohne Antikatalysator*: 52 g III u. 60 g 26%ig. Oleum (aus reinem Prod. dest.) werden 3 Stdn. bei 135° mit 2—25% Katalysator erhitzt. Best. der Katalysatorverteilung auf die Lsg. u. unverbrauchtes III sowie die der III-Menge; in III höchstens 10%  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$  u. 17%  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (berechnet als  $\text{HgO}$  bezogen auf unverbrauchtes III) nichtionogen gebunden; bereits bei Anwendung von 4%  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgSO}_4$  u. 1%  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erscheint  $\text{Hg}$  in der Lsg., ein Teil als  $\text{HgCl}_2$  an den Wandungen. — *Sulfonieren mit Antikatalysator*: Analog mit 2% Katalysator u. 2—3,5 Äquivalent  $\text{NaCl}$ ; 208 g III, 150 g 40%ig. Oleum, 2 g  $\text{HgO}$  u. 0,25—5% Antikatalysator werden 3,5 Stdn. bei 135° erhitzt, in Ggw. von 2%  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{HgCl}_2$  auch unter Zusatz von 2%  $\text{NaCl}$ . Bei Erhöhung des  $\text{NaCl}$ -Geh. von 0,25 auf 1% fällt der  $\alpha$ -I-Anteil von 79,6 auf 0%, der  $\beta$ -I-Anteil steigt von 20,4 auf 100%; dieselbe Wrkg. ruft 1%  $\text{HgCl}_2$  hervor; daneben *Chloranthrachinon (IV)* vom F. 207°; mit 5%  $\text{NaBr}$  entstehen 85,5, mit 2%  $\text{PCl}_3$  bzw.  $\text{PCl}_5$  90 bzw. 91, mit 1%  $\text{CaCl}_2$  91%  $\beta$ -I. Das 2fache Äquivalent  $\text{NaCl}$  oder das 5fache von  $\text{NaBr}$  beseitigt die  $\text{Hg}$ -Wrkg. völlig;  $\text{NaCN}$  wirkt nur in 6—8facher Menge;  $\text{NaJ}$ ,  $\text{NaF}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sind unwirksam. — Bei Anwendung von 25% III, 19 g 40%ig. Oleum, 0,25 g u. 0,5—2,5%  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  oder 1—4%  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  fällt mit zunehmendem  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ -Geh. der  $\alpha$ -I-Anteil von 91 auf 9%;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ist unwirksam. — *Anthrachinondisulfonsäuren (II)*, aus 50 g III, 100 g 40%ig. Oleum u. 2% Katalysator, 3 Stdn. bei 150°; bei Anwendung von  $\text{HgCl}_2$  entstehen hierbei 22,5%, bei  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  59%, bei anderen Katalysatoren 74—78% 1.5-II, bzw. 75,2, 37,2 u. 14—25% 1.8-II. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) 242—50. Febr. 1948. Moskau, Chem.-technolog. Mendelejew-Inst., Farbstoff-Labor.) 291.2806

Charles Marschalk und Charles Stumm, *Konstitutionsproblem in der Reihe des Tetracens*. In früheren Veröffentlichungen beschreibt MARSCHALK grüne Pigmente, die er durch Umsetzung von *Acenen* (linearen polycycl. KW-stoffen) u. ihren Hydroverbb. mit S erhielt. Aus *Tetracen (I)* entsteht ein 4 S-Atome enthaltendes grünes Pigment, das, im  $\text{H}_2$ -Strom über  $\text{Zn}$  dest., I zurückbildet. Das gleiche Pigment können Vff. aus 1 Mol I u. 2 Mol  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  darstellen. In 1. Phase erhält man ein Dichlortetracen, das in roten Nadeln kryst. (F. 220—221°), die 2. Phase führt zum Cl-freien, grünen Tetrasulfid. Es ist anzunehmen, daß die S-Atome den gleichen Platz einnehmen, den die ersetzten H- u. Cl-Atome inne hatten. Die Aufklärung der Konst. des intermediären Dichlortetracens soll zur Strukturermittlung des Pigments beitragen. — Das gleiche Dichlortetracen erhielten Vff. aus I u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , sowie POSSTOWSKI u. BEILESS (*Chem. Abstr.* 1945. 39. 927; *Журнал Общей Химии* (J. allg. Chem.) 13. [1943.] 823) aus I u.  $\text{Cl}_2$ . Die Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ -Essigsäure führte zu IIa, so daß sich die Cl-Atome des Dichlortetracens in 9.11-Stellung befinden müssen. — Die Ergebnisse der Vff. stehen im Gegensatz zu den Arbeiten von POSSTOWSKI u. Mitarbeitern (Posstowski u. GOLDYREW, *Журнал Общей Химии* (J. allg. Chem.) 11. [1941.] 429. 451, sowie l. c.), die die Formel IIIa einer schwach gelb gefärbten Verb. geben, die sie aus I u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Einschlußrohr bei 130—135° hergestellt haben. Es bildet sich zuerst eine Additionsverb. dieses Dichlortetracens mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , die sie bei 50—60° mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spalten konnten. Unter gleichen Bedingungen erhalten Vff. eine weiße, 6 Cl-Atome enthaltende Substanz, die mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das gelbliche Dichlortetracenchinon (IIb) übergeht. Das 9.11-Dichlortetracen von POSSTOWSKI u. GOLDYREW existiert nach Meinung der Vff. nicht. — Die Hydrolyse des *Dibromtetracens (IIIb)* mit 90%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 80° führt zum *Tetracenchinon-9.11 (IV)*, was für die angenommene Konst. von IIIa u. IIIb spricht. — Dem durch Oxydation des Dichlortetracens erhaltenen Chinon erteilen POSSTOWSKI u. GOLDYREW die Konst. eines *Chlortetracenchinons-9.11* auf Grund von Ergebnissen der Chlorierung von IV mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Vff. geben diesem aber die Formel IIa, da es mit dem Monochlortetracenchinon von WALDMANN u. POLAK (C. 1938. I.



3044) ident. ist. Diese erhielten **IIa** aus *Oxytetracenchinon* (**IIc**) u.  $\text{PCl}_5$ , sowie durch Ringschluß der Säure **V**. Die auf diesen 4 Wegen erhaltenen Monochlortetracenchinone geben mit *Anilin* (**XI**) das gleiche *Anilinochinon* (**IIId**) vom F. 236°. Mit *p*-Toluolsulfamid u. nachfolgender Hydrolyse mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht das *Aminochinon* **IIf**, das sich leicht diazotieren u. nach SANDMEYER in das ursprüngliche Chlortetracenchinon zurückverwandeln läßt. Durch Verkochen mit A. läßt sich die Diazoniumverb. in **IIg** überführen. Die gleichen Resultate werden mit dem Monochlortetracenchinon erhalten, das aus **IV** u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  dargestellt wird. Es wird damit bewiesen, daß man durch eine Reihe von Umsetzungen vom *Tetracenchinon-9.11* (**IV**) zum *Tetracenchinon-9.10* (**IIg**)



**IIIa** R = Cl

**IIIb** R = Br

**IIa** R<sub>1</sub> = Cl

**IIb** R<sub>1</sub> = Cl

**IIc** R<sub>1</sub> = OH

**IIId** R<sub>1</sub> = NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**IIe** R<sub>1</sub> = NH<sub>2</sub>

**IIf** R<sub>1</sub> = H

**IIg** R<sub>1</sub> = NH·COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**IIh** R<sub>1</sub> = OH

**IIi** R<sub>1</sub> = OH

**IIk** R<sub>1</sub> = NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**IIl** R<sub>1</sub> = Br

R<sub>2</sub> = H

R<sub>2</sub> = Cl

R<sub>2</sub> = H

R<sub>2</sub> = H

R<sub>2</sub> = H

R<sub>2</sub> = H

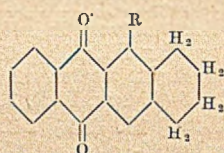
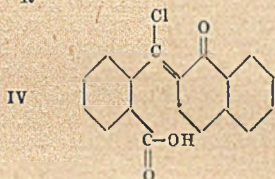
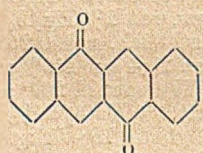
R<sub>2</sub> = H

R<sub>2</sub> = Cl

R<sub>2</sub> = OH

R<sub>2</sub> = NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R<sub>2</sub> = H

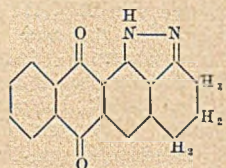


**VIa** R = H

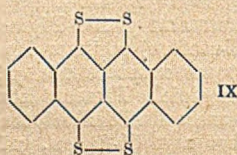
**VIb** R = NO<sub>2</sub>

**VIc** R = NH<sub>2</sub>

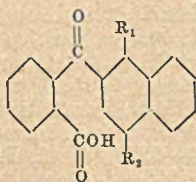
**VId** R = NH·COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



**VII**



**IX**



**VIIIa** R<sub>1</sub> = OH

R<sub>2</sub> = H

**VIIIb** R<sub>1</sub> = OH

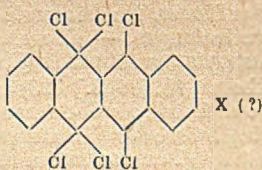
R<sub>2</sub> = Cl

**VIIIc** R<sub>1</sub> = Cl

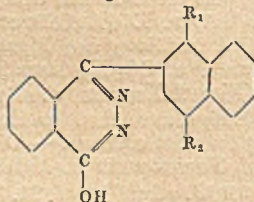
R<sub>2</sub> = Cl

**VIIId** R<sub>1</sub> = Cl

R<sub>2</sub> = H



**X (?)**



**XIIa** R<sub>1</sub> = Cl

R<sub>2</sub> = H

**XIIb** R<sub>1</sub> = Cl

R<sub>2</sub> = Cl

kommen kann. Die Anomalie liegt bei der Chlorierung von **IV**, das dabei in **IIa** übergeht. **IIa** läßt sich nach ULLMANN mit Cu-Pulver u.  $\text{CH}_3\text{COOK}$  in Nitrobenzol zu **IIg** enthalogenieren. Vff. stützen die Konst. von **IIa** durch eine weitere Synthese. Durch Nitrierung von *Tetralanthrachinon* (**VIa**) erhält man **VIb**, das sich zur Aminoverb. **VIc** reduzieren läßt. **VIc** bildet mit  $\text{HNO}_2$  in Essigsäure oder durch Behandeln seines Diazoniumsulfates mit Pyridin das Pyrazolderiv. **VII**. Die Dehydrierung von **VIc** mit S in Trichlorbenzol führt zu **IIe**, die seines Benzoylderiv. **VId** zu **IIg**, die WALDMANN u. POLAK aus *Aminotetracenchinon* bereits erhalten hatten. **IIe** ließ sich wie oben nach SANDMEYER in **IIa** überführen. Aus diesen Ergebnissen folgt eindeutig die Konst. des Monochlortetracenchinons als *12-Chlortetracenchinon-9.10* u. die des Dichlortetracens als *9.11-Dichlortetracen*. — Die Angaben von POSSTOWSKI u. GOLDBREW, durch längere Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf **IIc**



ein Dichlortetracenchinon erhalten zu haben, wurden von WALDMANN u. POLAK widerlegt. Ein Dichlortetracenchinon wurde von GABRIEL u. LEUPOLD (C. 1898. II. 95) aus III u.  $\text{PCl}_5$  dargestellt, das mit der von POSSTOWSKI u. GOLDYREW aus IV u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Einschlußrohr erhaltenen Verb. ident. ist, die daher als 9.11-Chinon angesprochen wurde. Vff. synthetisierten das 11.12-Dichlortetracenchinon-9.10 (IIb). Aus 1-Oxy-2-naphthyl-o-benzoesäure (VIIIa) u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  entsteht bei tiefer Temp. das Chlorderiv. VIIIb, das durch Ringschluß in IIIh übergeht. Durch Hydrolyse mit Sulfo-borsäure erhält man das Dioxyltetracenchinon III von GABRIEL u. LEUPOLD. Aus VIIIb u.  $\text{PCl}_5$  bei 100° erhält man die Säure VIIIc u. das Dichlortetracenchinon derselben Autoren, dem nur die Konst. IIb zukommen kann. VIIIc läßt sich mit Oleum (20%ig.),  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{PCl}_5$  in IIb überführen. — Dem grünen Tetracentrasulfid muß die Konst. IX zugrunde liegen.

Versuche: 9.11-Dichlortetracen (IIIa),  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , a) aus I u.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Chlorbenzol bis zur Beendigung der HCl-Entw. (20 Min.), b) aus I u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Einschlußrohr bei 140—150°, schöne orangefarbene Nadeln aus Tetrachloräthan, F. 220°; löst sich grün in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Aus I, suspendiert in Nitrobenzol, u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bei 0° erhält man die Additionsverb. in weißen Krystallen, die sich bei 90° innerhalb 1 Stde. in IIIa umwandeln. IIIa bildet mit Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol ein Maleinaddukt, Krystalle aus Xylol. — 9.11-Dibromtetracen (IIIb),  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , aus I u.  $\text{Br}_2$  in Tetrachloräthan durch Erhitzen auf dem Wasserbad im  $\text{CO}_2$ -Strom, rote Nadeln aus Eisessig oder Bzl., F. 227°. — 9.10.10.11.12-Hexachlortetracen (?) (X),  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_6$ . Nach POSSTOWSKI u. BELESS (C. 1942. I. 1877) bildet sich aus I u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zuerst ein Komplex aus IIIa u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , der durch Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  während  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 50—60° (wichtige Bedingung, die l. c. nicht erwähnt ist) in IIIa vom F. 248—250° übergeht (soll sich in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot lösen). Bevor Vff. die Originalarbeit kannten, setzten sie feinpulveriges I mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zuerst bei 0°, danach bei 130° um u. erhielten das gleiche Prod. wie POSTOVSKY u. BELES, das sich aber als Hexachlorid erwies, F. 250° aus Xylol. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 60° u. Krystallisation des Reaktionsprod. aus Pyridin u. Eisessig wird 9.10-Dichlortetracenchinon-11.12 (IIb),  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ , F. 253°, erhalten, das sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe löst. Die Küpe ist grün. Mit XI entsteht das 9.10-Dianilinotetracenchinon-11.12 (IIk) vom F. 244°. IIb läßt sich auch aus X u.  $\text{CrO}_3$  in Eisessig auf dem Wasserbad erhalten. — Tetracenchinon-10.12 (IV),  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , aus IIIb u. 88%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte, sodann bei 70—80°. Man entfernt HBr u.  $\text{Br}_2$  mit  $\text{CO}_2$  u. kryst. aus Eisessig u. Xylol um. Es ist mit dem Tetracenchinon-10.12 von DUFRAISSE u. HOUPILLART (C. 1938. II. 857) identisch. — 12-Bromtetracenchinon-9.10 (III),  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}$ , aus IIIb u.  $\text{CrO}_3$  in Eisessig bei 95—100°, F. 233°, aus Eisessig, ident. mit dem Bromtetracenchinon von WALDMANN u. POLAK. Mit XI bildet III das Mononilinotetracenchinon vom F. 238°. Beide Verb. lösen sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit orangefarbener Farbe, die mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in rot-blauviolett übergeht. — 12-Chlortetracenchinon-9.10 (IIa),  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , a) aus IIIa wie oben, b) Man setzt  $\text{NaNO}_2$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kleinen Portionen mit IIe um. Durch Verdünnen mit Eis u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fällt das Diazoniumsulfat aus, das als trocknes Salz in eine  $\text{CuCl}$ -Lsg. von 70° eingetragen wird. Gelbe Nadeln aus Xylol, F. 256°. Bildet ein Anilinochinon vom F. 238° (siehe oben). — Für die Darst. von IIa aus IIc, von VIIIId aus VIIIa u. von IIa aus IV werden verbesserte Vorschriften gegeben. — Tetracenchinon-9.10 (IIf),  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , a) aus der Diazoniumverb. von IIe, gelöst in W. u. A. auf dem Wasserbad, b) aus IIb nach GABRIEL u. LEUPOLD, frisch geschmolzenem  $\text{CH}_3\text{COOK}$  u. Cu-Pulver in Nitrobenzol. Man dest. die entstehende Essigsäure ab u. verd. nach 5 Stdn. mit A., c) aus IIa nach WALDMANN u. POLAK wie unter b, d) aus VIa u. S in Trichlorbenzol während 24—30 Stdn., schöne gelbe Nadeln aus Eisessig oder Nitrobenzol, F. 280°. — 1-Chlor-2-naphthylphthalazon (XIIa),  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$ , aus VIIIId u. Hydrazinhydrat in Nitrobenzol während 1 Stde. am Rückfluß, Nadeln aus Eisessig, F. 292°. — 12-Nitro-1.2.3.4-tetrahydrotetracenchinon-9.10 (VIb),  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ . Man löst VIa in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%ig.), setzt tropfenweise Nitriersäure (3,5%  $\text{HNO}_3$ ) hinzu u. läßt 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Danach erhitzt man je 1 Stde. auf 30°, 40°, 50° u. 60°. Man gibt auf Eis u. kryst. aus Nitrobenzol um. — 12-Amino-1.2.3.4-tetrahydrotetracenchinon-9.10 (VIc),  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus feuchtem, rohem VIb in sd. W., dem 10%ig.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. zugesetzt wird, rubinrote Prismen aus Pyridin, F. 227° (löst sich in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelbgrüner Farbe). — 12-Benzoylamino-1.2.3.4-tetrahydrotetracenchinon-9.10 (VIId),  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus VIc u. Benzoylchlorid (XIII) in Nitrobenzol, gelbe Platten, F. 253°. Es bildet eine orangefarbene Küpe u. löst sich in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelboranger Farbe. — 12-Benzoylamino-1.2.3.4-tetrahydrotetracenchinon-9.10 (VIg),  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , aus VIId u. S in sd. Trichlorbenzol während 24 Stdn., gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 302° (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Rotfärbung). — 12-Aminotetracenchinon-9.10 (IIe),  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus VIc u. S während 17 Stdn. wie oben, F. 266° aus Nitrobenzol (die schwefelsaure Lsg. ist blutrot). — Aus IIe u. XIII in Nitrobenzol erhält man IIg, dessen Verseifung mit



konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad IIe zurückbildet. — 1.12-Pyrazolo-1.2.3.4-tetrahydro-tetracenchinon-9.10 (VII),  $C_{18}H_{12}O_2N_2$ . Man löst VIc in konz.  $H_2SO_4$ , diazotiert mit  $NaNO_2$ , gibt auf Eis u. trocknet das Diazoniumsulfat an der Luft, das in wasserfreiem Pyridin umgesetzt wird, F. 277° aus Nitrobenzol. — 1-Oxy-4-chlor-2-naphthoylbenzoesäure (VIIIb),  $C_{18}H_{11}O_4Cl$ , wird in Anlehnung an D. R. P. 224 538 aus VIIa u.  $SO_2Cl_2$  hergestellt, F. 206° aus Benzol. — 12-Oxy-11-chlortetracenchinon-9.10 (IIh),  $C_{18}H_8O_3Cl$ , a) aus VIIIb. Man trägt VIIIb in eine Lsg. von Borsäure in Oleum (20% ig.) bei gewöhnlicher Temp. ein, gibt auf Eis, zers. die Borester durch Kochen u. wäscht das Rohprod. mit  $NaHCO_3$ , b) IIc wird in Nitrobenzol gelöst, rasch abgekühlt, mit  $SO_2Cl_2$  versetzt u. im Einschlußrohr  $4\frac{1}{2}$  Stdn. auf 150—160° erhitzt, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 295°. Anilid,  $C_6H_5O_2N$ , rote Krystalle, F. 250°. — 1.4-Dichlor-2-naphthoylbenzoesäure (VIIIc),  $C_{18}H_{10}O_3Cl_2$ , aus VIIIb u.  $PCl_5$  auf dem Wasserbad während  $1\frac{1}{4}$  Stunden. Man zers. mit Eis u. trennt VIIIc von IIb mit  $Na_2CO_3$ -Lsg., F. 170° aus Benzol. — 1.4-Dichlor-2-naphthoylphthalazon (XIIf),  $C_{18}H_{10}ON_2Cl_2$ . Man erhitzt VIIIc mit Hydrazinhydrat in Nitrobenzol während  $\frac{1}{2}$  Stde., F. 288° aus Eisessig. — 11.12-Dichlor-tetracenchinon-9.10 (IIb),  $C_{18}H_8O_2Cl_2$ , a) mit  $P_2O_5$ . Man löst VIIIc in sd. Nitrobenzol fügt  $P_2O_5$  hinzu, erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stde. zum Sieden u. filtriert. Das Filtrat wird mit A. verdünnt, b) mit Oleum (20% ig.), indem man VIIIc bei gewöhnlicher Temp. löst. Man gibt auf Eis u. kryst. aus Eisessig um, c) aus IV (fein verteilt durch Fällen aus konz.  $H_2SO_4$ ) u.  $SO_2Cl_2$  im Einschlußrohr während 2 Stdn. bei 130—140°, d) aus III u.  $PCl_5$  in Nitrobenzol während 2 Stdn. auf 150° u. 1 Stde. auf 190°, feine gelbliche Nadeln aus Eisessig, F. 253°. Mit XI erhält man das entsprechende Dianilinochinon,  $C_{30}H_{20}O_2N_2$ , vom F. 244°. — Tetracen-9.10.11.12-tetrasulfid (IX),  $C_{18}H_8S_4$ , a) aus I u. S in Trichlorbenzol durch 20—24std. Erhitzen, b) aus I u. frisch dest.  $S_2Cl_2$  in Trichlorbenzol bei 125—130° im  $CO_2$ -Strom. Es bildet sich zuerst IIIa. Nach 1 std. Reaktionszeit erhitzt man noch 1 Stde. zum Sieden, c) aus IIIa u. S in Trichlorbenzol wie unter b. Schöne schwarze, glänzende Blättchen, die sich aus Trichlorbenzol, Nitrobenzol u. Di-(biphenyl)-oxyd umkrystallisieren lassen. Die physikal. u. chem. Eig. von IX werden in einer späteren Arbeit veröffentlicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 418—28. März/April 1948.)

409.2819

Harry L. Coonradt und Howard D. Hartough, Die Chlorierung von Thiophen. I. Mitt. Additionsprodukte. Je nach den Versuchsbedingungen liefert die Einw. von Chlor auf Thiophen (I) Additions- u. Substitutionsprodukte. Als Additionsverb. konnten ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -)2.3.4.5-Tetrachlorthiolan (II), 2.2.3.4.5-Pentachlorthiolan (III) u. 2.2.3.4.5.5-Hexachlorthiolan (IV) isoliert werden. Die Möglichkeit einer Addition von HCl an Chlorthiophene scheint nach den Vers. der Vff. nicht stattzufinden (vgl. STEINKOPF u. KÖHLER, C. 1938. I. 880). Die Pyrolyse von  $\alpha$ -II liefert unter HCl-Abspaltung ein gleichteiliges Gemisch von 2.3- u. 2.4-Dichlorthiophen (V u. VI) u. nur Spuren von 2.5-Dichlorthiophen (VII). Mit alkohol. KOH entstehen aus  $\alpha$ -II 3.4-Dichlorthiophen (VIII) u. VI, neben wenig VII, aber kein V. Die Konst. des III ergab sich gleichfalls aus den Reaktionsprodd. der Pyrolyse u. der Behandlung mit alkohol. KOH; als Abbauprodd. entstanden 2.3.5- u. 2.3.4-Trichlorthiophen (IX u. X). In ähnlicher Weise wurde aus IV 2.3.4.5-Tetrachlorthiophen (XI) erhalten. Bei der Unters. des Verhältnisses von Additions- zu Substitutionsrkk. wurde gefunden, daß bei der Behandlung von I mit 2 Mol  $Cl_2$  bei 70—80° nur 20% unter Bldg. von Additionsprodd. reagieren. Mit sinkender Temp. nimmt die Ausbeute an Additionsprodd. zu u. beträgt bei -30° 40%. — Die Ausbeute u. Qualität von IV ist am besten, wenn die durchgreifende Chlorierung bei 80—130° ausgeführt wird; bei 200° wird infolge Pyrolyse XI gewonnen. — Die Reinheitsprüfung von II u. IV erfolgte durch Messung ihrer Infrarotspektren; sämtliche Additionsprodd. besitzen einen hohen Dampfdruck, sind stabil u. besitzen eine geringe blasenziehende u. schleimhautreizende Wirkung.

Versuche:  $\alpha$ -II,  $C_4H_4Cl_4S$ , durch Chlorieren von I mit 2 Mol  $Cl_2$  bei 30° u. Abkühlen der Reaktionsmischung auf -70° als Nd., F. 106—112°, Ausbeute 8,2%. Die optimale Cl-Menge für die höchste Ausbeute von 13,2% II beträgt 0,8 Mol  $Cl_2$ . —  $\beta$ -II,  $C_4H_4Cl_4S$ , durch Einleiten von 1 Mol  $Cl_2$  in I bei 50° bis zu 100° unter Selbsterwärmung, Blasen mit  $N_2$  bei 90°, Waschen mit Sodalsg. u. Dest. bis Kp. 150°; aus dem Rückstand durch Abkühlen auf -30°  $\alpha$ -II als Nd.,  $\beta$ -II aus dem Filtrat, Kp. 110 bis 118° aus ASTM-Naphtha, F. 44,5—46°,  $n_D^{50}$  = 1,5788, neben einem Rückstand vom F. 64—69°. Die direkte Dest. des Rückstands liefert im wesentlichen Substitutionsprodukte. — 50% V u. 50% VI durch Kochen von  $\alpha$ -II am Rückfluß (180°, 13 Stdn.), Kp. 160—168°; die Zus. wurde im Infrarot bestimmt. — 2% VII, 44% VI u. 54% VIII werden erhalten durch Eintragen von  $\alpha$ -I in alkohol. KOH bei 65—70°, späteres Kochen am Rückfluß u. Wasserdampfdest.; aus dem Destillat, Kp. 165—185°, Ausbeute 81%. — Die Chlorierung von  $\alpha$ -II bei 115° liefert ein Prod. vom Kp. 57—113°. — III,  $C_4H_3Cl_3S$ ,



durch Chlorieren von I mit 2 Mol Cl<sub>2</sub> bei -30° bis -35° u. Fälln mit PAe. bei -70°, aus PAe., F. 31—32°, n<sub>D</sub><sup>35</sup> = 1,5755. — 92% IX u. 5% X durch Kochen von III am Rückfluß unter HCl-Entw., Kp. 190—195°. 65% X u. 35% IX werden aus III in sd. alkohol. KOH u. durch anschließende Wasserdampfdest. erhalten, Kp. 198—212°. — IV, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S, aus I mit 5,3 Mol Cl<sub>2</sub> bei 40°, nach der sodaalkal. Wäsche in Ggw. von CCl<sub>4</sub>, Kp. 100—105°, aus PAe., F. 45—46°, n<sub>D</sub><sup>50</sup> = 1,5590, Ausbeute 77%. IV ebenfalls durch Chlorieren von VII bei 5—10°. — XI durch Pyrolyse von IV (215°) unter HCl-Entw., Kp. 75—77°, F. 29°. Mit alkohol. KOH entsteht aus IV, wie bei α-II beschrieben, ebenfalls IX. Durch Eintragen von IV in eine wss. Suspension von Zn-Staub bei 95° wird VII vom Kp. 160—163°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5624, gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1158 bis 1161. März 1948. Socony-Vacuum Oil Co., Inc.) 179.2906

E. Campaigne und James Loren Diedrich, *Einige Derivate von 2-Acylthiophenen.*

Die nachstehend beschriebenen Acylthiophene wurden erhalten durch tropfenweise Zugabe von SnCl<sub>4</sub> zu einer Lsg. äquimol. Mengen Thiophen u. Säurechlorid in Bzl. bei 0°: 2-Hexanoylthiophen, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 117—119°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,065, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5301, Ausbeute 78°; Oxim, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ONS, F. 53—54°; Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>S, F. 133—134°; 2,4-Dinitrophenylthiadrason, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, F. 152—153°. — 2-Octanoylthiophen, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 140—143°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,005, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5214, Ausbeute 78°; Oxim, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ONS, F. 56 bis 57°; Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>S, F. 127—129°; 2,4-Dinitrophenylthiadrason, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, F. 123—125°. — 2-Nonanoylthiophen, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 155—157°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,970, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4917, Ausbeute 80°; Oxim, Öl; Semicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>S, F. 134—135°; 2,4-Dinitrophenylthiadrason, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, F. 108—109°. — Vorgenannte Acylthiophene lassen sich durch Behandeln mit amalgamiertem Zn + HCl in die entsprechenden Alkylthiophene überführen: 2-Hexylthiophen, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S, Kp.<sub>1</sub> 79—82°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,946, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4970, Ausbeute 44%. — 5-Chlormercuri-2-hexylthiophen, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClSHg, F. 140—141°. — 2-Octylthiophen, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>S, Kp.<sub>1</sub> 106—108°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,920, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4824, Ausbeute 55%. — 5-Chlormercuri-2-octylthiophen, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ClSHg, F. 136—137°. — 5-Nonylthiophen, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>S, Kp.<sub>1</sub> 128—131°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,906, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4763, Ausbeute 38%. — 5-Chlormercuri-2-nonylthiophen, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClSHg, F. 135—136°. — Obengenannte Acylthiophene geben bei der Red. mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol bei 100 bis 110° unter N<sub>2</sub> die entsprechenden sek. Alkohole: 1-[Thienyl-(2)]-hexanol, Kp.<sub>1</sub> 110 bis 112°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,055, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5155, Ausbeute 60%. — 1-[Thienyl-(2)]-octanol, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 133—135°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,973, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5203, Ausbeute 41%. — 1-[Thienyl-(2)]-nonanol, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>OS, Kp.<sub>1</sub> 149—152°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,938, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4902, Ausbeute 47%. (J. Amer. Chem. Soc. 70. 391—92. Jan. 1948. Bloomington, Ind.) 117.2907

Mary Jackman, Mabel Klenk, B. Fishburn, B. F. Tullar und S. Archer, *Die Darstellung einiger substituierter Thiohydantoine und Thioimidazole.* Zwecks Prüfung auf ihre pharmakol. Wirksamkeit haben Vff. die nachst. beschriebenen 5-Alkyl-2-thiohydantoine u. 4-Alkyl-2-thioimidazole dargestellt. Nach WHEELER, NICOLET u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 46. [1911]. 456) lassen sich Alkylthiohydantoine durch Umsetzung von Aminosäuren mit NH<sub>4</sub>SCN in Acetanhydrid u. nachfolgendes Kochen des entstandenen 1-Acetyl-5-alkyl-2-thiohydantoins mit HCl gewinnen. — 5-Methyl-2-thiohydantoin, aus H<sub>2</sub>O, F. 163—165°, korr.; Ausbeute 25%. — 5-Athyl-2-thiohydantoin, aus H<sub>2</sub>O, F. 164—166°, korr.; Ausbeute 21%. — 5-Propyl-2-thiohydantoin, aus H<sub>2</sub>O, F. 155—156,5°, korr.; Ausbeute 21%. — 5-Isopropyl-2-thiohydantoin, aus H<sub>2</sub>O, F. 138 bis 140°, korr.; Ausbeute 44%. — 5-n-Butyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 134,4 bis 135,4°, korr.; Ausbeute 48%. — 5-sek.-Butyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 131 bis 133°, korr.; Ausbeute 32%. — 5-Isobutyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 174—176°, korr.; Ausbeute 60%. — 5-n-Amyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 131,5—132°, korr.; Ausbeute 41%. — 5-n-Hexyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 143,5—144,5°, korr.; Ausbeute 60%. — 5-Benzyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 184—184,5°, korr.; Ausbeute 60%. — 5-Cyclohexylmethyl-2-thiohydantoin, aus verd. A., F. 224,4 bis 225,7°, korr.; Ausbeute 41%. — 5-Methylthioäthyl-2-thiohydantoin, aus W., F. 149,5 bis 151°, korr.; Ausbeute 48%. — Die für die Darst. von 4-Alkyl-2-thioimidazolen benötigten Ketoester wurden durch Einw. von Kohlensäureäthylester auf die entsprechenden Alkylmethylketone in Ggw. von Natriumhydrid unter Stickstoff gewonnen: n-Butyrylessigsäureäthylester aus Methylpropylketon, Kp.<sub>14</sub> 93—96°; Ausbeute 41%. — 3-Oxo-4-methylpentansäureäthylester, aus Methylisopropylketon, Kp.<sub>15</sub> 85°; Ausbeute 37%. — 3-Oxo-5-methylhexansäureäthylester, aus Methylisobutylketon, Kp.<sub>15</sub> 93—96°; Ausbeute 64%. — 3-Oxooctansäureäthylester, aus Methyl-n-amylketon, Kp.<sub>3</sub> 85—90°; Ausbeute 35%. — 3-Oxononansäureäthylester, aus Methyl-n-hexylketon, Kp.<sub>1</sub> 92—97°; Ausbeute 37%. — Die Ketoester lassen sich durch Einw. von NaNO<sub>2</sub> in Essigsäure unterhalb 30° in die Oximinoverbb. u. durch nachfolgende Red. mit Zn u. Acetanhydrid



in die entsprechenden Aminoketone überführen, die als Hydrochloride isoliert werden konnten: *1-Aminopentanon-(2)-hydrochlorid*,  $C_5H_{11}ON + HCl$ , aus 3-Oxohexansäureäthylester, F. 163—164°. — *1-Amino-3-phenylpropanon-(2)-hydrochlorid*,  $C_9H_{11}ON + HCl$ , aus 3-Oxo-4-phenylbuttersäureäthylester, F. 190—193°. — *1-Amino-3-methylbutanon-(2)-hydrochlorid*,  $C_6H_{11}ON + HCl$ , aus 3-Oxo-4-methylpentansäureäthylester, F. 161,5—163°. — *1-Amino-4-methylpentanon-(2)-hydrochlorid*,  $C_6H_{13}ON + HCl$ , aus 3-Oxo-5-methylhexansäureäthylester, F. 179—180°. — *1-Aminoheptanon-(2)-hydrochlorid*,  $C_7H_{15}ON + HCl$ , aus 3-Oxooctansäureäthylester, F. 159—162°. — *1-Aminooctanon-(2)-hydrochlorid*,  $C_8H_{17}ON + HCl$ , aus 3-Oxononansäureäthylester, F. 151—154°. — *Aminomethylcyclopentylketonhydrochlorid*,  $C_7H_{13}ON + HCl$ , aus 3-Oxo-3-cyclopentylpropan säureäthylester, F. 185—186°. — Durch Erwärmen der rohen Hydrochloride mit KSCN in W. auf 90° wurden folgende Thioimidazole erhalten: *4-Propyl-2-thioimidazol*, aus  $H_2O$ , F. 183—184°, korr.; Ausbeute 50%. — *4-Isopropyl-2-thioimidazol*, aus  $H_2O$ , F. 149,6—150°, korr.; Ausbeute 50%. — *4-Isobutyl-2-thioimidazol*, aus  $H_2O$ , F. 188,4—189,4°, korr.; Ausbeute 45%. — *4-n-Amyl-2-thioimidazol*, aus Ae. + PÄc., F. 111—113°, korr.; Ausbeute 30%. — *4-n-Hexyl-2-thioimidazol*, aus Ae. + PÄc., F. 115,2—116°, korr.; Ausbeute 60%. — *4-Cyclopropyl-2-thioimidazol*, aus verd. A., F. 218—220,8°, korr.; Ausbeute 49%. — *4-Cyclohexylmethyl-2-thioimidazol*, aus A., F. 231,2—232,5°, korr.; Ausbeute 17%. — *4-Benzyl-2-thioimidazol*, aus verd. A., F. 222,8—224°, korr.; Ausbeute 42%. — *Brompinakolin*, aus Pinakolin u. Br<sub>2</sub> in Ae. bei Ggw. von  $AlCl_3$  bei 0°; Kp.<sub>1</sub> 47—49°; Ausbeute 58%. — *Phthalimidopinakolin*,  $C_{14}H_{15}O_3N$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit Kaliumphthalimid in Bzl., Krystalle, F. 100—102°; Ausbeute 63,5%. — *4-tert.-Butyl-2-thioimidazol*,  $C_7H_{15}N_2S$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit HCl + Essigsäure u. nachfolgendem Erwärmen des Aminoketonhydrochlorids mit KSCN auf dem Wasserbad, Krystalle aus A., F. 234,2—235,4°, korr.; Ausbeute 39%. — Die pharmakol. Prüfung ergab, daß durch Ersatz des H in 5-Stellung des 2-Thiohydantoin's durch Alkylgruppen keine Steigerung der Aktivität erzielt wird. Das 4-n-Propyl-2-thioimidazol erwies sich etwa 3 mal so akt. wie die unsubstituierte Verb. u. 5 mal so stark wie Thiouracil. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2884—86. Sept. 1948. Rensselaer, N. Y.)

117.3098

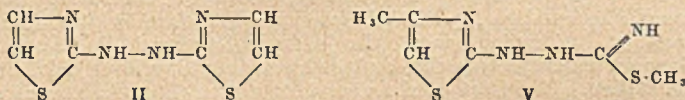
A. I. Kiprianow, F. I. Assnina und I. K. Uschenko, *N-Arylthiazolcyanine*. Nach TODD, BERGEL u. KARIMULLAH (C. 1936. I. 2368) wurden aus *N-Arylthioacetamiden* (Aryl =  $C_6H_5$ ,  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ ,  $p$ - $CH_3OC_6H_4$ ,  $p$ - $[CH_3]_2NC_6H_4$ ) mit Chloracetone glatt *3-Aryl-2,4-dimethylthiazolperchlorate* (I) erhalten; die übliche Einw. von Halogenarylen oder arom. Sulfonsäurearylestern auf heterocycl. Basen gibt dagegen nicht die entsprechenden quartären Salze. Aus I gewannen Vff. einerseits mit Orthoameisensäureester in Pyridin *symm. Trimethincyaninfarbstoffe*, andererseits aus *3-Phenyl-2,4-dimethylthiazolperchlorat* mit  $\beta$ -Anilinoacroleinanilchlorid (Malonyldialdehyddianilchlorid) ein *symm. Pentamethinthiazolcyanin*, ferner aus I (Aryl =  $C_6H_5$ ,  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ ) mit  $\omega$ -Acetanilidovinylbenzthiazoljodäthylat u. aus *3-Phenyl-2-methylbenzthiazoljodid* (vgl. Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 17. [1947.] 12) mit Diphenylformamidin u. *2,4-Dimethylthiazoljodäthylat* (vgl. HANTZSCH, Liebigs Ann. Chem. 250. [1889.] 265) *unsymm. Trimethincyaninfarbstoffe*. Die N-Arylgruppe der analogen *symm. Farbstoffe* schwächt das Maximum der Lichtabsorption im Vgl. zu den N-Äthylderiv. (vgl. KIPRIANOW, Farbe u. Bau von Cyaninfarbstoffen [russ.], Diss., Charkow 1940) u. zeigt eine bathochrome Verschiebung im Mittel von 10  $m\mu$ ; der Einfl. weiterer auxochromer Gruppen in der N-Arylgruppe ist sehr gering. Die Art der N-Radikale in obigen *unsymm. Farbstoffen* wirkt stark im Sinne einer hypsochromen Verschiebung (gemäß der Resonanztheorie; vgl. BROOKER, Rev. mod. Physics 14. [1942.] 281).

Versuche: *Bis-(3-phenyl-4-methylthiazol-2)-trimethincyaninperchlorat*,  $C_{23}H_{21}O_4N_2ClS_2$ , aus 1 g 3-Phenyl-2,4-dimethylthiazolperchlorat (II), 1 g Orthoameisensäureester u. 5 cm Pyridin (100 Min. Kochen, Füllen mit W. u. Ae.), braune Krystalle aus 30%ig. A., F. 232° Zers.,  $\lambda_{max}$  in A. 566  $m\mu$  (556 der 3,3'-Diäthylverb.), Ausbeute 14%. — *Bis-(3- $\alpha$ -naphthyl-4-methylthiazol-2)-trimethincyaninperchlorat*,  $C_{31}H_{25}O_4N_2ClS_2$ , analog aus 3- $\alpha$ -Naphthyl-2,4-dimethylthiazolperchlorat (III), Krystalle aus 40%ig. A., F. 258° Zers.,  $\lambda_{max}$  569  $m\mu$ , Ausbeute 9%. — *Bis-(3-p-melhoxyphenyl-4-methylthiazol-2)-trimethincyaninperchlorat*,  $C_{25}H_{25}O_6N_2ClS_2$ , dunkle Nadeln, F. 238° Zers.,  $\lambda_{max}$  565  $m\mu$  geringe Ausbeute. — *Bis-(3-p-dimethylamino-4-methylthiazol-2)-trimethincyaninperchlorat*,  $C_{27}H_{31}O_4N_2ClS_2$ , dunkelblaue Nadeln (Krystallwasser), F. 247° Zers.,  $\lambda_{max}$  568  $m\mu$ , geringe Ausbeute. — *Bis-(3-phenyl-4-methylthiazol-2)-pentamethincyaninperchlorat*, aus 0,5 g II, 0,23 g  $\beta$ -Anilinoacroleinanilchlorid, 6 cm Pyridin u. 0,6 g W. freiem Na-Acetat, blaue Farbe nach Zusatz von 3 Tropfen  $(CH_3CO)_2O$ , Füllen mit wss. A., Krystalle aus 50%ig. A.,  $\lambda_{max}$  657  $m\mu$  (648 der 3,3'-Diäthylverb.), Ausbeute 17%.



— (3-Phenyl-4-methylthiazol-2)-(3-äthylbenzthiazol-2)-trimethincyaninperchlorat, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ClS<sub>2</sub>, aus 0,6 g II, 0,77 g ω-Acetanilidovinylbenzthiazoljodäthylat u. 5 ccm Pyridin (30 Min. bis zum Kochen erhitzen, Fälln mit W.), glänzende Krystalle aus A., F. 230° Zers., λ<sub>max</sub> 558 mμ, Ausbeute 18%. — (3-α-Naphthyl-4-methylthiazol-2)-(3-äthylbenzthiazol-2)-trimethincyaninperchlorat, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ClS<sub>2</sub>, analog aus III, dunkelgrüne Krystalle aus 50%ig. A., λ<sub>max</sub> 562 mμ, Ausbeute 15%. — 2-ω-Acetanilidovinyl-3-phenylbenzthiazoljodid (IV), aus 5,25 g 3-Phenyl-2-methylbenzthiazoljodid, 4 g Diphenylformamidin u. 10 ccm (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (10 Min. Kochen, Fälln mit 25 ccm Ae.), dunkelkirschfarbene Krystalle, F. 210°, Ausbeute 39% (vgl. BROOKER, C. 1943. I. 2287). — (3-Äthyl-4-methylthiazol-2)-(3-phenylbenzthiazol-2)-trimethincyaninjodid, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ClS<sub>2</sub>, aus 1 g IV, 0,54 g 2,4-Dimethylthiazoljodäthylat u. 5 ccm Pyridin (40 Min. Kochen, Fälln mit 25 ccm Ae.), dunkelkirschfarbene Krystalle aus A., wenig lösl. in A., F. 246°, λ<sub>max</sub> 538 mμ, Ausbeute 17%; aus den Mutterlaugen ein in A. besser lösl. Farbstoff (4,94 u. 5,10% N), F. 234° Zers., λ<sub>max</sub> 544 mμ. (Журнал Общест Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 165—70. Febr. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der Ukrain. SSR.) 391.3135

Hans Beyer, Über Hydrazothiazole. Durch Kondensation von 1 Mol Hydrazodithiocarbonamid (I) mit 2 Mol Monochloracetaldehyd in A. nach HANTZSCH wird N,N'-Bis-[thiazolyl-(2)]-hydrazin (II), der Grundkörper der allg., in Analogie zum Hydrazobenzol, „Hydrazothiazole“ (III) zu nennenden Verb. erhalten. I färbt sich an der Luft schnell blauviolett, doch macht die Darst. der dabei entstehenden „Azothiazole“ (IV) mit Hilfe von Oxidationsmitteln Schwierigkeiten. N,N'-Bis-[4,5-diphenylthiazolyl-(2)]-hydrazin läßt sich jedoch mit HNO<sub>3</sub> zu einer gut krystallisierenden Azoverb. oxydieren. Weitere III lassen sich durch Kondensation von I mit ω-Chloracetophenon, Chloracetessigester u. Chlorbenzoylessigester erhalten u. zu den entsprechenden IV oxydieren.



IV können zu III mit Zn-Staub in Essigsäure wieder red. werden. Physiol. Interesse besitzt das S-Methyl-β-N-[4-methylthiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazid (V). Für die Darst. neuer Sulfonamide wird die Verwendung von Hydrazinen, die einen Thiazol-u. einen Phenylrest enthalten, in Aussicht gestellt. (Forsch. u. Fortschr. 24. 6. Nov. 1948. Greifswald, Univ.) 179.3137

W. Cleve, Über einige Reaktionen der Trithione. Durch gleichzeitige Einw. von P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> u. S auf 1-Methyl-3-buten, aus Angelicasäure-, sowie Tiglinsäure- oder α-Äthylacrylsäureester, wird vom Vf. ein Prod. mit Trithioneigg. erhalten, das mit dem von SELKER u. KEMP aus 2-Methyl-2-buten erhaltenen ident. ist. Für dieses Trithion wird die Konst. I vorgeschlagen, die u. a. durch die Chromsäureoxydation unterstützt werden konnte. Die bemerkenswerte Löslichkeit der Trithione in starken Säuren ist mit der Salzbdg. des Dimethyl-γ-pyrone vergleichbar. — Die Anwendung der Quecksilber-Trithion-Additionsprodd. wird für analyt. Zwecke vorgeschlagen. (Forsch. u. Fortschr. 24. 7. Nov. 1948. Halle a. S.) 179.3145

A. M. Grigorowski und S. M. Kimen, Thionicotinsäure und ihre Ester. Nach DOUGLASS u. FORMAN (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1609) erhaltenes Nicotinychlorid wird mittels alkohol. K-Sulphydrat-Lsg. in Thionicotinsäure (I), deren K-Salz mit Brom- bzw. Chlorbromäthan in die Äthyl- u. β-Chloräthylester u. letzterer mit Diäthylamin in den β-Diäthylaminoäthylester übergeführt. I ist beständiger als ihre arom. Analoga.

Versuche: Nicotinychlorid (II), aus 45 g Nicotinsäure (III) u. 90 ccm Thionylchlorid; man kocht am Rückflußkühler, dampft Thionylchlorid ab, gibt 14,5 g trockenes Pyridin zu u. dest. fraktioniert, Kp.<sub>10</sub> 84°, Ausbeute 45%. — Thionicotinsäure (I), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONS: man setzt einer bei 0—7° mit H<sub>2</sub>S gesätt. Mischung von 200 ccm 96%ig. A. u. 25 g KOH in 15 ccm W. langsam bei —5 bis —10° 23 g II in 50 ccm trockenem Bzl. zu, rührt 30 Min., dest. bei niedrigerem Vakuum auf 100 ccm ab, filtriert mit Aktivkohle, säuert mit CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H an; leuchtendgelbe, dünne, zu Stapeln vereinigte Prismen aus wss. CH<sub>3</sub>OH oder A. (1: 80), F. 144—145°; in W. (20°) lösl. zu 0,58%; p<sub>H</sub> der 0,01n Lsg. 3,64; Dissoziationskonstante (20°) 1,7·10<sup>-5</sup>; Ausbeute 56%. An der Luft, beim Umkrystallisieren aus A. u. Umfällen aus ihren Salzen unverändert; beim Umkrystallisieren aus sd. W. (1: 12) teilweise Hydrolyse (H<sub>2</sub>S-Geruch), in sd. verd. Mineralsäuren starke H<sub>2</sub>S-Entw.; die entfärbte Lsg. gibt III. K-Salz (IV), aus konz. I-Lsg. u. berech-



neter  $K_2CO_3$ -Lsg., Abdampfen zur Trockne, hellgelbes Pulver. *Cu-Salz*, hellbraune Krystalle. — *Thionicotinsäureäthylester*,  $C_8H_9ONS$ , aus 3,8 g IV, 15 ccm A. u. 15 g Bromäthan; man erhitzt 2 Stdn. bei 30–40°, engt im niedrigen Vakuum ein, verd. mit W., extrahiert mit Ae., dest. die rötliche Fl. (3 g) zweimal im Vakuum; Kp.<sub>3</sub> 122°, Kp.<sub>3</sub> 89,5–90,5°; unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln; *Pikrat*,  $C_8H_9ONS \cdot C_6H_5O_2N_3$ , Nadeln aus A., F. 134–135°. — *Thionicotinsäure-β-chloräthylester* (V),  $C_8H_9ONClS$ , aus 5 g I, 2 g KOH in 25 ccm A. u. 14 g Chlorbromäthan (Kp. 108–110°); man erhitzt 2 Stdn. bei 35–45°, engt im Vakuum ein, löst in 25 ccm A., filtriert über Aktivkohle, fällt mit W.; graue feinpulverige oder rhomb. Krystalle; Ausbeute 70%. Erhitzt man IV mit Chlorbromäthan bei 60°, entsteht daneben zu 30% der Diester  $\alpha$ - $\beta$ -*Bis*-(*thionicotinyl*)-*äthan*, perlmutterglänzende Nadeln aus wss. A., gut lösl. in  $CH_3OH$  u. A., schlechter in Ae.; F. 115–116°. — *Thionicotinsäure-β-diäthylaminoäthylester*,  $C_{12}H_{18}ON_2S$ , aus 5 g V, 5 g Diäthylamin u. 0,5 g NaJ; man erhitzt 7 Stdn. bis 50°, verd. mit 40 ccm W., neutralisiert nach dem Erkalten mit verd. HCl (1 : 1), behandelt mit 10%ig. wss. NaOH, extrahiert mit Ae. u. dest. das gelbe Öl (3 g); Kp.<sub>3</sub> 142–143°; unlösl. in W., leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln; *Oxalat*,  $C_{12}H_{18}ON_2S \cdot (C_2H_2O_4)_2$ , aus der Lsg. des Esters in Ae. u. absol. alkohol. Oxalsäurelsg., Krystalle, umfällen aus A. mit Ae., leicht lösl. in W., F. 144–146°;  $p_H$  der 0,3%ig. Lsg., 2,7. Das Chlorhydrat u. Phosphat waren nicht darstellbar. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 18. (80.) 171–74. Febr. 1948. Ministerium der med. Industrie der UdSSR, Inst. für Pharmakologie, Toxikologie u. Chemotherapie.) 391.3345

H. S. Forrest and James Walker, *Chemotherapeutische Agenzien des Sulfotyps*. V. Mitt. *2,5-Disubstituierte Derivate des Pyridins*. Um festzustellen, ob die an Benzolderivv. (J. chem. Soc. [London] 1945. 630. 633) beobachtete baktericide Wrkg. auch den entsprechenden Pyridinanalogen zukommt, wurde der Bzl.-Ring im *p*-Methylsulfonbenzamidinhydrochlorid, *p*-Methylthiobenzamidinhydrochlorid u. *p*-Methylsulfonylanilin durch den Pyridinring ersetzt. In jedem Falle nimmt die baktericide Wrkg. stark ab. Dagegen wurde festgestellt, daß einige Mercaptopyridine beträchtliche baktericide Eigg. haben. Berichtet wird ferner über den leichten Austausch einer  $CH_3 \cdot SO_2$ -Gruppe gegen eine  $CH_3 \cdot O$ -Gruppe in 2-Stellung des Pyridinringes.

Versuche: *6-Chlornicotinamid*,  $C_6H_7ON_2Cl$ , aus *6-Oxynicotinsäure* (F. 303°) u.  $POCl_3$  auf dem Wasserbad u. Behandeln des gummiartigen Säurechlorids mit wss.  $NH_3$  in Aceton, Plättchen aus A., F. 208°. — *2-Chlor-5-cyanpyridin*,  $C_5H_4N_2Cl$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit  $POCl_3$  in Chlf., Plättchen aus A., F. 117–118°. — *S*-[5-Cyanpyridyl-(2)]-thiuroniumchlorid,  $C_7H_6N_2S \cdot HCl$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit Thioharnstoff in absol. A., gelbe Prismen aus absol. A., F. 192°. — *5-Cyan-2-mercaptopyridin*,  $C_6H_4N_2S$ , aus vorst. Verb. u. nNaOH, gelbe Nadeln aus A., F. 255°. — *5-Cyan-2-methylmercaptopyridin*,  $C_7H_6N_2S$ , aus vorst. Verb. u.  $CH_3J$  in nNaOH, Nadeln aus 50%ig. A., F. 78°. — *5-Cyan-2-methylsulfonpyridin*,  $C_7H_6O_2N_2S$ , aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton +  $H_2SO_4$  oder aus *6-Methylsulfonnicotinamid* +  $POCl_3$  in sd. Chlf., Nadeln aus absol. A., F. 133°. — *S*-[5-Carbamylpyridyl-(2)]-thiuroniumchlorid,  $C_7H_8ON_2S \cdot HCl$ , blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 195°. — *6-Mercaptonicotinamid*,  $C_6H_6ON_2S$ , aus vorst. Verb. u. 2 nNaOH, blaßgelbe Nadeln aus W., F. 266–268°. — *6-Methylmercaptomicotinamid*,  $C_7H_8ON_2S$ , Nadeln aus W., F. 166 bis 167°. — *6-Methylsulfonnicotinamid*,  $C_7H_8O_2N_2S$ , bei der Oxydation von vorst. Verb. oder *6-Methylsulfonnicotinamid* mit  $KMnO_4$  in Aceton +  $H_2SO_4$ , Plättchen aus 80%ig. A., F. 210°. — *6-Methylsulfonnicotinamid*,  $C_7H_8O_2N_2S$ , aus *6-Methylmercaptomicotinamid* u. 30%ig.  $H_2O_2$  in Aceton auf dem Wasserbad, Nadeln aus 80%ig. A., F. 224–226°. — *6-Mercaptonicotinamidinhydrochlorid*,  $C_6H_7N_3S \cdot HCl$ , beim Sättigen einer Lsg. von 5-Cyan-2-mercaptopyridin in Chlf. + absol. A. mit HCl bei 0° u. Behandeln des gelben Reaktionsprod. mit 10%ig. alkohol.  $NH_3$ , gelbe Nadeln aus W., F. 290°; *Benzoat*,  $C_6H_7N_3S \cdot C_7H_5O_2$ , gelbe Plättchen aus W., F. 266° Zers. — *6-Methylmercaptomicotinamidinhydrochlorid*,  $C_7H_8N_3S \cdot HCl$ , Sirup; *Acetat*,  $C_7H_8N_3S \cdot C_2H_3O_2$ , Nadeln aus W., F. 224–226°; *Benzoat*,  $C_7H_8N_3S \cdot C_7H_5O_2$ , Plättchen aus W., erweicht bei 236° u. schm. bei 248°. — *6-Methoxynicotinamidinhydrochlorid*,  $C_7H_8ON_2S \cdot HCl$ , aus *6-Methylsulfonpyridin* mit HCl in Methanol + Dioxan, Behandeln des Iminoätherhydrochlorids mit methylalkohol.  $NH_3$  bei 37° u. nachfolgendem Eindampfen, kryst. nicht; *Acetat*,  $C_7H_8ON_2S \cdot C_2H_3O_2$ , Nadeln aus W., F. 246–248°; *Benzoat*,  $C_7H_8ON_2S \cdot C_7H_5O_2$ , Plättchen aus W., F. 253°. — *6-Methylsulfonnicotinamidinhydrochlorid*,  $C_7H_8O_2N_3S \cdot HCl$ , bei der Einw. von HCl auf *6-Methylsulfonpyridin* in Dioxan + Methanol, Behandeln des Iminoätherhydrochlorids mit kalter 0,5 nNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. danach mit wss.-alkohol.  $NH_4Cl$  bei 37°, Plättchen aus W., F. 238°; *Acetat*,  $C_7H_8O_2N_3S \cdot C_2H_3O_2$ , Nadeln aus W., F. 196–198°; *Benzoat*,  $C_7H_8O_2N_3S \cdot C_7H_5O_2$ , Plättchen aus W.



F. 210°. — 5-Nitro-2-aminopyridin,  $C_5H_5O_2N_3$ , neben 5-Nitro-2-methoxypyridin, F. 110°, bei der Einw. von 14%ig. methylalkohol.  $NH_3$  auf 5-Nitro-2-methylsulfonylpyridin in der Druckflasche, Krystalle aus A., F. 184°. — 5-Nitro-2-mercaptopyridin,  $C_5H_4O_2N_2S$ , neben Bis-[5-nitropyridyl-(2)]-disulfid, F. 132—135°, bei der Einw. von NaOH auf S-[5-Nitropyridyl-(2)]-thiuroniumchlorid, F. 186—188°. — 5-Nitro-2-methylmercaptopyridin,  $C_6H_6O_2N_2S$ , blaßgelbe Plättchen aus A., F. 115°. — 5-Nitro-2-äthylmercaptopyridin,  $C_7H_8O_2N_2S$ , gelbe Plättchen aus Methanol, F. 60°. — 5-Nitro-2-propylmercaptopyridin,  $C_8H_{10}O_2N_2S$ , gelbes Öl, Kp.<sub>0.3</sub> 116°. — 5-Nitro-2-n-butylmercaptopyridin,  $C_9H_{12}O_2N_2S$ , gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 140°. — 5-Nitro-2-methylsulfonylpyridin,  $C_6H_6O_4N_2S$ , Krystalle aus absol. A., F. 115°. — 5-Nitro-2-n-butylsulfonylpyridin,  $C_9H_{12}O_4N_2S$ , blaßgelbe Plättchen aus Methanol, F. 58°, Kp.<sub>0.5</sub> 182°. — 5-Amino-2-methylmercaptopyridin,  $C_6H_8N_2S$ , hellbraune Nadeln aus Bzl. + Ligroin, F. 71—72°. — 5-Amino-2-äthylmercaptopyridin,  $C_7H_{10}N_2S$ , zähes gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 126; Dihydrochlorid,  $C_7H_{10}N_2S \cdot 2HCl$ , Nadeln aus absol. A., F. 175—176°. — 5-Amino-2-propylmercaptopyridin,  $C_8H_{12}N_2S$ , zähes gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 142°; Hydrochlorid,  $C_8H_{12}N_2S \cdot HCl$ , Plättchen aus A., F. 154°. — 5-Amino-2-n-butylmercaptopyridin,  $C_9H_{14}N_2S$ , blaßgelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 184°; Hydrochlorid,  $C_9H_{14}N_2S \cdot HCl$ , F. 128—129°; Dihydrochlorid,  $C_9H_{14}N_2S \cdot 2HCl$ , Nadeln aus Methanol + Essigester, F. 139—141°. — 5-Amino-2-methylsulfonylpyridin,  $C_6H_8O_2N_2S$ , Blättchen aus W., erweicht bei 165° u. schm. bei 171—173°. — 5-Amino-2-n-butylsulfonylpyridin,  $C_9H_{14}O_2N_2S$ , Krystalle aus A., F. 97°. — 5-Cyan-2-methoxypyridin,  $C_7H_8ON_2$ , Plättchen aus absol. A., F. 94°. — 5-Cyan-2-n-butylloxypyridin,  $C_{10}H_{12}ON_2$ , Nadeln, F. 24°; Kp.<sub>15</sub> 140—150°. — 6-Methoxy-3-methylaminopyridin,  $C_7H_{10}ON_2$ , F. 253°. — 6-Methoxy-3-methylaminopyridin,  $C_7H_{10}ON_2$ , aus 6-Methoxy-3-cyanpyridin mit  $H_2$  bei Ggw. von RANEY-Ni in methylalkohol.  $NH_3$ ; Hydrochlorid,  $C_7H_{10}ON_2 \cdot HCl$ , Plättchen aus A., F. 216—218°. — 6-n-Butylloxycotinamidin,  $C_{10}H_{15}ON_3$ , Nadeln aus A., F. 158°; Hydrochlorid,  $C_{10}H_{15}ON_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ , Plättchen aus W., F. 95°; Benzoat,  $C_{10}H_{15}ON_3 \cdot C_6H_5O_2$ , Plättchen aus W., F. 228°. — 6-Butyloxy-3-methylaminopyridindihydrochlorid,  $C_{10}H_{15}ON_3 \cdot 2HCl$ , Plättchen aus Isopropylalkohol, F. 228°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1939—45. Nov. London, N. W. 3, Nat. Inst. for Med. Res.)

117.3353

C. K. Cain, M. F. Mallette und E. C. Taylor jr., *Pyrimido-[4.5-b]-pyrazine (Pteridine)*. III. Mitt. *Pteridinmono- und -dicarbonsäuren*. (II. vgl. C. 1948. I. 907.) Durch Oxydation der entsprechenden Methylpteridine mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. erhielten Vff. eine Reihe von Pteridinmono- u. -dicarbonsäuren. Da einige der so dargestellten Säuren schwer analysenrein zu erhalten waren, wurden sie in ihre Methylster überführt. — Die früher (MALLETTE, TAYLOR u. CAIN, C. 1948. I. 907) als 2,4-Diamino-6 (oder 7)-methylpteridin beschriebene Verb. wurde als 2,4-Diamino-7-methylpteridin erkannt. Die Carboxylgruppe in der 6-Stellung der Pteridindicarbonsäure-(6.7) ist weniger beständig als die Carboxylgruppe in 7-Stellung. Über die biolog. Wrkg. dieser Verbb. wird an anderer Stelle berichtet.

Versuche: 2,4-Dioxypteridindicarbonsäure-(6.7), aus 2,4-Dioxy-6.7-dimethylpteridin bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in verd. NaOH auf dem Wasserbad, Plättchen, färbt sich ab 250° dunkel, ist bei 300° noch nicht geschmolzen, Ausbeute 83%. Gibt mit  $FeSO_4$  in W. eine purpurrote Färbung. Gibt beim Kochen mit Chinolin 2,4-Dioxypteridindicarbonsäure-(7). Silbersalz, gelb. Dimethylester,  $C_{10}H_8O_6N_4$ , aus der Säure bei der Einw. von methylalkohol. HCl, Krystalle aus W., zers. sich bei 246—247°; Ausbeute 69%. — 2-Amino-4-oxypyteridindicarbonsäure-(6.7), aus 2-Amino-4-oxypy-6.7-dimethylpteridin bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , hellgelbe Mikrokrystalle, färbt sich beim Erhitzen auf 300° langsam dunkel ohne zu schmelzen. Gibt mit  $FeSO_4$  eine braungüne Färbung. Dimethylester,  $C_{10}H_9O_6N_5$ . — 2,4-Diaminopteridindicarbonsäure-(6.7), aus 2,4-Diamino-6.7-dimethylpteridin mit  $KMnO_4$ , hellgelbe Mikrokrystalle, färbt sich beim Erhitzen auf 300° langsam dunkel ohne zu schmelzen. Die wss. Lsg. gibt mit  $FeSO_4$  eine braune Färbung. Dimethylester,  $C_{10}H_{10}O_6N_6$ , gelbe Prismen aus W., färbt sich bei 300° dunkel ohne zu schm.; Ausbeute 67%. — 2,4-Dioxypteridindicarbonsäure-(7), aus 2,4-Dioxy-7-methylpteridin bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , hellgelbe Krystalle aus 0,1nHCl, zers. sich bei 270—275°; lösl. in heißem Wasser. Gibt mit  $FeSO_4$  eine purpurrote Färbung. Silbersalz, hellgelb. Methylester,  $C_8H_9O_4N_4$ , hellrote Mikrokrystalle aus Methanol oder W., färbt sich bei 300° dunkel ohne zu schmelzen; Ausbeute 48%. — 2-Amino-4-oxypyteridindicarbonsäure-(7)-methylster,  $C_8H_9O_6N_5$ , hellgelbe Mikrokrystalle, färbt sich bei 300° dunkel ohne zu schmelzen. — 2,4-Diaminopteridindicarbonsäure-(7), aus 2,4-Diamino-7-methylpteridin bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , hellgelbe Mikrokrystalle, färbt sich bei 300° dunkel ohne zu schmelzen; Ausbeute 75%. Gibt mit  $FeSO_4$  eine braune Färbung. Silbersalz, gelb. Methylester,  $C_8H_9O_6N_5$ , hellgelbe Nadeln aus



W.; Ausbeute 77%. Absorptionsspektren der beschriebenen Verb. siehe Original. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3026—29. Sept. 1948. Ithaca, N. Y.) 117.3440

G. A. Gilbert und J. V. R. Marriott, *Stärke-Jod-Komplexe*. I. Mitt. Mit Hilfe einer potentiometr. Titrationsmeth. untersuchen Vff. die Komplexeverb., die sich bei der Jodstärkerk. bildet. Die Zus. des Komplexes ist abhängig von der Jod- u. Jodidkonz. der Lösung. Jodmol. u. Jodid-Ion bilden zusammen ein komplexes Mol., das von der Stärke adsorbiert wird. Für geringe Adsorption finden Vff. für ein gewisses Konzentrationsgebiet des Jods u. Jodids eine Zus. des komplexen Ions von  $J_8^{--}$  ( $3J_2$  u.  $2J^-$ ). Für abnehmende  $J_2$ -Konz. ist deutlich zu erkennen, daß im Komplex nur noch 2 Jodmol. vorhanden sind, während für höhere Konz. der Komplex der Zus.  $(J_2^-)_n$  zustrebt. — Durch Messung der Temp.-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbldg. finden Vff. für diese Rk. eine Wärmetönung von 11,2 kcal/Mol Jod. — Für die rot u. purpur gefärbten Jod-Stärke-Verb. wird ein Geh. von weniger als 8 Atomen J u.  $J^-$  angenommen. (Trans. Faraday Soc. 44. 84—93. Jan./Febr. 1948. Birmingham, Univ., Chem. Dep.) 211.976

Charles Legrand, *Einfluß von Wasser auf Cellulose II (mercerisiert)*. Röntgenograph. Unters. der Änderung der Achsenverhältnisse u. des  $\angle \beta$  durch die Befeuchtung alkalischer Cellulose (Cellulose II). Verwendet wurden Laugenkonz. von 18 u. 30%, die Behandlungsdauer betrug 15 Min., 1 Stde. u. 20 Stdn. bei Raumtemperatur. Untersucht wurden alkalisierte bei 110° über  $P_2O_5$  getrocknete Ramiefasern (I), sowie alkalisierte I, die einer bei 60° mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre ausgesetzt worden waren. Es konnten bei der befeuchteten alkalisierten Faser keine wesentlichen Änderungen im Elementarkörper festgestellt werden. Festgestellt werden konnte nur eine Vergrößerung der a-Achse um etwa 2% bei unveränderter c-Achse sowie eine Verminderung des  $\angle \beta$  um  $1/2^\circ$ . Weitere Einzelheiten werden besprochen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 529—30. 6/9. 1948.) 104.982

Ss. N. Danilow und O. P. Kosmina, *Der dreidimensionale Aufbau von Molekülen*. II. Mitt. *Oxydationspolymerisation der Allylcellulose*. (I. vgl. C. 1940. I. 1992.) Wird *Allylcellulose* (I) in Bzl.-Lsg. durch Einw. von Allylbromid auf Alkalicellulose u. unter Umgehung der Wasserdampfdest. durch Extraktion mit Bzn. oder Ac. hergestellt, so erhält man in A.-Bzl. u. Tetrachloräthan vollständig lösl. Präpp.; in Chlf. u. Aceton sind sie zu 60—70% u. in A. bis zu 30% löslich. Während die Acetonfraktion, die größte, einem Diäther entspricht, liegt I in der A.-Fraktion in höherer u. in der A.-Bzl.-Fraktion in niedriger substituierter Form vor. F. in verschlossener Capillare unter Dunkelwerden ca. 250°. Beim Liegen an der Luft, schneller unter der Einw. von UV u. höherer Temp. (100—130°) verliert I seine Löslichkeit, die Br-Zahl sinkt von 130 auf 8,9, die Alkoxyzahl von 38,8 auf 7,2. Nähere Unters. dieser Erscheinung ergab, daß die I-Moll. unter O-Aufnahme am Ort der Doppelbindung unter Abspaltung von Formaldehyd aufgespalten werden mit anschließender Bldg. dreidimensionaler Strukturen. Diese polymerisierte Form von I besitzt weniger C, 49—50% statt 60%, u. weniger H, 5,9% statt 7,9%. Außer durch freien  $O_2$  kann die Oxydationspolymerisation auch durch Benzoylsuperoxyd durchgeführt werden. Einw. von  $Cl_2$  führt zu *Chlorallylcellulose* (II), einem Tetra- bis Hexachlorid, das frisch hergestellt in Tetrachloräthan, Chlf. u. Anilin vollständig lösl. ist, zu 80—85% in Aceton u. Dioxan. Ein Teil des Cl wird leicht abgespalten; II polymerisiert sich u. man erhält ein 20—25% Cl enthaltendes unlösl. Polymerisat von der Art des Chlorpropens. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1823—32. Okt. 1948. Staatl. Inst. für angewandte Chemie.) 146.982

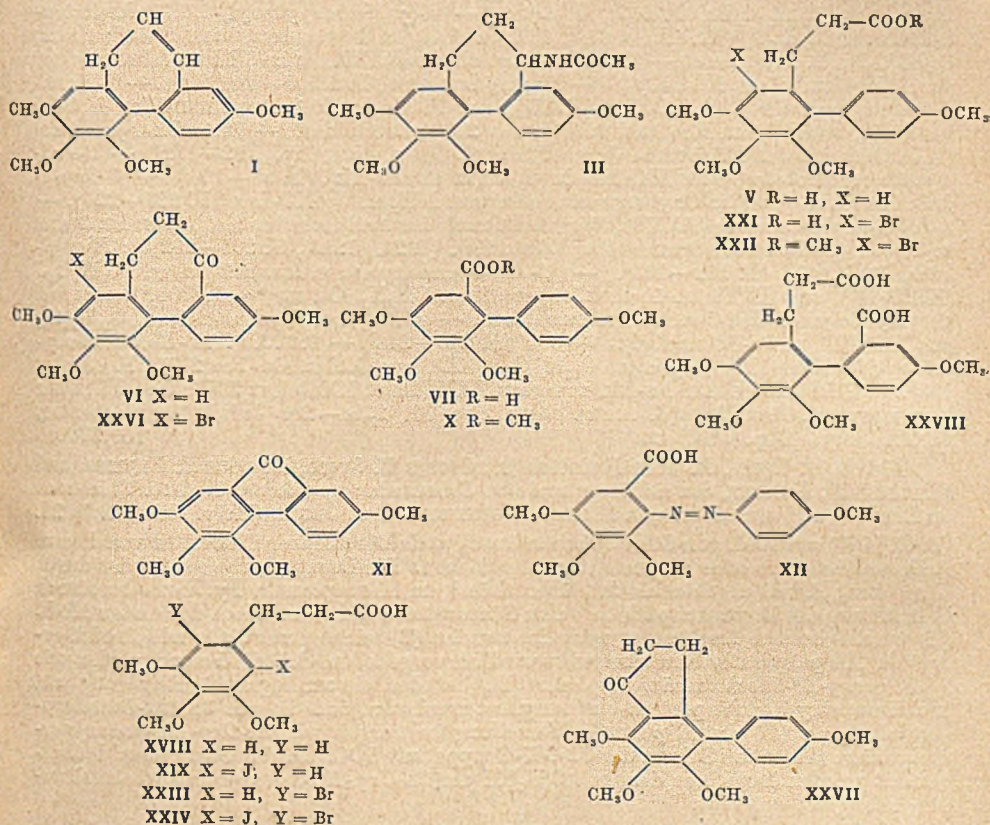
Raymond-Hamet, *Über Alstonin*. Das UV-Absorptionsspekt. von *Alstonin* ist fast ident. mit dem der *Tetrahydroxihomboasäure* (I), so daß in beiden Stoffen die gleiche chromogene Gruppe anzunehmen ist. Ebenso gleichen sich die Spektren von *Alstyrin* (SHARP, C. 1938. II. 3812) u. *Tetrahydroxybyrin*. Da das Spekt. von I erheblich von dem des Yobyryns abweicht, wird die I-Formel von WIKOP (C. 1943. II. 904) abgelehnt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 344—45. 2/8. 1948.) 169.3700

Walther Awe, *Über Calebassencurare*. Im Anschluß an einen Aufsatz von DECKENBROCK (C. 1948. I. 728) wird auf die Verschiedenheit der Alkaloide aus *Calebassencurare* u. der aus *Tubocurare* hingewiesen. Die Arbeiten von H. WIELAND werden kurz referiert. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 330—31. 15/10. 1948. Braunschweig.) 169.3700

H. Richard Frank, Paul E. Fanta und D. Stanley Tarbell, *Untersuchungen über die Struktur des Colchicins*. Synthesen in der *Biphenylreihe*. (Vgl. TARBELL, FRANK u. FANTA, C. 1946. I. 51.) Mit dem Ziel einer Synth. des Desaminocolchinolmethyläthers (I) u. der Verb. III, die wahrscheinlich mit N-Acetylcolchinolmethyläther ident. ist,



wird die Säure XXI auf den Wegen XVIII→XIX→XX→V→XXI u. XVIII→XXIII→XXIV→XXV→XXI dargestellt. Die Cyclisierung von XXI liefert ein Keton, wahrscheinlich VI, in so geringer Ausbeute, daß es für weitere Verss. nicht eingesetzt werden kann. Eine von der Säure VII ausgehende Synth. des Ketons VI scheitert an der spontanen Cyclisierung des Chlorids von VII zum Fluorenon IX. Weitere Verss. streben die Synth. der Dicarbonsäure XXVIII an, die durch DIECKMANN-Ringschluß in VI übergehen könnte.

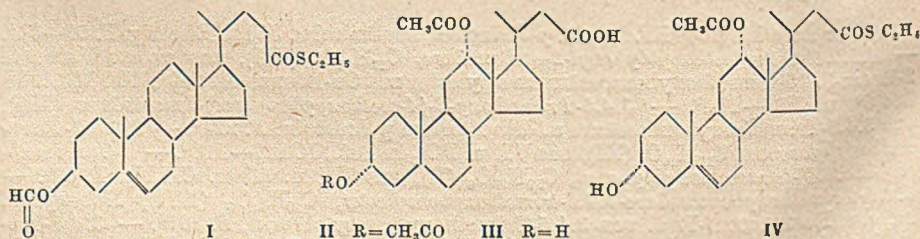


Versuche (Alle FF. kor.): *p*-Jodanisol, aus Anisol u. JCl in Eisessig, F. 50—51°. — 4.5.6.4'-Tetramethoxybiphenyl-2-carbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (VII), aus vorst. Verb. u. 2-Brom-3.4.5-trimethoxybenzoesäuremethylester mit Cu-Bronze bei 260°, FF. 163,5 bis 164,5° u. 173—174°. — 3.4.5-Trimethoxy-2-(4-methoxyphenylazo)-benzoesäure (XII), aus 3.4.5-Trimethoxybenzoesäure u. diazotiertem *p*-Anisidin, F. 221°. — 2.3.4.7-Tetramethoxyfluorenon, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (XI), aus VII u. PCl<sub>5</sub> in Bzl., F. 117—118°. — 2-Carbomethoxy-4.5.6.4'-tetramethoxybiphenyl, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (X), aus VII u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 63°. — 3.4.5-Trimethoxybenzoesäure-3.4.5-trimethoxybenzylester, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (XVI), Nebenprod. bei der ROSENMUND-Red. von 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid, F. 107°. — 3.4.5-Trimethoxythiobenzoäureisopropylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S, aus 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid u. Isopropylmercaptan in Pyridin, F. 47—48°, wird durch RANEY-Ni nicht zum Aldehyd desulfuriert. — β-(3.4.5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure (XVIII), aus der entsprechenden Zimtsäure durch Hydrierung mit RANEY-Ni, F. 104°. — β-(2-Jod-3.4.5-trimethoxyphenyl)-propionsäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>J (XIX), aus XVIII u. JCl in Essigsäure, F. 124—125°. — Methylester, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>J (XX), aus XIX u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 36—37,5°, Kp.<sub>2,5</sub> 175°. — β-2-(4.5.6.4'-Tetramethoxybiphenyl)-propionsäure, C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (V), aus XX u. *p*-Jodanisol mit Cu, F. 106,5—107°. — β-2-(3-Brom-4.5.6.4'-tetramethoxybiphenyl)-propionsäure, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>Br (XXI), aus V u. Br<sub>2</sub> in Eisessig, F. 169—171°. Methylester, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>Br (XXII), aus XXI u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, oder aus dem Na-Salz u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 92—93°. Hydrozamsäure, aus XXII u. NH<sub>2</sub>OH, F. 172—173°. — β-(2-Brom-3.4.5-trimethoxyphenyl)-propionsäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>Br (XXIII), aus XVIII u. Br<sub>2</sub> in Eisessig, F. 92,5—93,5°.



—  $\beta$ -(2.6-Dibrom-3.4.5-trimethoxyphenyl)-propionsäure,  $C_{12}H_{14}O_5Br_2$ , aus XVIII u. überschüssigem  $Br_2$  in Eisessig, FF. 119,5° u. 122°. —  $\beta$ -(2-Brom-6-jod-3.4.5-trimethoxyphenyl)-propionsäure,  $C_{12}H_{14}O_5BrJ$  (XXIV), aus XXIII u. JCl in Eisessig, F. 130—132°, liefert nach Veresterung beim Erhitzen mit p-Jodanisol u. Cu-Pulver XXI. — XXI liefert mit  $PCl_5$  (Umwandlung in das Chlorid) u. anschließend mit  $AlCl_3$  in Tetrachloräthan einen Neutralstoff (VI?), F. 141—144°; Semicarbazon,  $C_{20}H_{23}O_5N_3$ , F. 210—212° Zers.; Oxim,  $C_{16}H_{21}O_5N$ , F. 209—212°. Bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsm. wird ein Bromketon  $C_{19}H_{19}O_5Br$ , F. 145°, erhalten. — 4-(p-Methoxyphenyl)-5.6.7-trimethoxyhydrindon,  $C_{19}H_{20}O_5$  (XXVII), aus V,  $PCl_5$  u.  $AlCl_3$  in Tetrachloräthan, F. 89°; Oxim,  $C_{19}H_{21}O_5N$ , F. 217° Zers. — 3-Amino-4-bromanisol (XXX), aus 3-Nitro-4-bromanisol durch Red. mit Fe u. HCl, Kp.<sub>2</sub> 76—98°; Hydrochlorid, F. 183,5—184° Zers. — 2-Brom-5-methoxybenzonnitril,  $C_8H_8ONBr$  (XXXI), aus XXX durch SANDMEYER-Rk., F. 98,5 bis 99,5°, bleibt beim Erhitzen mit Cu auf 270° unverändert. — 3-Amino-4-jodanisol (XXXIII), aus der Nitroverb. durch Red. mit Fe u. HCl, Kp.<sub>0,2</sub> 92—112°. — 2-Jod-5-methoxybenzonnitril, aus XXXIII durch SANDMEYER-Rk., F. 98—100°. — 3-Oxy-4-jodbenzoesäure, aus m-Oxybenzoesäure in wss.  $NH_3$  u.  $J_2$ -KJ-Lsg., F. 225—227°. — 2-Jod-5-oxybenzoesäure (XXXV), dargestellt nach der modifizierten Meth. von BRENAIS u. PROST (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178. [1924.] 1285), F. 201—202,5°; Methyl-ester,  $C_9H_9O_3J$ , F. 102—103°. — 2-Jod-5-methoxybenzoesäuremethylester,  $C_9H_9O_3J$  (XXXVIII), aus XXXV u. überschüssiger äther.  $CH_2N_2$ , Öl,  $n_D^{22} = 1,6000$ , liefert bei der Hydrolyse 2-Jod-5-methoxybenzoesäure. — 4.4'-Dimethoxydiphensäure,  $C_{16}H_{14}O_6$ , aus XXXVIII u. Cu-Bronze bei 280—300°, F. 245—248°. — 2.2'.3.3'.4.4'-Hexamethoxy-6.6'-di-( $\beta$ -carboxyäthyl)-biphenyl,  $C_{24}H_{30}O_{10}$  (XL), aus XX u. Cu bei 270°, F. 189 bis 193°. — Gekreuzte ULLMANN-Rk. zwischen XXXVIII u. XX liefert XXXIX u. XL, aber kein unsymm. Produkt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2314—20. Juli 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 169.3700

Robert H. Levin, A. Vern McIntosh jr., George B. Spero, Douglas E. Rayman und Elizabeth M. Meinzer, Steroidsäuren und ihre Umwandlungsprodukte. I. Mitt. Thiolester. In Erweiterung der Meth. von PRELOG, NORIMBERSKI u. JEGER (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 360) zur Red. von Steroidcarbonsäuren nach Darst. ihrer Thiolester wurde eine Reihe solcher Thiolester dargestellt u. beschrieben. Die Darst. geschah entweder durch Umsetzung des Säurechlorids mit überschüssigem Mercaptan in Pyridin oder durch Behandlung des Bleimercaptids mit dem Säurechlorid in Äther. Nach der ersten Meth. (A) werden bessere Ausbeuten, nach der zweiten (B) leichter zu reinigende Prodd. erhalten. Als präparativ bemerkenswert wird hervorgehoben, daß die Formoxyester, wie  $\beta$ -Formoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester (I), bei der chromatograph. Reinigung an Aluminiumoxyd leicht partiell entformyliert werden u. daß die aus  $3\alpha$ .12 $\alpha$ -Diacetoxynorcholansäure (II) durch partielle Verseifung hervorgehende  $3\alpha$ -Oxy-12 $\alpha$ -acetoxynorcholansäure (III) ohne Schutz der C3-OH-Gruppe mit  $SOCl_2$  in das Säurechlorid übergeführt werden kann, aus dem mit  $C_2H_5SH$  der  $3\alpha$ -Oxy-12 $\alpha$ -acetoxynorthiocholansäureäthylester (IV) entsteht.



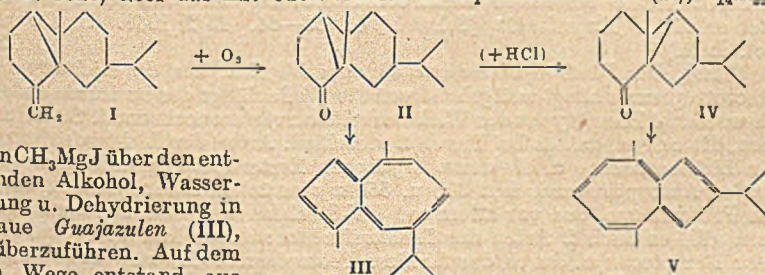
Versuche (Alle FF. sind corr., alle  $[\alpha]_D$  in Chlf. bestimmt, Ausbeuten in Klammern): Die Verf. A u. B sind an je einem Beispiel beschrieben, im übrigen erfolgt Hinweis durch A oder B. — A:  $3\alpha$ .12 $\alpha$ -Diacetoxynorthiocholansäurebenzylester,  $C_{31}H_{48}O_6S$ , aus  $3\alpha$ .12 $\alpha$ -Diacetoxynorcholansäure nach deren Überführung in das Chlorid mit  $SOCl_2$ , Entfernung überschüssigen  $SOCl_2$  durch Abdampfen mit Bzl.-Ae. u. Umsetzung des Chlorids mit Benzylmercaptan in absol. Pyridin (24 Stdn., 20°), nach Aufarbeitung Krystalle aus A. (Rohprod. F. 147—152°, 73%), F. 154—156° (65,5%),  $[\alpha]_D^{26} = +95,5^\circ$ . — B:  $3\alpha$ .12 $\alpha$ -Diformoxythiocholensäureäthylester,  $C_{28}H_{44}O_6S$ , aus  $3\alpha$ .12 $\alpha$ -Diformoxydesoxycholsäure über das wie bei A bereitete Chlorid nach dessen Auflösung in Ae. u. nach Zugabe zu Bleiäthylmercaptid in Ae.-Suspension (24 Stdn., 20°); nach Reinigung der Ae.-Lsg. aus deren Rückstand Krystalle aus A.-W., dann A., F. 111



bis 112°,  $[\alpha]_D^{20} = +96,0^{\circ}$  (53%). — Derivv. der  $\Delta^5$ -Thiocholensäure (V):  $\beta$ -Oxy-V-äthylester, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>S, Darst. nach A, F. 108,5—109,5°,  $[\alpha]_D^{24,5} = -38,5^{\circ}$  (71%). —  $\beta$ -Formoxy-V-äthylester, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>S (I), Darst. nach B, F. 81—82°,  $[\alpha]_D^{25} = -47,5^{\circ}$  (63%). —  $\beta$ -Acetoxy-V-äthylester, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>S, Darst. nach A (73%), nach B (71%), F. 101,5—103,5°,  $[\alpha]_D^{25} = -40,9^{\circ}$ . —  $\beta$ -Acetoxy-V-isopropylester, C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>S, Darst. nach A, F. 131—133°,  $[\alpha]_D^{24,5} = -40,4^{\circ}$  (74%). —  $\beta$ -Acetoxy-V-tert.-butylester, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>S, Darst. nach A, F. 169,5—171°,  $[\alpha]_D^{25} = -39,8^{\circ}$  (75%). —  $\beta$ -Acetoxy-V-n-hexylester, C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>S, Darst. nach A, F. 77,5—79,5°,  $[\alpha]_D^{25} = -35,4^{\circ}$  (66%). — 3-Chlor-V-äthylester, C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>ClS, Darst. nach A, F. 103,5—105°,  $[\alpha]_D^{25} = -30,4^{\circ}$  (51%). —  $\beta$ -Acetoxy-5-chlornorthiocholensäureäthylester, C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>O<sub>3</sub>ClS, Darst. nach B, F. 165—168° (18%). —  $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^5$ -bisnorthiocholensäureäthylester, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>S, Darst. nach B, F. 132—133°,  $[\alpha]_D^{25} = -38,0^{\circ}$  (81%). — 3 $\alpha$ -12 $\alpha$ -Diformoxythiocholensäureäthylester, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>S, Darst. nach A (62%), nach B (53%), F. 111—112°,  $[\alpha]_D^{26} = +92,1^{\circ}$ . — 3 $\alpha$ -Formoxythiocholensäureäthylester, C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>S, Darst. nach A (82%), nach B (73%), F. 81—82°,  $[\alpha]_D^{25} = +41,3^{\circ}$ . — 3 $\alpha$ -12 $\alpha$ -Diacetoxynorthiocholensäureäthylester, C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>S, Darst. nach A (89%), nach B (79%), F. 91—91,5°,  $[\alpha]_D^{26} = +96,0^{\circ}$ . — benzylester, C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>S, Darst. nach A (73%), F. 154—156°,  $[\alpha]_D^{20} = +95,5^{\circ}$ . — phenylester, C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>S, Darst. nach A (80%), F. 146—147°,  $[\alpha]_D^{26} = +99,7^{\circ}$ . — 3 $\alpha$ -Oxy-12 $\alpha$ -acetoxynorthiocholensäureäthylester, aus III mit SOCl<sub>2</sub> (1 Stde., 20°) nach Entfernung überschüssigen SOCl<sub>2</sub>, Auflösung in Bzl. u. Zugabe von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH in Pyridin (24 Stdn., 20°), unkrystallisierbar. — 3 $\alpha$ -12 $\alpha$ -Diacetoxynorthiocholensäureäthylester, aus vorst. mit Essigsäureanhydrid, Krystalle aus A.-W., F. u. Misch-F. (vgl. oben) 90—91°. —  $\beta$ -Oxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester, aus  $\beta$ -Formoxy- $\Delta^5$ -cholensäure (I) über deren Chlorid in Bzl. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH in Pyridin, Krystalle aus A.-W. u. aus Bzl.-Hexan, F. 103,5—109,5° (72%); ferner aus  $\beta$ -Formoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester durch Filtrieren in Benzollsg. über Aluminiumoxyd neben dem mit Bzl. extrahierten Ausgangsmaterial nach Elution mit Bzl.-Methanol, F. 105—108°, Misch-F. 108—110°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 511—14. Febr. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Div.) 197.3950

Pierre Süe, Jean Jacques, Alain Horeau und Robert Courrier, *Über eine radioaktive östrogene Verbindung*. Durch Einführung eines Atoms Radiobrom in  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-amphi-oxynaphthyl- $\beta$ -propionsäure (I) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. [1947.] 1401) erhielten Vff. eine radioakt., östrogen wirksame Verbindung. Ihr Na-Salz ist wasserlös. u. eignet sich zur intravenösen Injektion. — Zur Darst. läßt man auf die in CCl<sub>4</sub> gelöste Säure I eine Lsg. von Radiobrom in CCl<sub>4</sub> einwirken. Die Rk. geht sehr rasch vor sich. Eindampfen zur Trockne u. Umkrystallisieren aus A.-W. liefert Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -äthyl-amphi-oxynaphthyl- $\beta$ -propionsäure (II), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br, in Form von feinen perlmutterartigen Schuppen, F. 185—186°. — Physiol. Wirksamkeit bei kastrierten Ratten: 10—20  $\gamma$  bei einmaliger Injektion der wss. Lsg. des Na-Salzes von II. — Das Radiobrom wurde erhalten durch Bestrahlung von Äthylbromid mit Neutronen. Da es hauptsächlich das Bromisotop 4, 4<sup>h</sup> neben wenig Brom 34<sup>h</sup> enthält, nimmt seine Radioaktivität rasch ab. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 8—9. 5/7. 1948.) 357.4000

Wilhelm Treibs, *Über Azulene*. Es gelang (gemeinsam mit H. M. Barchet), das tricycl. Aromadendron (I), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, (aus Eucalyptus globulus) (vgl. RADCLIFFE u. SHORT, C. 1938. II. 3816) über das mit Ozon erhaltliche Apoaromadendron (II), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, mit



Hilfe von CH<sub>3</sub>MgJ über den entsprechenden Alkohol, Wasserabspaltung u. Dehydrierung in das blaue Guajazulen (III), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>, überzuführen. Auf dem gleichen Wege entstand aus dem aus II mit HCl spontan erhältlichen Isoapoaromadendron (IV) das rote Vetivazulen (V). Für den Übergang II → IV wird die anguläre CH<sub>3</sub>-Gruppe verantwortlich gemacht. — Durch Einw. von Acetylen auf Cu-Legierungen konnte die Synth. des Azulengrundkörpers in geringem Umfange verwirklicht werden. — Die Messung der UV-Absorption ergab für einige bi- u. tricycl. Azulene einen grundsätzlichen Kurvenverlauf mit Maxima bei 2450—2500 Å u. 2950—3000 Å. (Forsch. u. Fortschr. 24. 4. Nov. 1948. Leipzig, Univ.) 179.4050



## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

L. J. Havas und J. Kahan, *Hormonale und andere Reaktionen der Seidenraupe (Bombyx mori L.) nach Einwirkung Polyploidie erzeugender Stoffe*. Vff. behandelten Eier, Larven u. Puppen von *Bombyx mori L.* mit Lsgg. von Colchicin (I), Acenaphthen (II) u. Podophyllin (III) (aus *Podophyllum peltatum*) in Konz. von 1: 2000—1: 300 000 u. beobachteten dabei verschied. Anomalien. In nicht tox. Dosen stimulierte I die vegetative Entw., während II u. manchmal auch III sie hemmten. I u. II wirkten gleich bei Erzeugung von Farbänderungen u. verkümmelter Flügel im Schmetterlingsstadium. II besaß stark nakot. Eigenschaften. Die Entscheidung, ob es sich um Variationen, hormonale Rkk., „Dauermodifikationen“ oder echte Mutationen handelt, steht noch aus. (Nature [London] 161. 570—71. 10/4. 1948. Tihany, Ungar. biol. Forschungsinst.) 273.4101

H. Winterstein, *Konstante Stromwirkung und „funktionelle Polarität“*. SCHEMINZKY (vgl. Experientia [Schweiz] 3. [1947.] 169) erklärt die Abhängigkeit der Wrkg. der Durchleitung eines konstanten Stromes beim Frosch von seiner Richtung mit der Annahme eines bestimmten Feinbaues im Zentralnervensyst., der eine bestimmte Orientierung der vom Strom beeinflussten Nervenzellen bedingt („funktionelle Polarität“). Verss. über die Wrkg. des konstanten Stromes auf das Atemzentrum des Frosches ergaben, daß der Effekt nicht von der Stromrichtung, sondern von der Elektrodenlage, das heißt von der elektr. Aufladung des Atemzentrums abhängt. Unter der Kathode wird die Atmung verstärkt, unter der Anode vermindert. Ebenso erzeugt die Kathode, auf das Rückenmark aufgebracht, Krämpfe, während die Anode lähmt. Der Effekt verläuft unverändert, wenn die 2. Elektrode irgendwo seitlich appliziert wird, so daß der Strom von rechts nach links oder umgekehrt fließt. Die Zufuhr positiver oder negativer Ladung ist maßgebend. Zur Erklärung der Erscheinung, daß bei der einen Stromrichtung im Originalvers. von SCHEMINZKY der Effekt der Anode u. bei der andern der der Kathode zum Vorschein kommt, genügt die bekannte Tatsache der Vorherrschaft der höheren Zentren über die niederen. Die erregende Wrkg. des aufsteigenden Stroms bei Längsdurchströmung des ganzen Zentralnervensyst. erklärt sich durch die kathod. Erregung der übergeordneten Zentren u. die lähmende Wrkg. des absteigenden Stroms durch die anelektroton. Ausschaltung derselben, die auch die unteren Zentren ihrer Funktionsfähigkeit beraubt (vgl. nachst. Ref.). (Experientia [Schweiz] 4. 60—62. 15/2. 1948. Istanbul, Univ., Physiol. Inst.) 130.4102

Ferdinand Scheminzky, *Galvanonarkose, galvanischer Krampf und die Frage der „funktionellen Polarität“*. (Vgl. vorst. Ref.) In Erwiderung zu Überlegungen u. Verss. WINTERSTEINS wird darauf verwiesen, daß HERMANN schon 1894 die Bedeutungslosigkeit der äußeren „physikal.“ Elektroden aufgezeigt u. die allein ausschlaggebende Rolle der inneren „physiol.“ Elektroden hervorgehoben hat. Ein galvan. Strom ruft immer nur lokale elektroton. Zonen an den einzelnen Nervenzellen hervor. Von einem lokalen Elektrotonus in der Nähe des Zentralnervensyst. kann auch dann keine Rede mehr sein, wenn der galvan. durchströmte Mensch bloß den Arm u. den Fuß in ein stromzuleitendes Wasserbecken taucht. Die von WINTERSTEIN beobachtete Umkehr beider Stromeffekte bei seiner Elektrodenanordnung wird mit der Ggw. von Stromschleifen erklärt. (Experientia [Schweiz] 4. 63—64. 15/2. 1948. Innsbruck, Univ., Physiol. Inst.) 130.4102

G. Viaud, *Der Phototropismus und die zwei Möglichkeiten der Lichtaufnahme*. Der tier. Phototropismus hängt weitgehend von der Wellenlänge des beeinflussenden Lichtes ab. Es werden 4 Haupttypen der Wirksamkeitskurven monochromat. Strahlung unterschieden, die zeigen, daß es bei Tieren 2 verschied. Arten der Lichtaufnahme gibt: die visuelle Lichtaufnahme u. die dermatoptische. Erstere ist auf Substanzen mit einer maximalen Absorption zwischen 500 u. 550  $\mu$  zurückzuführen (Sehpurpur), letztere auf das Protoplasma, das vor allem auf UV-Strahlen von etwa 360  $\mu$  reagiert. Bei Pflanzen gibt es auch 2 Arten der Lichtaufnahme: durch lokalisierte mit  $\beta$ -Carotin beladene Rezeptoren u. durch das farblose Protoplasma. Es wird dann der mögliche Fortschritt in der Entw. von der primitiven Funktion des Protoplasmas bis zur Sehfunktion der Tiere bzw. Orientierungsfunktion der mit Carotin versehenen Organe der Pflanze erörtert. (Experientia [Schweiz] 4. 81—88. 15/3. 1948. Straßburg, Univ.) 286.4110

Luc de Séguin und Monique Pelletier, *Absorption ultrahochfrequenter Schwingungen (Wellenlänge 21 cm) durch organische Schichten*. Die Absorption ultrahochfrequenter Strahlung ( $\lambda = 21$  cm) in organ. Substanz folgt um so exakter einer Exponential-



funktion, je geringer die therm. Leitfähigkeit der absorbierenden Substanz ist u. je weniger Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist. Vff. haben an verschied. Geweben aus Pferdekadavern unmittelbar nach der Schlachtung Absorptionsmessungen ausgeführt. Durch Temp.-Messungen mit Thermoelementen, die in die Substanz mittels Injektionsnadeln eingeführt wurden, konnte der Temp.-Abfall von der Strahleneintrittsstelle aus gemessen werden. In der Fortpflanzungsrichtung wurde die Lage von Punkten  $A_{1,2}$  . . . . .  $A_{9,10}$  ermittelt. Legt man durch diese Punkte Ebenen senkrecht zur Strahlrichtung, dann teilen diese das gesamte Vol. jeweils in zwei Teilverolumina, in denen bestimmte anteilige Wärmemengen umgesetzt werden (z. B. bei  $A_{1,2}$  sind beide Wärmemengen gleich, bei  $A_{9,10}$  verhalten sie sich wie 9: 1). Folgende Meßergebnisse werden mitgeteilt (A-Werte in cm vom Strahleintritt aus gerechnet): Lunge:  $A_{1,2} = 1,2$ ;  $A_{9,10} = 3,1$ ; Niere:  $A_{1,2} = 1,2$ ;  $A_{9,10} = 3,4$ ; Muskel:  $A_{1,2} = 1,3$ ;  $A_{9,10} = 3,7$ ; Galle:  $A_{1,2} = 1,5$ ;  $A_{9,10} = 4,2$ ; Gehirn:  $A_{1,2} = 1,65$ ;  $A_{9,10} = 4,3$ ; Leber:  $A_{1,2} = 1,7$ ;  $A_{9,10} = 4,2$ ; Fett:  $A_{1,2} = 6,6$ . Bei Alterung der Gewebe steigen die A-Werte an, z. B. für Muskelsubstanz nach 2 Tagen von 1,33 auf 1,64 (für  $A_{1,2}$ ), was auf Wasserabscheidung zurückgeführt wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1048—50. 22/3. 1948.) 251.4110

L. J. Havas, *Wirkung von Colchicin und andern Pflanzenbestandteilen auf Blutkoagulation und von Thrombokinetis und Antikoagulantien auf Pflanzen*. Es wurden untersucht: 1. Keimung von Weizen u. Radieschen unter dem Einfl. von *Thrombin*, *Dicumarin*, *Vitamin K* (I), *Hirudin*, *Heparin* u. *Colchicin* (II), 2. Einfl. von II u. anderen Pflanzenbestandteilen auf die Blutgerinnungszeit, 3. Einfl. von II auf die Blutsenkung, u. 4. Wrkg. von II auf *Hirudo medicinalis* u. *Lumbricus terrestris*. — Der Umstand, daß II die Protoplasmaviscosität bei Pflanzen beeinflusst u. ebenso auf die Blutplasmaviscosität durch Steigerung der Thrombinaktivität wirkt, spricht für die Ähnlichkeit beider Mechanismen. Der Umstand, daß Thrombin u. I in gewisser Hinsicht mit II synergist. wirken als onkogene Stoffe (C-Tumoren), u. I, für sich angewendet, ein polyploidogenes Agens ist, unterstützt die Auffassung von der Ähnlichkeit der Mechanismen. Der Befund, daß *Viscum heparinartig* (als ein Antikoagulans) wirkt u. beide die Tendenz haben, den onkogenen Einfl. des II u. I zu vereiteln, schränkt den Kreis noch enger ein. Schließlich ist der Befund, daß Heteroauxin proportional seiner Konz. die Blutgerinnungszeit beeinflusst als ein Thrombinaktivator u. als Antikoagulans, doppelt bedeutsam mit Rücksicht auf die oben erwähnte Tatsache, daß Heteroauxin die Protoplasmaviscosität bei Pflanzen steigert u. wie II onkogene u. polyploidogene Wrkkg. hervorruft. Die antagonist. Wrkg. von Heteroauxin zu II (einschließlich Tumorwachstum bei Pflanzen u. hormonale Wrkkg. bei Pflanzen u. Tieren) kann damit eine neue Erklärung finden. (*Experientia* [Schweiz] 4. 69—72. 15/2. 1948. Tihany, Hungarian Inst. for Biol. Res.) 130.4150

M. Demerec, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*. Vol. XII. *Nucleic Acids and Nucleoproteins*. New York: Biological Laboratory, Cold Spring Harbor. 1947. (279 S.) \$ 7,—.

L. Massart, *Biochimie et Médecine*. Brüssel: Éditions „Erasme“. 1947. (71 S.) Fr. 200,—.

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

H. Williams Smith, *Calciummangelnährböden: Ihr Einfluß auf die Phagenwirkung*. Vf. fand drei Nähragararten (I), die die Phagenwrkg. deutlich hemmen. Zugabe von *Calciumchlorid* (II) bis zu einer Konz. von 0,01 mol. zu I führte zu vollständigem Fortfall der Hemmung. Es erscheint also ratsam, II zu festen Nährböden zu geben, die zur Charakterisierung von *Staphylokokken* auf Grund der Bakteriophagenwrkg. dienen sollen. (*Nature* [London] 161. 397. 13/3. 1948. London, School of Hygiene and Tropical Med., Dep. of Bacteriol.) 362.4310

Valerie Hurst, Harry E. Frisbie, James Nuckolls und Max S. Marshall, *In-vitro-Untersuchungen der Caries des Schmelzes beim syrischen Hamster*. In frühesten Beginn der Caries an Zähnen des Menschen oder des syr. Hamsters kann durch Abkratzen der verdächtigen Stellen u. Kultur ein polymorpher, den Aktinomyzeten verwandter Mikroorganismus gezüchtet werden. Er wächst auf Blutagar bei 37° in 4—5 Tagen aus, bevorzugt 10% CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre, vergärt verschied. Kohlenhydrate geringfügig, verflüssigt Gelatine nicht, bildet in 1—2 Wochen ein stark braunes Pigment. Mikrophotograph. Verfolgung der Wachstumsvorgänge läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß die kurzen Stäbchenformen u. auch die runden Formen aus den Fadenformen hervorgehen, wenn auch Verunreinigungen mit anderen Keimen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Steril gewonnene Zähne des syr. Hamsters wurden für längere Zeit in Kulturen derartiger Mikroorganismen unter gelegentlicher



Erneuerung der Nährlg. gehalten u. anschließend histolog. untersucht. Es konnte das Hineinwuchern der Keime in die Schmelzkanälen unter Zerstörung der organ. Substanz nachgewiesen werden. Vff. versprechen sich von der weiteren Fortsetzung derartiger Verss. Aufklärung über die ätiolog. Bedeutung dieser Keime für die Zahncaries. (Science [New York] 107. 42—44. 9/1. 1948. San Francisco, Calif., Univ., Coll. of Dentistry, Div. of Oral Pathol.) 120.4310

Pradisth C. Edwards, Dorothy Starling, Albert M. Mattocks und Howard E. Skipper, *Die Folinäurewirksamkeit und der Folinäureantagonismus von 2 strukturell verwandten Derivaten des Benzimidazols*. Nach kurzen Vorbemerkungen über bisher bekanntgewordene Stoffe mit Folinäurewrkg. oder mit gegen Folinäure antagonist. Wrkg. wird über die Synth. zweier neuer Verb. berichtet: *N*-[4-{{2-Benzimidazolylmethyl}amino)-benzoyl]-glutaminsäure (I) u. *N*-[4-{{2-Benzimidazolylmethyl}amino)-benzolsulfonyl]-glutaminsäure (II). I hat an *Streptococcus faecalis* noch geringe Folinäurewrkg., II hat eine deutliche antagonist. Wirkung. (Science [New York] 107. 119—20. 30/1. 1948. Birmingham, Alabama, Southern Res. Inst., Biochem. Div.) 120.4310

Karl Dittmer, Harlan L. Goering, Irving Goodman und Stanley J. Cristol, *Un- gesättigte Aminosäuren*. I. Mitt. *Behinderung des Bakterienwachstums durch Allylglycin, Methallylglycin und Crotylglycin*. Es wurde untersucht, ob der Austausch des Schwefelatoms im Cystein durch Vinylgruppen zu Stoffwechselantagonisten führt. Untersucht wurden die Racemate von *Methallylglycin* (I),  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-R}$ , *Allylglycin* (II),  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ , u. *Crotylglycin* (III),  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-R}$  [R =  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ ]. I u. II zeigten gegen *Escherichia coli* (3 Stämme) fast gleiche Hemmwrg. u. verursachten völlige Hemmung für 16 Stdn. in sehr großen Verdünnungen; III war weniger wirksam. Für Stamm 139 von *Saccharomyces cerevisiae* war II am wirksamsten, während III nur wenig hemmte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2499 bis 2501. Juli 1948. Boulder, Colo., Univ. of Colorado.) 402.4320

G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch und H. Schmidt, *Über eine neue, gegen Tuberkelbacillen in vitro wirksame Verbindungsklasse*. Dem Sulfathiazol kommt in Konz. von 1:3000 u. 1:10 000 eine starke Wrkg. gegenüber Tuberkelbacillen zu, die bei *Prontalbin*, *Sulfapyridin*, *Badional* u. *Marbadal* nicht beobachtet wird. Die Prüfung von *Benzaldehydthiosemicarbazone* (ein Zwischenprod. der Synth. von 2-Aminothio-diazol) deckte eine Wrkg. dieses Stoffes gegenüber Tuberkelbacillen auf u. erschloß damit eine neue Stoffklasse wirksamer Verbindungen. Starke Wirksamkeit zeigten nur die Thiosemicarbazone cycl. Aldehyde oder Ketone. Die homologen Semicarbazone sind wenig wirksam. Substitution des Thiosemicarbazids wirkt ungünstig. Durch verschied. Substitutionen im Benzolkern des Benzaldehydthiosemicarbazons konnte die Wrkg. modifiziert werden. Eine hydrolyt. Spaltung der Thiosemicarbazide scheint für ihre Wrkg. ohne Bedeutung zu sein. Red. der Azomethinbindung oder Anlagerung von anderen Atomen oder Atomgruppen an sie läßt die bakteriostat. Wrkg. unbeeinflußt. Es wird vermutet, daß diese Stoffe, deren Wrkg. zunächst in vitro geprüft ist, vielleicht bei äußerlich zugänglichen Tuberkuloseherden u. bei genügend langer Anwendung auch bei inneren Herden Erfolg haben können. (Naturwiss. 33. 315. 30/11. 1946. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten, Abtlg. für exp. Pathol. u. Bakteriolog. u. wissenschaftl. chem. Abtlg.) 120.4320

B. E. Bennison und G. Robert Coatney, *Das Geschlecht des Wirtes als ein Faktor bei der Infektion junger Küken mit Plasmodium gallinaceum*. Statist. Analysen der Infektionen junger Küken mit *Plasmodium gallinaceum* zeigten vom Geschlecht des Wirtes abhängige Unterschiede. Bei den weiblichen Küken waren die Parasitenzahlen höher, die Endothelinvasion (Einfall von exoerythrocyt. Schizonten in das capillare Endothel des Hirns) trat früher ein, u. der Chininschutz war geringer als bei dem männlichen Küken. Behandlung der Küken mit männlichen bzw. weiblichen Sexualhormonen (6mal 0,1 mg *Testosteronpropionat* bzw.  $\alpha$ -*Östradiolbenzoat* täglich intramuskulär) erhöhte den Unterschied zwischen den durchschnittlichen Parasitenzahlen der beiden Geschlechter nicht. (Science [New York] 107. 147—48. 6/2. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Div. of Physiol.) 362.4325

D. E. Hughes, *Weitere Beobachtungen über die Wirkung von Cetyltrimethylammoniumbromid auf die bakterielle Decarboxylierung von Glutaminat und Glutamin*. Zellfreie Extrakte von *Clostridium welchii* wurden durch Mahlen der zentrifugierten Zellen mit Pyrexglaspulver, Zugabe von 6 Voll. 0,04 mol. Acetatpuffer u. nochmaliges Zentrifugieren erhalten. Sie enthielten noch 50—60% der *Carboxylase* u. 40—50% der *Glutaminase* der gewaschenen Zellsuspensionen. Zugabe von *Cetyltrimethylammoniumbromid* (*Cetavlon*) (I) zu den Extrakten hatte eine beschleunigende Wrkg. auf die Decarboxylierung von Glutaminsäure u. Glutamin, die von gleicher Größenordnung



wie bei den intakten Zellen war. Die Wrkg. von I beruht also nicht auf Permeabilitätsänderungen. Die MICHAELIS-Konstante des Extraktes ohne I betrug 0,011 Mol u. in Ggw. von I 0,0045 Mol ( $p_H$  4,1). Die Affinität der Carboxylase zum Substrat scheint durch I erhöht zu werden. I, die homologen Alkyltrimethylammoniumbromide ( $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{18}$ ) u. Homologe mit anderen Kationen zeigten ein Maximum der Carboxylase-wrkg. bei einer Konz., die einen Farbumschlag des Methylorange von Orange nach Gelb hervorrief, der nicht auf einer  $p_H$ -Änderung, sondern auf einer Micellenbildg. von I bzw. den Homologen beruhen soll. (Biochemic. J. 43. Proc. XVI—XVII. 1948.)

362.4330

A. Tasman und L. Smith, *Die Bestimmung kleiner Mengen Bernsteinsäure in biologischen Nährflüssigkeiten*. Im Anschluß an das auf seine Fehlerquellen untersuchte Verf. von GOEFFERT erfolgt die Best. der Bernsteinsäure in Mengen von 0,5—6 mg in 10 ccm Nährlsg. folgendermaßen: Die Probe wird mit verd.  $H_2SO_4$  kongosauer gemacht u. einer Wasserdampfdest. unterworfen, wodurch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. A. abgetrennt werden. Der Rückstand (ca. 5 ccm) wird nach Behandlung in einem BOSMAN-Perkolator 24 Stdn. mit Ae. extrahiert. Nach Zugabe von 5 ccm W. u. Verdampfung des Ae. wird kurz aufgekocht u. mit 0,1nKOH u. m-Nitrophenol als Indicator neutralisiert. Nach nochmaligem Ansäuern mit 1 Tropfen verd.  $HNO_3$  u. Neutralisieren mit 1 Tropfen 0,05n $NH_3$  gibt man 7 ccm 0,02n $AgNO_3$ -Lsg. u. 15 ccm A. (96%) hinzu u. läßt 2 Stdn. im Dunklen stehen. Darauf wird durch einen Glasfrittentiegel filtriert, 3mal mit A. nachgewaschen u. schließlich das überschüssige  $AgNO_3$  mit 0,02n $NH_3$ CNS nach VOLHARD zurücktitriert. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 404—10. Juli/Aug. 1948. Utrecht.)

116.4360

Heinrich Epping, *Der heutige Begriff der „Allergie“*. Überblick an Hand zahlreicher Literaturangaben. (Therap. Gegenwart 1948. 57—64. Berlin-Wilmersdorf, Gertrauden-Krankenhaus.)

130.4370

Walther Gahlen, *Abwehrfermente bei nutritiver Allergie*. Im n. Harn u. im Harn von Patienten mit nutritiver Allergie läßt sich mit Hilfe der ABDERHALDENSchen Rk. eine große Zahl von *Abwehrproteinasen* nachweisen. Sie sind teils spezif. auf einzelne Nahrungsproteine ausgerichtet, es kommen aber auch Proteinasen von geringerer Spezifität der Wrkg. vor. Ihre Entstehung wird vom VI. auf normaler Weise die Darm-Leber-Schranke passierende Nahrungsproteine bzw. bei den unspezif. Proteinasen auf resorbierte, ihrer Artspezifität oder Organspezifität entkleidete Bruchstücke von Proteinnoll. zurückgeführt. Diese Proteinasen kommen in gleicher Weise bei Gesunden wie Allergikern vor, u. es besteht bei letzteren keine unbedingte Parallelität zwischen dem als Allergen nachgewiesenen Nahrungsprotein u. den verschied. im Harn nachgewiesenen *Abwehrfermenten*. Das Eindringen artfremden Eiweißes u. die Bldg. von Abwehrfermenten dagegen ist demnach ein n. Vorgang, die Entstehung von Antikörpern hat dieses Eindringen zwar zur Voraussetzung, hat aber nichts mit der Abwehrfermentbildg. zu tun. Als diagnost. Meth. scheidet demnach der Nachw. von Abwehrfermenten bei der nutritiven Allergie aus. (Arch. Dermatologie Syphilis 186. 580—95. 1948. Düsseldorf, Med. Akademie, Hautklinik.)

120.4370

Georg Ackermann, *Die Bienenstichvergiftung als allergische Erkrankung. Über die Bedeutung des Prausnitz-Küstnerschen Versuchs für die Diagnostik allergischer Krankheitserscheinungen*. Bei der Frau eines Imkers traten im Anschluß an eine Keuchhusteninfektion jeweils bei neuerlichen Bienenstichen u. auch bei Genuß von Honig „Schockfragmente“ in Form von Hautjucken, Hustenanfällen, Erstickungsanfällen, Lidödem, Flimmern vor den Augen, Tränenfluß, Schnupfen u. Stridor auf. Durch Intracutanproben u. durch den Ophthalmotest mit *Forapin A* bzw. *Bienenhonigextrakt* konnte der Nachw. des Allergens u. durch den PRAUSNITZ-KÜSTNERSchen Vers. der Nachw. des Antikörpers im Serum der Patientin erbracht werden. Bei Kontrollen wurden bei analog. Verss. ebenfalls einige gegen *Bienengift* allerg. Personen aufgefunden. Der Antikörper bleibt in konserviertem Serum 30 Tage voll wirksam. Bei 56° scheint er inaktiviert zu werden. Per os oder rektal zugeführtes Antigen löste keine Rkk. an mit Antikörper vorbehandelten Hautstellen aus (Unbeständigkeit des Antigens gegenüber den Verdauungsfermenten). (Arch. Dermatologie Syphilis 186. 596—611. 1948. Lübeck, Städt. Krankenhaus.)

120.4370

I. A. Parfentjev und Mary A. Goodline, *Histaminschock bei mit Haemophilus-pestus-Vaccine sensibilisierten Mäusen*. Vorbehandlung von Mäusen mit *Keuchhustenvaccine* nach KENDRICK oder auch mit entgifteter Vaccine sensibilisierte Mäuse für *Histamin*. 5 Tage nach der intraperitonealen Injektion von 75 Billionen Keimen wirkten 2 mg *Histamindiphosphat* intraperitoneal ebenso wie ohne Sensibilisierung 30 mg. 20 Billionen Keime wirkten ebenfalls noch deutlich sensibilisierend, ebenso



5 Billionen, wenn auch schwächer. *Typhusvaccine* hatte keine derartige Wirkung. Auch n. *Pferdeserum* war ohne Einfluß. Die *Histaminüberempfindlichkeit* konnte durch *Bromethen* (*N,N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N-[5-brom-2-phenyl]-äthylendiamin-HCl*) antagonist. beeinflußt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 411—13 April 1948. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co., Labor. Div.) 120.4370

W. Ederle, Allergie und Nervensystem. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 1947. (124 S. m. 4 Textabb.) Kl. 8° = Heft 3 der Reihe „Beihfte zur Medizinischen Monatschrift“.

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

H. V. Churchill, R. J. Rowley und L. N. Martin, *Fluorgehalt einer bestimmten Vegetation in einer westpennsylvanischen Gegend*. In der Gegend von Pittsburgh fanden sich unerwartet große Mengen F in den Blättern der Bäume wie in Gras, Alfalfa u. anderer Vegetation. Im Laufe des Wachstums stieg der F-Gehalt. Als Quellen des F sind wohl anzusehen der Boden u. der Kohlenrauch. (Analytic. Chem. 20. 69—72. Jan. 1948. New Kensington, Pa., Aluminum Res. Laborr.) 101.4410

P. A. Kolessnikow, *Ein organisches Peroxyd aus grünen Blättern*. (Vgl. Биохимия [Biochimia] 13. [1948.] 370.) Durch mehrfach wiederholte Bearbeitung von grünen Gerstenblättern in einer Porzellanreißschale mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Verdünnen mit W., Zentrifugieren u. Einstellen in einen Thermostaten von 30° erhält man eine Lsg., die das *Formaldehydperoxyd* (I) enthält. Nach einer Inkubationszeit von 20 Stdn. im Dunklen wird die Fl. zum Sieden erhitzt, filtriert u. nach Ansäuern einer Wasserdampfdest. unterworfen. I ist leicht flüchtig u. fast vollständig in den ersten 5—10 ccm des Destillates enthalten. Dieses zeigt saure Rk., das darin enthaltene I ist recht unbeständig u. verliert im Verlaufe von 24 Stdn. mehr als 50% seines akt. O. Es ließen sich *perameisensaure Salze des Na, Ca u. Ba* durch Einw. von NaOH, respektive CaCO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub> gewinnen. Sie sind hygroskop. u. in Methylalkohol u. 95%ig. A. leicht lösl., HCOONa farblos, (HCOO)<sub>2</sub>Ca·2H<sub>2</sub>O leicht gelblich, desgl. das Ba-Salz. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 99—102. 1/1. 1949. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.4420

—, *Ist das Holz ein einheitlicher Rohstoff?* Zu diesem Thema nahmen Stellung: 1. **Franz Schütz**, Lülsdorf, Feldmühle A.-G.: Kurzer Überblick über die bisher allgültige Auffassung hinsichtlich des Lignins als eines in der natürlichen Holzfasern bereits vorgebildeten Stoffes unter besonderem Hinweis auf das **FREUDENBERGSCHE** Ligninmodell. Nach Ansicht des Vf. ist die faserige Gerüstsubstanz, welche das spätere Holz im morpholog. Sinne bildet, von Anfang an eine Substanz von einheitlichem, grundsätzlich gleichartigem chem. Bau. In morpholog. Hinsicht besteht das Holz aus parallelen Faserbündeln. Bei der Säurespaltung entstehen in wechselnden Mengen Monosen u. unverzuckerbare Kondensationsprodd. (Lignin). Es folgt dann eine kurze Zusammenfassung der Arbeiten des Vf. (vgl. C. 1943. II. 1634; 1945. II. 744; 1948. I. 421), durch die die Auffassung, daß es sich bei dem Holz um eine einheitliche Substanz handelt, gestützt wird. — 2. **A. Frey-Wyssling**, Eidgen. TH, Physiol. Inst.: Es wird darauf hingewiesen, daß sich im Holz die verschied. Schichten untereinander mikrochem. (Färbung), opt. (Doppelbrechung) durch verschied. Quellbarkeit u. Löslichkeit unterscheiden. Es wird dann die Frage aufgeworfen, ob eine mkr. einheitlich verholzte Zellwandschicht aus einem einheitlichen Naturstoff besteht. Nach Meinung des Vf. bildet die verholzte Zellwand weder ein Gemenge aus Kohlenhydrat u. Lignin noch einen einheitlichen chem. Stoff. Die hierfür maßgeblichen Gründe werden eingehend besprochen. Die Aufklärung der chem. Bindungsweise zwischen Cellulose u. Lignin wird zur Klärung des Problems als unerlässlich angesehen. Große Bedenken werden vom Standpunkt des Botanikers aus auch hinsichtlich des Aufschlusses von zwei- u. dreitägigen Jungtrieben von Sträuchern nach chem. Methoden, wobei anscheinliche Mengen von Lignin nachgewiesen werden konnten, geäußert. Einzelheiten hierüber werden angeführt. Bedauert wird die Tatsache, daß die vom Botaniker eindeutig definierten Begriffe „Holz“ u. „Lignin“ von nichtbiolog. Seite aus Unkenntnis der morpholog. u. entwicklungsgeschichtlichen Verhältnisse in einer Art u. Weise verwendet werden, die nur zu großer Verwirrung führt. Vf. lehnt daher vom Standpunkt der Holzanatomie die Auffassung, daß es sich bei dem Holz um einen einheitlichen Naturstoff handelt, ab. — 3. **R. S. Hilpert**, Kehlheim: Vf. wirft einleitend die Frage auf, was Bestandteil des Holzes u. was Reaktionsprod. ist, wenn das Holz chem. angegriffen wird. Bisher ist die Auffassung vertreten worden, daß Holz (I) aus Cellulose (II), Hemicellulose u. Lignin (III) aufgebaut ist. Es werden die Gründe dargelegt, die hinsichtlich der II u. des III dagegen sprechen. Es wird darauf hingewiesen, daß, wenn man I mit starken



Säuren behandelt, ein schwarzes verkohltes Prod. entsteht, das ausgewaschen braune Farbe annimmt u. 62—65% C, 5—6% H u. 12—29% OCH<sub>3</sub> enthält, in welchem Zustand es mit III bezeichnet wird. Es besitzt Eigg. der Polyfuroide u. deren Zus. u. kann daher im I nicht vorhanden sein. Nähere Begründungen hierfür werden angegeben. Weiterhin wird die Frage behandelt, ob u. gegebenenfalls wieviele Phenole im I enthalten sind. Es werden dann diejenigen Gründe aufgeführt, die gegen das Vorhandensein von Phenolen im I sprechen. Die Theorie bezüglich der Einheitlichkeit der Holzsubstanz im Sinne SCHÜTZ (s. 1.) wird von Vf. noch in einigen Punkten erweitert, erfährt jedoch in morpholog. Hinsicht einige Einschränkungen. Entsprechende Verss. werden diskutiert. Es wird dann auf den Abbau (Hydratation) des I eingegangen u. abschließend eine schemat. Darst. des Abbaus an einem Formmodell gegeben. — 4. Kurt Hess, Rubi: Vf. beschäftigt sich einleitend mit dem Wechsel der Auffassungen hinsichtlich der Einheitlichkeit des Holzes im Laufe der Zeit. Bes. verwiesen wird auf die Ansichten von PAYEN u. ERDMANN. Es wird dann auf den Aufbau des Holzes, vor allem auf die Schichten (Lamellen oder Wandteile) eingegangen. Besprochen werden die Mittel-, die Primär- u. Sekundärlamellen unter Hinweis auf eigene Arbeiten des Vf. auf diesem Gebiet. Auf Grund der starken Inhomogenität u. der Verteilung der verschied. chem. Bestandteile in der Zellwand muß angenommen werden, daß deren Vereinigung zu einer einheitlichen Verb. im Holz nicht vorliegt. Weitere Einzelheiten hierüber werden gebracht. Abschließend führt Vf. Argumente gegen die von SCHÜTZ vertretene Auffassung über die Einheitlichkeit der Holzsubstanz an. — 5. Georg Jayme, Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechemie: Einleitend weist Vf. an Hand der Literatur nach, daß die von SCHÜTZ u. Mitarbeitern aufgestellte Holztheorie nicht neu ist. Es wird dann unter anderem am Beispiel Holocellulose dargetan, daß sich ligninfreie Polysaccharidsubstanzen herstellen lassen, die bei der Ligninbest. keine Humifizierung ergeben (Ligningeh. = 0). Daraus wird geschlossen, daß mit Hilfe von Mineralsäuren am nativen Holz erhaltene Werte für III chem. begründet sind. Eingegangen wird dann auf die von SCHÜTZ geäußerte Ansicht über den nichtaromat. Charakter des III u. darauf hingewiesen, daß auf Grund neuerer Unterss. an einem Vork. aromat. Reste im Prolignin des Holzes nicht mehr gezweifelt werden kann. Auch die chem. Bindungen zwischen III u. Polysacchariden finden Erwähnung. Ferner wird die Bedeutung des III als biolog. Faktor besprochen u. anscheinend schwer erklärbare Versuchsergebnisse werden gedeutet. Schließlich wird noch darauf aufmerksam gemacht, daß III auch als Oxydationsbeschleuniger der Cellulose wirken kann. Die Ausführungen schließen mit der Wiedergabe der Ansicht des Vf., daß Holz keine einheitliche chem. Verb. ist. (Holzforschung 2. 33—48. 1948.) 104.4420

Terje Enkvist und Erik Hägglund, *Über Schwefellignine mit hohem Gehalt an Schwefel*. Entharzte Fichtenholzspäne werden bei 160° mit NaSH-Lsg. gekocht, das Reaktionsprod. bei 100° mit 5%ig. NaOH ausgelaugt. Hierbei gehen Schwefellignine mit hohem S-Geh. in Lsg., die mit verd. HCl ausgefällt werden. AusdenNdd. werden durch Extraktion mit A. ein alkohollösl. Schwefellignin (I) u. ein alkoholunlösl. Schwefellignin (II) erhalten. Beide Prodd. werden durch 20std. Extraktion mit CS<sub>2</sub> u. 6std. mit Ae. von freiem Schwefel befreit. Die Prodd. I u. II enthalten ca. 8% S u. 11—13% OCH<sub>3</sub>. Eindampfen der NaSH-Ablauge u. Fällung mit konz. HCl geben nach Reinigung mit CS<sub>2</sub> u. Ae. das alkohollösl. Prod. (III) mit 10,7% S u. 6,9% OCH<sub>3</sub>. Werden entharzte Fichtenholzspäne bei p<sub>H</sub> 7 (Phosphatpuffer) mit H<sub>2</sub>O unter Einleiten von H<sub>2</sub>S bei 100° gekocht u. mit Pyridin extrahiert u. dieses Verf. einmal wiederholt, gehen 23% des Holzes in Lösung. Vff. vermuten, durch mehrmalige Wiederholung die Hauptmenge des Lignins in Lsg. bringen zu können. Der Pyridinextrakt wird in einen ätherlösl., alkohollösl. u. dioxanlösl. Anteil getrennt. Nach Reinigung mit CS<sub>2</sub> enthalten die Prodd. 7—17,5% S u. 12—15,5% OCH<sub>3</sub>. Methylierungen verschied. Schwefellignine mit Diazomethan ergeben, daß von einer Ligningruppe mit 4 OCH<sub>3</sub> 2 weitere OCH<sub>3</sub>-Gruppen aufgenommen werden. Elementaranalysen von Schwefelligninen zeigen, daß zunächst ca. 1 Mol. H<sub>2</sub>S auf 20 Atome C im Lignin unter Abspaltung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O addiert wird. Auch die Anlagerung eines 2. Mol. H<sub>2</sub>S in ziemlich fester Bindung ist möglich, u. zwar schon bei 100°. Der geringe Jodverbrauch der Schwefellignine der NaSH-Kochungen (auch nach vorheriger Red. mit Glucose in alkal. Lsg.) schließt das Vorhandensein von Mercaptan- oder Disulfidschwefel in größeren Mengen aus. Nach potentiometr. Best. kommt auch eine Sulfogruppe nicht in Frage. Es wird Bindung des Schwefels als Sulfidschwefel angenommen. Mol.-Gew.-Bestimmungen nach RAST u. nach HÄLLSTRÖM (Ann. Acad. Sci. fennicae A 34. [1931.] Nr. 5; 40. [1934.] Nr. 6) ergeben Werte von 500—1500. (J. Arvid Hedvall-Festskrift 1948. 149 bis 167. 18/1. Schwed. Inst. für Holzforsch., Holzchem. Abtlg.) 437.4420



Je G. Minina und Ss. W. Kuschnirenko, *Die Rolle der Blätter bei der sexuellen Differenzierung der Pflanzen.* Bei der Gurke *Cucumis sativus* L. zeigen Vff., daß verschieden alte Blätter sich unter der Einw. von CO verschieden verhalten, jüngere Blätter werden leichter zu verstärktem Wachstum angeregt. Um nachzuweisen, ob die Blätter der Ort einer Sexualitätsbeeinflussung bei Ggw. von CO sind, wurden bestimmte Blätter verschied. Alters einer CO-Einw. ausgesetzt, wobei sich zeigte, daß in jedem Falle eine Umwandlung der Pflanze nach der Seite des weiblichen Geschlechtes erfolgte. Geköpfte Pflanzen erwiesen sich empfindlicher gegenüber diesen sexuellen Differenzierungsversuchen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 261—64. 11/1. 1949. Timirjasow-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.4450

Je G. Minina, *Über die physiologische Natur der sexuellen Differenzierung der Pflanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Am Beispiel der Gurke sucht Vf. nachzuweisen, daß durch äußere Faktoren, bes. die Art einer CO-Einw., nicht eine Elimination männlicher Blüten verursacht wird, sondern eine Änderung der Geschlechtlichkeit der Blütenknospen in der Periode der Determinierung bei akt. Beteiligung des in den Blättern gebildeten weiblichen Hormones. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 409—12. 21/1. 1949.) 146.4450

Ss. W. Gorjunowa, *Ausscheidung flüchtiger Stoffe in das umgebende Medium durch die lebende blaugrüne Alge Oscillatoria.* (Vgl. C. 1949. I. 214 u. Mikrobiология [Microbiol.] 17. [1948.] Nr. 5.) Zur Best. der flüchtigen Säuren wurde ein auf das 10fache Vol. eingeeengtes Filtrat der Kulturlsg. von *Oscillatoria splendida* grev. mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert, mit Wasserdampf fraktioniert dest. u. mit 0,01N NaOH titriert. Neben Ameisensäure u. Essigsäure fand sich eine 3. Säure, deren Kettenlänge über C<sub>6</sub> sein muß u. die wahrscheinlich Pelargonsäure ist. Auch Aldehydeließen sich in dem die wachsende Alge umgebenden Medium nach Einengen großer Flüssigkeitsmengen nachweisen, jedoch nicht identifizieren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 257—60. 11/1. 1949.) 146.4460

James Bonner, *Biochemische Mechanismen bei der Atmung der Avenakoleoptile.* (Vgl. BONNER u. WILDMAN, Arch. Biochemistry 10. [1946.] 497.) Bei der Atmung der Avenakoleoptile ist die Oxydase, die die endgültige Aufnahme von O bewirkt, *Cytochromoxydase*, im Gegensatz zum Spinatblatt (WILDMAN u. BONNER, Arch. Biochemistry 14. [1947.] 381), wo es sich um eine *Polyphenoloxydase* handelte. Die obige Folgerung wurde aus den Tatsachen gezogen, daß in der Koleoptile ein Enzym vorkommt, das *Cytochrom c* oxydieren kann, u. daß die Atmung durch Cyanid u. Azid gehemmt wird. Es sind auch Enzyme für die Umwandlung der Hexosen in *Fructosediphosphat* vorhanden. *Brenztraubensäure* (I) kann durch die Koleoptile oxydiert werden, der Vorgang wird durch NaF gehemmt. Vf. nimmt an, daß I das Endprod. des prim. Hexoseabbaus bei *Avena* ist. Die Oxydation von I in der Koleoptile kann durch *Apfelsäure* (II) gehemmt werden, doch läßt sich diese Hemmung durch Zusatz von *Fumarsäure* (III), *Isocitronensäure* oder  $\alpha$ -*Ketoglutaräure* (IV) teilweise rückgängig machen. Bei Ggw. von II werden III u. IV in *Bernsteinsäure* verwandelt u. als solche gespeichert. Nach allem scheint die Atmung in der Avenakoleoptile weitgehend dem Krebscyclus entsprechend zu verlaufen. (Arch. Biochemistry 17. 311—26. Mai 1948. Pasadena, California Inst. of Technol. and W. S. Kerckhoff Laborr. of Biol. Sci.) 273.4462

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

Walter Keiderling, *Eisen und Kupfer als Wirkstoffe im Organismus.* Kurze zusammenfassende Darst. der Bedeutung von Fe u. Cu in Physiologie u. Pathologie, wie sie sich aus den Ergebnissen der neueren Unterss. über das Verh. des Serum-Fe u. -Cu ergibt. Kurze Besprechung der aus diesen Kenntnissen sich ergebenden Schlußfolgerungen für die therapeut. Anwendung. (Med. Mschr. 2. 37—42. Febr. 1948. Freiburg, Univ., Med. Klinik.) 120.4510

Helmut Rosenkranz, *Zur Frage der Hormonbehandlung bei Vulvovaginitis infantum.* Vf. spricht sich energ. gegen die Hormonbehandlung der Vulvovaginitis infantum aus, die nicht mehr leiste, als auch mit physikal. Maßnahmen zu erzielen sei, dafür aber eine starke seel. Belastung für das Kind bedeute u. auch tiefgreifende unerwünschte Wirkgg. auf den Gesamtorganismus haben könne. Kombinierte *Sulfonamid*-Fieberbehandlung, bzw. Anwendung spezif. oder unspezif. Reizkörpertherapie werden für ebenso wirksam u. für weniger bedenklich gehalten. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 345—46. 15./10. 1948. Rostock, Univ., Hautklinik.) 120.4559

H. Zondek, H. Leszynsky und Gerda Wolfsohn, *Blutcholesterin bei hypophysären-diencephalen Erkrankungen.* Es werden 292 Kranke mit Zeichen verschied. hypo-



physär-diencephaler Störungen (Fett- oder Magersucht, Dystrophia adiposogenitalis, Glaukom, Exophthalmus, Amenorrhöe, Sterilität, Epilepsie, Migräne) hinsichtlich ihres *Blutcholesterinspiegels* untersucht (Meth. nach NEUSCHLOSS). In auffallend vielen Fällen fanden sich erhöhte (240—460 mg%) Werte, bei einem Fall von Retinitis pigmentosa sogar 600 mg%. Es wird vermutet, daß auch der *Cholesterinspiegel* einer hypophysär-diencephalen Regulation unterliegt. (Schweiz. med. Wschr. 78. 746—47. 31./7. 1948. Jerusalem, Biceur-Cholim-Hospital.) 120.4560

W. Lübken, *Beeinflusst Adenosintri-phosphorsäure den diabetischen Stoffwechsel?* Es wird die antidiabet. Wrkg. der Adenosintri-phosphorsäure (I) an mehreren Patientengruppen geprüft. Der akute Belastungsvers. (8 E. Insulin subcutan + 0,02 g I intravenös) zeigt keine blutzuckerenkende Wirkung. Die periphere Glykolyse ist bei vergleichenden capillarvenösen Unterss. nicht verbessert. Im Stoffwechselfeldauervers. 0,12 g I/Tag per oral keine Änderung der Kohlenhydrattoleranz. Nach den vorliegenden Unterss. scheint I als Antidiabeticum nicht verwendbar, dagegen konnte in Bestätigung anderer Autoren gute Wrkg. bei Verbesserung der peripheren (diabet. Gangraen) u. coronaren Durchblutungsstörungen festgestellt werden. (Pharmazie 3. 349—51. Aug. 1948. Greifswald, Univ., Med. Klinik u. Poliklinik; Garz [Rügen], Diabetikerheim u. Forsch.-Inst.) 343.4564

Cesare Lombroso und Stefano Bocchiotti, *Lipodierese im Lebergewebe von pankreaslosen Hunden*. Die Lipodierese (= Verschwinden eines Teiles der Organlipide bei steriler Autolyse unter Zusatz von 1% Thymol oder NaF) ist bes. ausgesprochen im Lebergewebe. Sie ist reversibel (Hundeleber zeigt nach 18—22 Std. n. Abnahme des Lipoidgeh. mit einem Maximum nach 30 Std. n., das 20% betragen kann, nach 120 Std. n. ist dann der Ausgangswert wieder erreicht). Leber von pankreaslosen Hunden zeigt keine Lipodierese. *Pankreaseztrakt* (Glycerin-W.-Extrakt u. Fällung mit CaCl<sub>2</sub> u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) in Mengen von 1—2 mg je Ansatz stellt die Lipodierese wieder her. Ähnlich, wenn auch schwächer wirksam ist *lipocaisches Hormon*. (Science [New York] 107. 90—91. 23./1. 1948. Genua, Med. Univ., Pediatric Clinic and Dep. of Physiol.) 120.4564

Fritz Kubowitz, *Krystallisiertes Hämoglobin aus menschlichem Blut*. Verbesserte Darst.-Meth. für menschliches *Hämoglobin* (I), dad. gek., daß wesentliche Reinigungsschritte sind: eine 7 minütige Erwärmung bis auf 69,5° einer durch Hämolyse aus Blutkörperchen gewonnenen Oxy-I-Lsg. u. nachfolgende Abkühlung, Beseitigung weiterer Verunreinigungen durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei p<sub>H</sub> 6,6, schließlich bei p<sub>H</sub> 6,8 Zugabe von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Sättigungsgrad 0,58 oder bei p<sub>H</sub> 7,35 bis zum Sättigungsgrad 0,7. Hierdurch wird Oxy-I in seidig glänzenden Nadeln erhalten. Bei Vorbehandlung mit CO wird entsprechend CO-I, bei Vorbehandlung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> „reduziertes I“ erhalten in Ausbeuten bis zu 75%. I bildet opt. 2-achsige, doppelbrechende rhomb. pyramidale Krystalle der Klasse C<sub>2v</sub> mit gerader Auslöschung. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 501—03. Sept. 1948. Berlin, Univ., I. Med. Klinik der Charité.) 107.4572

Claude Liébecq, *Pseudohämoglobin und der Abbau von Haeminverbindungen*. Kurze Mitt. über den Abbau der Hämilverbb. u. Hinweis auf strittige Fragen u. Lücken in den Untersuchungen. Es ist bisher nicht möglich zu entscheiden, ob die grünen Intermediärprodd. der physiol. Bilirubinldg. *Sulphämoglobin* oder *Pseudohämoglobin* sind. Ein Teil des gebildeten Bilirubins stammt offenbar aus Katalase, Hämatin, Myoglobin u. Cytochromen. Hämoglobin kann in Pentdyopent umgewandelt werden. Die gekoppelte Oxydation von Hämoglobin u. Linolsäure bzw. Linolensäure führt zu unbekanntem Abbauprodd. Es handelt sich entweder um eine autokatalyt. Oxydation oder um einen Enzymmechanismus. Die gekoppelte Oxydation eines Hämoglobin u. verschied. reduzierende Stoffe enthaltenden Syst. durch atmosphär. O<sub>2</sub> führt zur Bldg. von Oxyhäm, Oxohäm u. Pseudohäm der prosthet. Gruppe des Hämoglobins. Es werden die Struktur u. die chem. Eigg. verschiedener *Verdoglobine* erläutert. Für die physiol. Intermediärprodd. zwischen Hämoglobin u. Biliverdin ergibt sich die Frage, ob es sich um Pseudohämoglobin oder Sulphämoglobin handelt. Von den Verdoglobinen ist Sulphämoglobin das Analogon zu Oxohäm, während *Verdoglobin A* u. *Verdoglobin CN* Pseudohäme u. offenbar identisch sind. (Experientia [Schweiz] 4. 56—59. 15./2. 1948. Liège, Univ., Labor. de biochemie.) 130.4572

O. A. Petrowskaja, *Die Anwendung der Fluorescenzmikroskopie in der Biologie*. Nach Schilderung der Grundlagen u. der verschied. Anwendungsmöglichkeiten der Fluorescenzmikroskopie weist Vf. bes. auf die Anwendung der Meth. zur Unters. von *Vitaminen* hin; beispielsweise zeigen Vitamin A u. B<sub>2</sub> Eigenfluorescenz. Es läßt sich



ihre Bldg. u. Ausnutzung durch den Organismus verfolgen. (*Успехи Современной Биологии* [Advances mod. Biol.] 26. 703—710. Sept./Okt. 1948. Moskau.)

146.4587

Marie-Louise Chevrel und Marcel Cormier, *Abhängigkeit der Vitamine A und E in ihrer Wirkung auf das männliche Genitalsystem des Kaninchens*. (Vgl. C. 1949. I. 405.) Die Abhängigkeit der Wirksamkeit der Vitamine A u. E wird experimentell an ihrer Kombinationswrkg. auf das männliche Genitalsystem entkräfteter Kaninchen veranschaulicht. Die Wrkg. des Vitamins A wird verstärkt, wenn man es mit E vereinigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2179—80. 28./6. 1948.)

346.4587

H. Koehler und O. Koenig, *Wasser-Kochsalz-Stoffwechsel und Dermatosen*. (*Beeinflussung durch Lactoflavin*.) Der Zusammenhang zwischen dem W.-NaCl-Stoffwechsel u. Hauterkrankungen wird an Hand der Literatur krit. besprochen. Die Bedeutung des Lactoflavins u. der Nebennierenrinde für n. Ausscheidungsverhältnisse wird eingehend besprochen. Anschließend wird bei einer Reihe von Fällen klin. unter Berücksichtigung des Kreislaufs, des Herzens u. extrarenaler W.- u. NaCl-Verluste durch die erkrankte Haut der W.-NaCl-Stoffwechsel eingehend verfolgt. Bei einer Reihe von Fällen wird die Nützlichkeit einer medikamentösen Regulierung des W.-NaCl-Stoffwechsels durch Lactoflavin auch für den Verlauf der Dermatosen nachgewiesen. Fälle mit Kreislaufschäden bedürfen einer zusätzlichen Behandlung mit Diureticis u. Herzmitteln. (Arch. Dermatologie Syphilis 186. 669—85. 1948. Gießen, Univ., Hautklinik.)

120.4587

Harry A. Kornberg, Ruth S. Langdon und Vernon H. Cheldelin, *Mikrobiologische Bestimmung von Riboflavin*. Noch in 0,0001  $\gamma$  per ml Lsg. läßt sich Riboflavin bestimmen mit *Leuconostoc mesenteroides*, der auf Konz. von  $\frac{1}{6}$  des Vitamins anspricht gegenüber denen, die *Lactobacillus casei* beansprucht. Das Wachstum der Organismen kann nach 14—16 Stdn. bei 37° turbidimetr. bestimmt oder die produzierte Säure nach 72 Stdn. titriert werden. (Analytic. Chem. 20. 81—83. Jan. 1948. Corvallis, Oreg., Oregon State Coll.)

101.4587

Friedrich Branscheid, *Die Bestimmung der Ascorbinsäure neben Ferrocisen in Gemischen*. (Vgl. Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 2. [1947.] 733.) Nach theoret. Betrachtungen zur Frage der Best. von Ascorbinsäure (I) neben Ferrocisen durch Titration mit Dichlorphenolindophenol oder Methylenblau, die nur unter ganz bestimmten Verhältnissen durchführbar ist, — so läßt sich I neben Ferrooxalat nicht bestimmen — gibt Vf. eine potentiometr. Meth. an, die in jedem Falle zu einem Erfolg führt. Mit ihr ist es im Gegensatz zu den Farbstoffmethoden erst möglich, überhaupt zu erkennen, ob sich neben I noch andere reduzierende Stoffe in der Lsg. befinden. Bei den I-Best. mit Redoxfarbstoffen störenden Fe-Komplexen handelt es sich um reversible Redoxsysteme. Auch Vitamin C ist ein derartiges Syst., woraus die Möglichkeit einer potentiometr. Titration folgt. Als ein für die Titration geeignetes Oxydationsmittel hat sich  $\text{KBrO}_3$  bewährt, das in stark saurer Lsg. anzuwenden ist. Zweckmäßig wird der Lsg. schon vor der Titration etwas  $\text{KBr}$  hinzugefügt. Der zu beobachtende 1. Titrationsprung gibt den Wendepunkt der I-Titration, der 2. den der Fe-Komplex-Titration an. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 369—72. Juni 1948. Jena, Univ., Med. Poliklinik.)

146.4587

A. G. Dembo, *Die spiographische Bestimmung des Sauerstoffmangels im Organismus bei Herz- und Kreislaufkranken*. Die Störung der Lungenfunktion ist eines der ersten, manchmal das führende Zeichen des Kreislaufversagens. Vf. untersucht an seinen Kranken den  $\text{O}_2$ -Mangel im Körper, indem er sie ein an  $\text{O}_2$  angereichertes Gemisch einatmen läßt u. das Minutenvol. der Atmung, ihre Tiefe u. ihren Rhythmus feststellt. Bei 10 Gesunden nimmt der  $\text{O}_2$ -Verbrauch in dem  $\text{O}_2$ -angereicherten Gemisch nur wenig zu (etwa 5%) u. die Ventilation der Lungen geht nur unbedeutend zurück. Von 51 Herzkranken dagegen zeigt mehr als die Hälfte erhöhten  $\text{O}_2$ -Verbrauch im angereicherten Gemisch (bis 15% u. mehr), am ausgeprägtesten Kranke des 1. u. 2. Grades der Herzinsuffizienz; bei diesen ist der  $\text{O}_2$ -Mangel im Körper durch ungenügende Atmung infolge Stauung im Lungenkreislauf bedingt. Ein solcher Mangel bestand in 75% der untersuchten Fälle. Bei Kranken 1. Grades vermindern sich Vol. u. Tiefe der Atmung im  $\text{O}_2$ -reichen Gemisch bedeutend, aber auch bei anderen Schweregraden ist die Erleichterung der Atemtätigkeit unter der Einw. des  $\text{O}_2$  merklich. Die Unters. des arteriellen Blutes zeigt, daß der  $\text{O}_2$ -Geh. des Blutes auch bei den Fällen anstieg, bei denen kein erhöhter  $\text{O}_2$ -Verbrauch festgestellt wurde. Eine günstige Wrkg. des an  $\text{O}_2$  angereicherten Gemisches wird bei 50—60% des 2. u. 3. Schweregrades, bei 100% des 1. Schweregrades beobachtet. Die Behandlung von Herzinsuffizienz mit  $\text{O}_2$ -Inhalation



wird empfohlen. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26. (29.) Nr. 5. 13—22. Mai 1948. Leningrad, Med. Inst., Therapeut. Klinik.) 424.4596

Charles Herbert Best and Norman Burke Taylor, *The human body and its functions: an elementary textbook of physiology*. New York: Holt. (511 S. m. Abb.) \$ 3,60.

Kenneth J. Franklin, *Cardiovascular studies*. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. (250 S.) \$ 10,—.

Franz Maximilian Groedel and Paul R. Borchardt, *Direct electrocardiography of the human heart and intrathoracic electrocardiography*. New York: Brooklyn Medical Press. (224 S.) \$ 9,—.

Edward Christian Schneider and Peter V. Karpovitch, *Physiology of muscular activity*. 3rd ed. Philadelphia: W. B. Saunders. 1948. (354-S.) \$ 3,75.

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

Marianne Derix, *Die Schwankungsbreite obligater Hautreaktionen bei Lappchenproben mit Natronlauge an Hautgesunden*. An Männern, Frauen u. Kindern wird mit der Lappchenprobe bei 24 std. Einwirkungszeit die Grenzkonz. ermittelt, die eben Blasenbildg. hervorruft. Sie war  $6,5 \pm 2,9$ , bzw.  $5,3 \pm 2,7$ , bzw.  $4,8 \pm 2,8\%$ . Ermittlung der Zeit, die bei Auflegen von 9%ig. NaOH bis zu deutlicher Schmerzempfindung (stets schon mit beginnender Blasenbildg. verbunden) vergeht, ließ erkennen, daß die Wrkg. von NaOH eher der von reinen Konz.-Giften gleich bzw., daß eine Wrkg. nach Art der sog. c. t.-Gifte auszuschließen ist. Die übliche Lappchenmeth. eignet sich daher nicht zur Best. der Alkaliempfindlichkeit der Haut. Die Best. der individuellen Grenzkonz. oder die Best. der Latenzzeit der Wrkg. wären geeignete Methoden. (Arch. Dermatologie Syphilis 186. 573—79. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., Hautklinik.) 120.4606

Carl C. Pfeiffer, *Natur und räumliche Verwandtschaft der prothetischen chemischen Gruppen, die für maximale Muscarinwirkung benötigt werden*. Als prosthet. Gruppen der parasympathicomimet. Stoffe werden der Carbonyl- u. der „Äther“-O der Esterbindung u. der um die Atomabstände zweier CH<sub>2</sub>-Gruppen von letzterem entfernte methylsubstituierte N aufgefaßt. Es wird gezeigt, daß diese Gruppierungen mit gleichen Abständen der prosthet. Gruppen u. auch die der Estergruppierung äquivalente Acetalgruppierung in allen Parasympathicomimetica [*Acetylcholin* (I), *Muscarin* (II), dem *Acetal* von *Bovet* (III), *Neostigmin* (IV), *Arecolin* (V), *Pilocarpin* (VI), *Physostigmin* (VII), sowie auch in *Dibutolin* (VIII) u. in der *Verb. E-3* (IX)] vorkommen. *Cholin* (X) besitzt nur 2 von diesen Gruppen u. ist demnach gegenüber I nur unbedeutend wirksam. Austausch der Stellung des Carbonyl- u. des Äther-O im IV zeigt, daß die Rezeptorzelle zwischen diesen beiden Gruppen keinen Unterschied macht. In den aliphät. Verb. sind die mit quaternärem N wirksamer, in der aromat. Reihe ist dies nur der Fall, wenn die interprosthet. Distanzen optimal sind. Die vagus-hemmenden Stoffe haben ähnliche prosthet. Gruppen in ähnlichen Abständen, aber ein großes „schirmartiges“ Gesamtmolekül. VIII, IX u. *Atropin* (XI) werden als Beispiele angeführt. Eine initiale Erregungswrkg. von VIII spricht für diese Erklärung. Die Hydroxylgruppe im *Tropasäure*anteil von XI wird als zusätzliche prosthet. Gruppe aufgefaßt. Substanzen mit stärker abweichender Konst. haben wechselnd starke Hemmungswrkg. (*Methylenblau*, *Trasentin*, *Pavatin*). (Science [New York] 107. 94—96. 23./I. 1948. Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Pharmacol.) 120.4608

Roy L. Swank und Joseph M. Foley, *Respiratorische, elektroencephalographische und Blutgasveränderungen bei progressiver Barbituratnarkose bei Hunden*. Unters. an 55 Hunden von 8—20 kg, die nach einer intraperitonealen Initialdosis von 0,05 bis 0,06 g *Na-Amytal* (gelegentlich  $\frac{1}{2}$  dieser Dosis von *Nembutal*) je kg durch successive kleine intravenös verabfolgte weitere Gaben in immer tiefere Narkose versetzt wurden. Es werden mehrere Stadien der Narkostiefe unterschieden: Zu Beginn *leichte Narkose* (I), charakterisiert durch Zunahme der Atmung auf schmerzhaft Reize, erhaltene Corneal- u. Sehnenreflexe, Zunahme der Respiration nach Reizung sensibler zentraler Nervenstümpfe oder nach Atmung von 10%ig. CO<sub>2</sub>, gut ausgebildetes Elektroencephalogramm. *Mäßige Narkose* (II), charakterisiert durch geringeren Erfolg sensibler Reize u. 10%ig. CO<sub>2</sub> auf die Atmung. 100% CO<sub>2</sub> bewirkt leichte Einschränkung der Atmung, Verkleinerung von Amplitude u. Frequenz der Wellen des Encephalogramms. In *tiefer Narkose* (III) erlischt die Rk. der Atmung auf 10%ig. CO<sub>2</sub>, u. nahezu gleichzeitig erscheinen im Encephalogramm wellenlose Pausen, unterbrochen durch Perioden langsamer Wellen. Sensible Reize waren noch schwach auf die Atmung wirksam, 100%ig. CO<sub>2</sub> wirkte stärker atmungsbeschränkend. Durch wenig mehr Narkotikum entstand *tiefste Narkose* (IV), charakterisiert durch Atmungsbeschränkung nach 10%ig. CO<sub>2</sub>, Ausbleiben der Rk. der Atmung auf sensible Reize, zunehmende Cyanose, Druckabfall u. Tod. — Blutdruck bei I 90—130 mm Hg; er fällt langsam während II



u. III u. erreicht bei IV 70—80 mm. Kurz vor dem Tod rapider Abfall. 10%ig. O<sub>2</sub> verursacht Druckanstieg, 10%ig. CO<sub>2</sub> mäßigen Druckabfall. In I verursacht Ischiadicusreizung Druckanstieg, in II u. III nur geringe Druckänderungen, der venöse Druck verhielt sich wechselnd. Der Cornealreflex verschwand in II, die Sehnenreflexe in III. Cyanose im Gehirn begann in II, vertiefte sich wesentlich in III, Neigung des Hirns zur Herniation wurde deutlich, u. Pulsationen des Gehirns verschwanden. *Pikrotoxin* brachte die Gehirncyanose zum Schwinden. O<sub>2</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Geh. des arteriellen Blutes verhielten sich reziprok. In I sank der O<sub>2</sub>-Geh. von 90 auf 70%, u. der CO<sub>2</sub>-Geh. stieg von 35% auf 43%. O<sub>2</sub> sank in II auf 55%, CO<sub>2</sub> stieg auf 45%. Ein weiterer starker Fall von O<sub>2</sub> u. Zunahme von CO<sub>2</sub> traten in III auf. Mit zunehmender Narkosetiefe nahm die Wrkg. von Analeptics ab: 0,25—0,5 g *Coffein* waren nur in I wirksam, 0,6—1,2 g *Aminophyllin* waren in I u. II deutlich wirksam auf die Atmung, nicht jedoch auf das Encephalogramm. 0,1—0,2 g *Metrazol* wirkten stark, aber kurz auf die Atmung in I, II u. im Beginn von III. Die Amplituden des Encephalogramms wurden vergrößert, Krämpfe wurden nicht beobachtet. 3—12 mg *Pikrotoxin* wirkten in den gleichen Stadien brüsk unter Erhöhung der Anspruchsfähigkeit auf 10%ig. O<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> u. Red. der Atmungseinschränkung durch 100%ig. CO<sub>2</sub>. Spät in III war es unwirksam. Frequenz u. Amplitude der Rindenpotentiale wurden vergrößert, die Pausen im Encephalogramm wurden beseitigt, während der Krämpfe traten bes. Spitzen vorwiegend über der motor. Region auf. Die Veränderungen des Encephalogramms gingen der Änderung der Atmung zeitlich voran. Die Narkose ergreift nach diesen Verss. gleichzeitig die verschiedensten Teile des Zentralnervensyst., der Cortex ist jedenfalls nicht bevorzugt. Ebenso wirkt *Pikrotoxin* an allen Stellen, wahrscheinlich an den Synapsen antagonistisch. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 381—96. April 1948. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Neurol., and City Hosp., Neurol. Unit.) 120.4614

J. Reich, *Ein letaler Ausgang der Pyrifiserbehandlung bei Typhus abdominalis*. Kurzer Bericht über den Fall einer 20jährigen Typhuspatientin, die am 12. Krankheits-tag 30 Einheiten *Pyrifiser I* mit 0,26 mg *Strophantkin* langsam intravenös erhielt. Nach 2 Stdn. Fieberanstieg auf 41,6° mit Schüttelfrost, danach bei absinkender Temp. Wohlbefinden. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. nach der Injektion plötzlich Delirien u. Halluzinationen, Bewegungsdrang, Cyanose, Tachycardie u. Tod. Die Autopsie deckte neben den Erscheinungen des Typhus nur kleinste Blutungen verstreut in Pleura u. Hirn auf. Es wird diskutiert, wie dieses Ereignis zu deuten ist. Die *Pyrifiserbehandlung* des Typhus sollte auf das Stadium der Amphibolie beschränkt werden. Während der Continua kommt man mit hydrotherapeut. Maßnahmen zwar langsamer, aber sicherer zum Ziel. (Med. Klin. 43. 487—88. Sept. 1948. Wetzlar, Städt. Krankenhaus.) 120.4616

E. Mamlok, *Chemotherapeutica und Antibiotica in der Seuchenbekämpfung*. Kurze Übersicht. (Therap. Gegenwart 1948. 81—85. Groß-Berlin, Landesgesundheitsamt u. Städt. Auguste-Victoria-Krankenhaus.) 120.4619

Friedrich Bär, *Chemotherapie der Viruskrankheiten*. Kurzer Überblick über die Natur der Viruserkrankungen u. über die bisher bei einigen erzielten therapeut. Erfolge mit *Sulfonamiden* u. *Penicillin*. Ausblick auf die Zukunft der mit großem Nachdruck weitergetriebenen einschlägigen Arbeiten. (Therap. Gegenwart 1948. 73—78. Jena, Univ., Hygien. Inst.) 120.4619

J. Löbe und W. Schade, *Untersuchungen zur „biologischen Pause“ (nach Fuchs)*. Als biolog. Pause wird nach FUCHS die optimale zwischen Reizkörperinjektion u. *Sulfonamidstoß* liegende Zeit bezeichnet. Es werden die während dieser Zeit ablaufenden Rkk. (Fieberbewegung, Veränderungen der Blutkörperchenzahlen u. des Differentialblutbildes) nach intramuskulärer Injektion von verschied. Präpp. (*Pyrifiser*, *Vaccigon mizt.*, *Echinacin*, *Milch* u. *Turpintol 40-* u. *60%ig.*) untersucht. Der Höhepunkt der Abwehrkk. lag bei allen 24 Stdn. nach der Injektion, nur bei *Terpentinölgaben* bei 72 Stunden. Intravenöse Injektionen von *Turpintol 40%ig.* oder *Turpintol B* besitzen keine Vorteile, verbieten sich im Gegenteil durch Nebenwrkgg. (Embolien, geringere Reizkörperwrkg. u. geringere Heilungsquote.) (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 117—19. 15./2. 1948. Leipzig, Thorerstr. 11; Zschoppau, Gabelsberger Str. 5.) 120.4619

G. Koch, *Caudaschädigung nach intralumbaler Eubasinbehandlung*. Klin. Bericht über den Fall eines 26jährigen Patienten, der wegen Meningitis eine intralumbale Injektion von 10 ccm 33%ig. *Eubasin* unverd. erhalten hatte. Im Anschluß an die Injektion auftretende sensible u. motor. Paraplegie mit erheblichen Blasen- u. Mastdarmstörungen bildete sich im Laufe mehrerer Jahre nur unwesentlich zurück. Als weitere Folgen beiderseitige Hodenatrophie u. den Lähmungen entsprechende Muskelatrophien. Die Doppelseitigkeit der Störungen wird auf die Vornahme der lumbalen Injektion im



Sitzen zurückgeführt. Die Lokalisation der Schäden ist bevorzugt in den motor. u. sensiblen Wurzeln (blitzartige Schmerzen in den unteren Extremitäten), wohl auch im Rückenmark selbst. Empfehlung des Verbots intralumbaler Sulfonamid-anwendung. (Med. Rdsch. 2. 20—21. Jan. 1948. Göttingen, Heil- u. Pflgeanstalt.) 120.4619

Rupert Winkler, *Die Anwendung einer neuen Sulfonamidkombination (De-Ma) beim Säugling*. Nach kurzer Schilderung der chem. u. pharmakol. Eigg. von *De-Ma* wird über eigene Erfahrungen mit diesem Präp. in der Kinderheilkunde berichtet. Das Mittel erwies sich als sehr gut verträglich, u. es wurde daher nach Erprobung der Verträglichkeit eine Tagesdosis von 0,3—0,4 g je kg gewählt. 2 Fälle (sept. Pyodermie, Rückenphlegmone) werden als Beispiele mitgeteilt. Der eine heilte nach mißglückten anfänglich unterdosierten Behandlungsvors. mit *De-Ma* u. nach erfolgreicher *Eleudron*-anwendung nach ausreichend dosiertem Stoß, die Phlegmone heilte nach 6tägiger Behandlung mit täglich 1,5 g bei einem 7,7 kg schweren Kind nicht, reagierte jedoch prompt auf Erhöhung der Dosis auf 2 g. 5 Nabelinfektionen heilten ebenfalls glatt. Im ganzen wurden 100 Fälle behandelt, wobei nur gelegentlich leichte Cyanosen als Nebenwrkgg. gesehen wurden. (Arch. Kinderheilkunde 134. 206—11. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Kinderklinik.) 120.4619

H. J. Mehls, *Beitrag zur Therapie der Hundestaupe unter besonderer Berücksichtigung der Penicillinpräparate „Vivicillin“ und „Pennotin“*. Die früher bewährte Sulfonamidbehandlung im Frühstadium der Staupe (*Tibatol* oder *Eleudron* 0,5 g 3—5mal täglich durch 3—4 Tage kombiniert mit *Staupeserum*, *Omnadin*, *Yatren-Casein* u. Fortsetzung der Behandlung mit red. Sulfonamidgaben) ließ in letzter Zeit hinsichtlich ihrer Wrkg. in Richtung der Verhütung von sek. Infektionen nach. Es wird nun über eine Reihe von Fällen berichtet, bei denen tägliche Injektionen von 3—5 cem *Vivicillin*, HAMBURGER SERUMWERK, im Initialstadium der Staupe rasche Entfieberung u. in der Mehrzahl der Fälle Schutz vor Rezidiven bewirkten. Im Sekundärstadium hatte das Mittel keine oder höchstens geringfügige Wirkung. *Pennotin* der gleichen Herstellerfirma bewährte sich bei lokaler Anwendung bei Konjunktivitiden, nicht aber bei Durchfallkrankungen. Ein Fall von *Leptospira-canicola*-Infektion beim Hund heilte ebenfalls unter *Vivicillin*-behandlung. (Berliner u. Münchener tierärztl. Wschr. 1948. 101—103. Sept. München, Univ., Med. Tierklinik.) 120.4619

Erich Langer, *Ergebnisse der Penicillinbehandlung der Gonorrhöe*. In Berlin wurden vom 1. 11. 1945 bis zum 31. 12. 1947 38 842 Gonorrhöefälle mit *Penicillin* behandelt. Die Ergebnisse waren nach einer Behandlung 82,32%, nach 2 Behandlungen weitere 16,47% u. nach einem 3. Behandlungsstoß mit 400 000 Einheiten noch weitere 0,73% Heilungen. 0,47% ungeheilte Fälle worden vorwiegend auf Fehler in Behandlungstechnik u. Behandlung des Medikaments u. weniger auf eine echte Resistenz gegen *Penicillin* zurückgeführt. Als Folge wird ein Rückgang der Neuzugänge von einem Höhepunkt im August 1946 mit 3100 Fällen auf 1265 Fälle im Februar 1947 registriert. Mit etwas abweichender Behandlungstechnik (1. Stoß 200 000 Einheiten, beginnend mit 20 000 u. dann stündlich 10 000 Einheiten, 2. Stoß doppelte Dosierung nach gleichem Schema) hat Vf. 3275 Männer u. 3888 Frauen behandelt. Die Mehrzahl war nach dem ersten Stoß geheilt. Nach dem 2. blieben nur 0,5% unbeeinflusst. Ambulante Behandlung hatte gleich gute Resultate wie stationäre. Die erste Kur war bei den Männern etwas weniger erfolgreich als bei den Frauen. Flüssigkeitsbeschränkung während der Kur, Wechsel der Wäsche zur Verhütung von Reinfektion u. A.-Verbot sind wesentlich für den Erfolg, ebenso Enthaltung vom Geschlechtsverkehr. Die Frage Rezidiv oder Neuerkrankung wird besprochen, die Nachbeobachtungszeit sollte für Männer 2—4, für Frauen 6—8 Wochen sein. Bei kindlicher Gonorrhöe bewährte sich nur die Kombinationsbehandlung mit *Progynon* (3 Injektionen von je 10 000 Einheiten in einer Woche u. täglich 3 Dragees u. anschließend *Penicillin*kur). (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 256—63. 15/9. 1948. Berlin-Britz, Städt. Krankenhaus.) 120.4619

W. Schönfeld, *Die Entwicklung der Penicillinbehandlung des Trippers und die Penicillinbehandlung des Trippers der kleinen Mädchen*. Vf. gibt einen gedrängten Überblick über die Entw. der *Penicillin*-behandlung im allgemeinen, über ihre Technik u. die bisher in Deutschland bei der Gonorrhöe erzielten Erfolge. In einem eigenen Vers. war keine besondere Überlegenheit der Injektion von 200 000 Einheiten in Öl-Wachs gegenüber der Injektion in wss. Lsg. hinsichtlich des Verh. des Blutspiegels zu beobachten. Selbst hat Vf. 68 Fälle von Vulvovaginitis infantum im Alter von 1½—12 Jahren behandelt, Erfolg: nach einem Behandlungsstoß von 100 000, 150 000 oder 200 000 Einheiten in 4 oder 5 Teilinjektionen, einmal nach nur einmaliger Injektion von 200 000 Einheiten 78% Heilungen, ein zweiter ähnlich dosierter Stoß erhöhte die Heilungsquote auf 98%. Ein Versager war auch gegenüber einem dritten Stoß mit 400 000 Einheiten refraktär u. wurde durch Wiederholung dieses Stoßes in Kombination mit *Globucid* ge-



heilt. 2 Fälle von Augenblennorrhöe heilten auf kombinierte Allgemein- u. Lokalbehandlung. (Arch. Kinderheilkunde 134. 193—206. 1948. Heidelberg, Univ., Klinik u. Poliklinik für Hautkrankheiten.) 120.4619

Erich Langer, G. Daeschlein und W. Waterstraat, *Penicillin-Luesbehandlung und Penicillin-Blutspiegel*. Bei der Luesbehandlung mit *Penicillin* (I) gingen die Krankheitserscheinungen trotz gleichartiger Behandlung (alle 3 Stdn. 50 000 Einheiten bis zu einer Gesamtdosis von 3,5—5,0 Millionen Einheiten) sehr unterschiedlich rasch zurück, was auf konstitutionelle Einfl. des jeweiligen Falles zurückgeführt wird. Der I-Blutspiegel nach einer Einzelinjektion im Verlauf des Behandlungsturnus war, unabhängig von der Anzahl der vorangegangenen Injektionen, relativ gleichförmig. Im Durchschnitt wurden gefunden nach 10 Min. 2,16, nach 30 Min. 1,00, nach 60 Min. 0,45, nach 90 Min. 0,20, nach 120 Min. 0,045 u. nach 150 Min. 0,00 Einheiten je cem Blut (slide cell-Test). Beschränkung der Fl.-Aufnahme, selbst längeres Dursten beeinflusst das Verh. des I-Spiegels nicht. Auch körperliche Anstrengung war ohne Einfluß. Im Harn fanden sich 30 Min. nach der Injektion 6000, nach 60 Min. 14500, nach 90 Min. 7000, nach 120 Min. 3800, nach 150 Min. 1000 u. nach 180 Min. 500 Einheiten. Es wurden also in 3 Stdn. von 50 000 verabreichten Einheiten 32 000 ausgeschieden. Schlechte Ausscheidung bedingt hohen Blutspiegel u. umgekehrt. Eine gegen Spirochäten wirksame Konz. ist nur während 2 Stdn. nach der Injektion im Blut (0,1—0,25 Einheiten je cem) vorhanden. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 469—76. 1/12. 1948. Berlin-Britz, Städt. Krankenhaus; Neukölln, Medizinaluntersuchungsamt.) 120.4619

Friedrich Fölsch, *Penicillin-Salvarsan-Wismut-Behandlung der Frühsyphilis*. Nach kurzer Besprechung der einschlägigen Literatur berichtet Vf. über 52 eigene Fälle prim. Lues, von denen 38 mit gleichzeitiger Anwendung von *Penicillin* (I), *Salvarsan* (II) u. *Wismut* (III) behandelt wurden, während 14 zuerst mit I u. daran anschließend mit II u. III behandelt wurden. Die Abheilungsdauer des Schankers war im ersten Fall 10, im zweiten 14 Tage, woraus geschlossen wird, daß die Gleichzeitigkeit der Behandlung nicht wie in vitro zu einer Inaktivierung von I durch II oder III führt. Die I-Behandlung bestand in 60 Injektionen zu je 40 000 Einheiten alle 2 Stunden. Nach 6—8 Stdn. verschwanden die Spirochäten. Sek.-Erscheinungen, papulöse Exantheme gingen in 14 Tagen, spezif. Anginen in 6 Tagen zurück. 35,2% der Fälle reagierten am 1. Tag der I-Behandlung mit Fieber, 6% zeigten HERXHEIMERSche Reaktion. Die mit I kombinierte II-III-Behandlung hatte keine Verminderung der I-Nebenwrkkg. (Dermatitis 7,5%, Hepatitis 0,5%, Encephalitis 1,0%, 9-Tageexanthem 1,0% u. angioneurot. Symptomenkomplex 0,5%) zur Folge. Über das Verh. der Serork. unter der kombinierten Behandlung ist abschließendes Urteil noch nicht möglich. Seronegative Lues I blieb 7mal negativ, 9mal wurde sie nach positiver Schwankung negativ, positive Serork. bei Lues I wurde 9mal negativ, 10mal wurde eine negative Rk. positiv. Seropositive Lues II blieb positiv. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 518—21. 15/12. 1948. Bremen, Städt. Krankenanstalten, Hautklinik.) 120.4619

Gustav Stümpke, *Penicillinbehandlung von Hautkrankheiten*. Kurzer Bericht über eine Reihe von Fällen, die mit *Penicillin* teils mit gutem (*Sarvandermatitis*, impetiginöses Ekzem, Furunkulose mit Kopfschwartenphlegmone, generalisiertes Ekzem mit Staphylodermic), teils mit gewissem (generalisiertes allerg. Ekzem, parasitäres Ekzematoid mit sek. Erythrodermie, Neurodermitis), teils ohne Erfolg (schwere Acne conglobata) behandelt wurden. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 479—81. 1/12. 1948. Hannover-Linden, Städt. Krankenhaus.) 120.4619

Justus Schneider, *Kritischer Beitrag zur Behandlung der Oxyuriasis*. Unter Bezugnahme auf die Veröffentlichung von ERHARDT (vgl. C. 1947. 1596; 1948. II. 1210), berichtet Vf. darüber, daß nach *Lubisan* die Beschwerden nur während der Behandlung ausbleiben u. 8 Tage nach ihrer Beendigung wiederkehren. Im Selbstvers. mit dem 1½—2fachen der im Prospekt angegebenen Dosierung erlebte Vf. sehr unangenehme Zwischenfälle: Drucksenkung bis 75 mg Hg, sehr starkes Übelkeitsgefühl, Verlust des Farbensehens, Sprachstörungen. Die Beschwerden dauerten 3—5 Stdn. u. waren durch *Cardiazol* zu beeinflussen. Weiter wird berichtet, daß statt *Gentianviolett Methylviolett* zur Oxyurenbehandlung geeignet sei. Es wird in Pillen besser als in Kapseln vertragen. Die abgehenden Würmer sind violett gefärbt. Dosierungsvorschläge für Kinder verschiedener Altersstufen (0,01—0,04 g pro dosi 3mal täglich durch 3 Tage, dann 3 Tage Pause u. Wiederholung dieses Turnus 4mal, dann 14 Tage Pause u. neuerliche 3wöchige Kur). — In einem Schlußwort kritisiert A. Erhardt die lange Dauer der vom Vf. durchgeführten *Methylviolett*behandlung. Seine eigenen Erfahrungen damit sind nicht so günstig wie die amerikanischer Autoren. (Med. Klin. 43. 493—94. Sept. 1948.) 120.4620



Calvin A. Richins, *Anwendung der Gefriertrocknungstechnik zum Studium der Vasomotorenaktivität*. Darmschlingen von Ratten werden nach Anwendung von Vasomotorenmitteln noch im Tier in Aceton-CO<sub>2</sub> tief gefroren, dann entnommen u. im gefrorenen Zustand getrocknet. Histolog. Präpp. nach Einbettung des so fixierten Materials ergeben brauchbare Bilder des Zustandes der Gefäße. Nach intravenöser Injektion von 1 mg *Atropinsulfat* waren die Arterien in der Subserosa u. die Arteriolen in der Submucosa kontrahiert; die Capillaren der Zotten enthielten eine geringe Menge Blut. Nach 0,5 mg *Ergotoxinphosphat* waren Arterien u. Arteriolen erweitert u. die Capillaren prall mit Blut gefüllt. Die Meth. wird allg. zum Studium der Vasomotorenaktivität empfohlen. (Science [New York] 107. 25. 2/1. 1948. St. Louis, Univ., School of Med., Dep. of Anatomy.) 120.4623

A. M. Lands, V. L. Nash, B. L. Dertinger, H. R. Granger und H. M. McCarthy, *Die Pharmakologie von dem Oxytyramin strukturell verwandten Verbindungen*. Vergleichende pharmakol. Unters. von *Oxytyramin* (I)-derivv., wobei sich das N-tert.-Butylhomologes als vasodepressor. Wirkstoff etwa gleich oder ca. 20% wirksamer erwies als das N-Isopropylderivat. Die Einführung der N-Methylgruppe setzt die Blutdruckwrkg. des *Norepinephrins* (II) herab u. kann unter bestimmten Bedingungen zu einem im wesentlichen vasodilatator. Effekt führen. Weder I noch sein N-Methylhomologes verursachen eine Blutdrucksenkung. Rac. II hat eine erheblich stärkere Blutdruckwrkg. als rac. *Epinephrin*. Der inhibitor. Effekt von II wird durch N-Alkylsubstitution verstärkt. Die Struktur der N-Alkylgruppe ist eine wesentlicher Faktor in der Erzielung des inhibitor. Effektes, u. zwar scheint es so zu sein, daß das Vorhandensein einer alkohol. Hydroxylgruppe in der Seitenkette u. einer verzweigten N-Alkylgruppe die wesentlichen Faktoren des inhibitor. Effektes der untersuchten I-Derivv. sind. — Die Toxizität der besprochenen Verbb. wird beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 369—380. April 1948. New York, Pharmacol. Res. Labor., Frederic Stearn and Co., Div. Sterling Drug Inc.) 401.4623

M. L. Tainter, B. F. Tullar und F. P. Luduena, *Links-Arterenol*. Dem einen der Vff. (TULLAR) gelang die Aufspaltung von *dl-Arterenol* (*dl-Noradrenalin*). Mit d-Weinsäure bildet nur *l-Arterenol* (I) ein kryst. Bitartratmonohydrat, während aus der Mutterlauge *d-Arterenol* (II)-*d-bitartrat* durch Krystallisation aus 90%ig. Methanol erhalten wird. I: F. 216,5—218,0°, korr.,  $[\alpha]_D = -37,3^\circ$ ; II: F. 215,0—217,0°, korr.,  $[\alpha]_D = +37,4^\circ$ ; I-HCl: F. 146,0—147,0°, korr.,  $[\alpha]_D = -39^\circ$ ; II-HCl: F. 146,8—147,4°, korr.,  $[\alpha]_D = -39^\circ$ . II-HCl bildet Krystalle, leicht lösl. in W., die Lsg. an Luft ähnlich wie *Adrenalin*lsg. sich verfärbend. Die Blutdruckwrkg. von I an Hunden in Phenobarbitalnarkose ist  $164 \pm 10\%$  von der des *l-Adrenalins* (III). Sie ist rein pressor., eine Wirkungsumkehr durch *Substanz 933 F* (*Piperidinomethylbenzodioxan*) findet nicht wie bei III statt. Dasselbe gilt für II, das jedoch schwächer wirksam ist. *Cocain* sensibilisiert die Wrkg. von I u. II ebenso wie die von III. Am isolierten Kaninchendarm wirkt I ebenso stark erschlaffend wie III, der nichtgravide Rattenuterus wird durch I nur schwach gehemmt. Die akut tödliche Dosis für Mäuse intravenös innerhalb 24 Stdn. war bei I  $6,1 \pm 2,0$ , für II  $70,7 \pm 42,8$  u. für III  $2,4 \pm 0,2$  mg je kg. Bei Halten der Tiere in Einzelkäfigen waren die tödlichen Gaben von I u. II größer. Die therap. Breite von I ist 4mal so groß wie die von III hinsichtlich der pressor. Wirkung. (Science [New York] 107. 39—40. 9/1. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterlin-Winthrop Res. Inst.) 120.4623

Louis J. Sciarini, Elizabeth M. Ackerman und William T. Salter, *Die Reaktion des isolierten hypodynamen Myocards auf inotrope Mittel*. Mit der in einer früheren Mitt. (vgl. WHITE u. SALTER, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88 [1946.] 1) beschriebenen Meth. am überlebenden Papillarmuskel des rechten Katzenventrikels wird eine quantitative Auswertungstechnik für Herzglykoside unter Benutzung des *U.S.P. Standard-Ouabains* mit 11% H<sub>2</sub>O als Vergleichspräp. entwickelt. Die Nährlsg. mit 0,1% Glucose wurde durch 0,154 mol. Phosphatpuffer auf p<sub>H</sub> 7,2 gehalten. Carbonat u. CO<sub>2</sub> erwiesen sich als ungeeignet, den erforderlichen hypodynamen Zustand entstehen zu lassen. Der Vgl. kann durch abwechselnde Applikation von Standard- u. Versuchspräp. in der klass. Weise durchgeführt werden. Dabei ist die allg. Tendenz der Kontraktilität des jeweiligen Muskelpräp. zu berücksichtigen. Das Wirkungsmaximum einer Konz. ist nach 60—90 Min. erreicht. Durch Auswaschen sind die Wrkgg. nur teilweise reversibel. Es können jedoch auch Vers. an verschied. Muskelpräp. reiner. zur Deckung gebracht u. zum Vgl. herangezogen werden, wenn die inotrope Wrkg. in % der Maximalwrkg. ausgedrückt u. der Logarithmus der maximal wirksamen Dosis gleich  $1,0$  gesetzt wird. Durch Eichung mit *Ouabain* kann für jeden Muskel eine individuelle Konstante ermittelt werden. Es gilt dann die Gleichung  $\log G + \log M + \log a = 0,5 \cdot R / (1 - R)$ , worin M der negative Logarithmus der Wirksamkeit, a die Muskelkonstante u. R die Rk. der Kon-



traktilität in % der Maximalwrkg. ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 432—42. April 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Labor. of Pharmacol. and Toxicol.) 120.4623

Wallace F. White, Jullus Belford und William T. Salter, *Isodyname Äquivalente von Digitoxinhomologen bei Testung am hypodynamen Myocard*. Mit der in einer vorangehenden Mitt. (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Technik werden 12 Herzglykoside am Papillarmuskel der Katze ausgewertet u. die Auswertungsergebnisse den nach der Literatur bekanntesten relativen Wirkungswerten bei Auswertung an der lebenden Katze ( ) gegenübergestellt, wobei *Ouabain U.S.P. XII* = 1,0 gesetzt wird. Es wurde gefunden für *Convallatoxin* 0,60 ± 0,04 (0,68), *Cymarlin* 0,90 ± 0,06 (0,95), *Calotropin* 0,91 ± 0,11 (0,96), *Scillaren A* 0,79 ± 0,11 (1,26), *Cerberin* 0,61 ± 0,09 (1,27), *Oleandrin* 1,29 ± 0,14 (1,70 bzw. 1,30), *Digoxin* 2,24 ± 0,12 (1,99 bzw. 2,17), *Digitoxin* 2,44 ± 0,14 (2,80 bzw. 2,70), *Cerebrosid* 3,74 ± 0,34 (7,01), *Thevetin* 6,01 ± 0,80 (7,67) u. *Uzarin* 37,1 ± 5,8 (39,5). Mit 2 Ausnahmen ist demnach die Übereinstimmung der beiden Methoden überraschend gut. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 443—46. April 1948.) 120.4623

V. Friedberg, *Die Spasmolytica in der Geburtshilfe*. In der Hauspraxis ist man zur Schmerzlinderung während der Geburt auf nur wenige Medikamente angewiesen. Eine Geburtsbeschleunigung ist in der Eröffnungsperiode durch schnellere u. schmerzlose Entfaltung des Muttermundes möglich. Im doppelt innervierten Geburtskanal werden die Wehen des corpus uteri sympath. ausgelöst, während der Parasympathicus eine kontrahierende Wrkg. auf die cervix hat. — *Belladonnapräpp.* wirken in der Eröffnungsperiode lösend auf Cervicalspasmen u. führen ohne Beeinflussung der Wehen zur Herabsetzung der Spannung des Muttermundes. Ähnlich wirkt *Syntropan*. Sehr zu empfehlen ist *Dolantin* (50—100 mg) bei schmerzhafter Eröffnung des 2—3-Markstück großen, scharfrandigen u. straffen Muttermundes. Bei bestehenden großen Wehenpausen ist Kombination mit Hypophysenhinterlappenextrakten zweckmäßig. In dem angegebenen Dosenbereich ist die Asphyxiegefahr für das Kind nicht erhöht. (Med. Rdsch. 2. 128—30. April 1948. Mainz, Univ., Frauenklinik.) 130.4628

H. Möller, *Über die Wirkung der Ferrokompressen*. *Ferrokompressen MERCK* (= 0,2 g *Ferrum gluconicum*) erwiesen sich in einer Dosierung von 3mal 1 bis 3mal 3 Kompressen je Tag an 30 Patienten ausnahmslos u. ohne Rücksicht auf Vorhandensein oder Fehlen von Magensalzsäure gut verträglich. Die Wrkg. war bei den verschiedensten sek. Anämien sehr gut. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 156—57. 1/3. 1948. Berlin-Wilmersdorf, Städt. Krankenhaus.) 120.4628

Albert Alder, *Erfahrungen bei der Behandlung von Lymphogranulom und Leukämie mit Senggasverbindungen*. Bericht über Behandlungsverss. mit einem Versuchspräp. der CIBA von *Stickstofflost* (*Methyl-bis-β-chloräthyl-amin*), das trocken in Ampullen zu 10 mg zur Verfügung stand u. erst kurz vor der Injektion gelöst wurde. Nach kurzer Schilderung der Toxikologie u. der bisherigen therapeut. Verwendung von *Lost* u. *Stickstofflost* wird mitgeteilt, daß 3—5 Stdn. nach intravenöser Injektion von letzterem (2—5 mg) Nebenwrkkg. in Form von Übelkeit, Brechreiz u. Erbrechen auftraten. Injektionen von anfänglich 2—3 mg, im weiteren Verlauf bis zu 5 mg, wurden in Abständen von 2 Tagen bis zu Gesamtgaben von 50—60 mg verabfolgt. 8 Fälle von Lymphogranulom u. 2 Fälle von chron. myeloischer Leukämie wurden bisher behandelt. Rückgang der Drüsen setzte nach einwöchiger Behandlung ein. Die Temp. fiel in 8—10 Tagen zur Norm, die Gesamtleukozyten im Blut nahmen ab, ohne daß einzelne Formen bevorzugt wurden. Bedrohliche Leukopenien oder Agranulozytosen wurden nicht beobachtet. Subjektiv wird der Behandlungserfolg von den Patienten dankbar begrüßt. Die Wrkg. wird für nachhaltiger als die einer Röntgenbehandlung gehalten. (Schweiz. med. Wschr. 78. 729—32. 31/7. 1948. Aarau, Kantonspital, Med. Abtlg.) 120.4628

H. Holz und H. Lohel, *Die Acetylcholin-Infiltrationstherapie unter besonderer Berücksichtigung der Akrodermatitis atrophicans*. Es wurden bei einer Reihe von Erkrankungen subcutane Infiltrationen mit folgender Lsg. vorgenommen: 0,1—0,3 g *Acetylcholin* in 2 ccm W. + 25 mg *Vitamin B<sub>1</sub>* + 0,5 mg *Prostigmin* + 5 ccm 2%ig. *Novocain*, mit W. auf 10 ccm aufgefüllt. *Vitamin B<sub>1</sub>* soll die *Acetylcholin*wrkg. verstärken, ebenso sollen *Prostigmin* u. *Novocain* den lokalen Sympathicustonus herabsetzen. Mit dieser Behandlung wurden gute Erfolge erzielt, bes. bei nicht zu alten Fällen von *Akrodermatitis atrophicans*, bei Erfrierungen u. bei einem Teil der Fälle von *Ulcus cruris*, bes. auf der Basis von *Pyodermien*. Hier bewährte sich auch zusätzliche Anwendung von *Cyren*. Bei *Sklerodermie* kein eindeutiger Erfolg. Nebenwrkkg.: Schweißausbrüche, Herzklopfen, Schwindel waren unbedeutend u. rasch vorübergehend. (Z. Haut- u. Ge-



schlechtskrankh. Grenzgebiete 4. 205—10. 15/3. 1948. Halle a. d. S., Univ., Hautklinik.) 120.4628

Reginald T. Brain, Kenneth Crow, H. Haber, C. Mc Kenny und J. W. Hadgraft, *Behandlung von Mikrosporie der Kopfhaut*. In vorläufigen Unterss. der lokalen Behandlung von Mikrosporie der Kopfhaut (22 Fälle, wovon 8 verursacht durch Infektion mit *Microsporon audouini*) wurde *Phenylmercurinitrat* (I) in Mitteln untersucht, die das Durchdringen der infizierten Follikel mit I fördern. Hierzu wurde eine Salbe aus 5 g I, 100 ml Crill Nr. 6 (ein Äthylendioxydderiv. von Sorbitanmonolaurat), 20 ml einer Lsg. von Citronensäure u. Na-Propionat u. Carbowax „1500“ (ein Polyäthylenglykol) zu 1000 g verwandt, mit der 17 Fälle (bes. die auf M. audouini beruhenden) in durchschnittlich 2½ Monaten ohne vorherige Epilierung geheilt wurden. (Brit. med. J. 1948. I. 723—26. 17/4. Royal Free Hosp.) 101.4628

K. H. Vohwinkel, *Phenol als Antipruriginosum (besonders bei Pruritus ani, Lichen ruber und Lichen Vidal)*. *Phenol* in Form von 5—10%ig. *Carbolglycerin* eignet sich ausgezeichnet zur Bekämpfung verschiedenster Formen des Juckreizes bes. auf unbeschränkten Hautgebieten: *Pruritus ani* (hier nach anfänglicher kurzer Ätzung mit 50%ig. *Carbolglycerin*), *Pruritus genitalis*, *Lichen ruber planus*, bei manchen Ekzemen, *Erythrasma* u. *Ekzema marginatum* (hier werden auch die erregenden Pilze beseitigt). Bei auf inneren Ursachen beruhendem *Pruritus* Schüttelmixturen mit 1% *Phenol*. Auch als Zusatz zu juckstillenden Salben ist *Phenol* zu empfehlen. Die Gefahren der *Phenolanwendung* (Hautnekrosen, resorptive Vergiftung mit Nierenschädigung) werden besprochen, in der skizzierten Verwendungsweise jedoch als geringfügig angesehen. (Med. Klin. 43. 488—90. Sept. 1948. Würzburg.) 120.4628

Richard Richter, *Über neuartige Puder*. 2 neuartige Puder, *Adsulfan* (I) u. *Bellamon* (II), enthalten als Grundlage Mg-Silicate, außerdem enthält I 0,6—0,8% S u. II 5% Harnstoff. Die Teilchengröße von 1—4  $\mu$  ergibt gegenüber pflanzlichen Pudern einen hohen Dispersitätsgrad. Im Röntgendiagramm konnten keine Interferenzlinien nachgewiesen werden, so daß die Größenordnung der Puderbestandteile koll. Systemen zugeordnet werden muß. Die Pudergrundlage erreicht die Adsorptionsfähigkeit der besten Aktivkohlen u. ist auf  $pH$  5—6 eingestellt. Indicationen für I sind seborrhische Erkrankungen unter Vermeidung nässender Stadien, für II putride jauchende Prozesse. (Med. Mschr. 2. 78—80. März 1948. Erlangen, Univ., Hautklinik.) 130.4628

Guðrun Loofs, *Vergiftungserscheinungen nach Movellanmißbrauch durch Kinder*. Kurzer Bericht über 2 Vergiftungsfälle durch *Movellan* (ASTA WERKE) infolge mißbräuchlicher Einnahme bei Kindern. Bei 7½jährigem Mädchen nach 6 Dragees in 24 Stdn. (= 0,06 g *N-Oxystrychninsäure*) Bewußtlosigkeit, Cyanose, Schweißausbruch, Hypersensibilität u. ton.-klon. Krämpfe. Bei 9½jährigem Kind schon nach 2 Dragees Übererregbarkeit u. ton. Krämpfe. Das Präp. ist sonst sehr gut verträglich. Bes. hervorgehoben wird seine langanhaltende blutdrucksteigernde Wrkg., die bei 2 weiteren Fällen ebenfalls mißbräuchlicher Einnahme gut beobachtet werden konnte. Hier kam es infolge rechtzeitiger Behandlung (Magenspülung, *Luminal*) zu keinen Vergiftungserscheinungen. Die Krämpfe des einen Vergiftungsfalles wurden durch *Evipan* behoben. (Arch. Kinderheilkunde 134. 215—18. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Kinderklinik.) 120.4650

Thomas S. Work and Elizabeth Work, *The Basis of Chemotherapy*. London: Oliver & Boyd. 1948. (435 S.) 26 s.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Harold Deane und William Mitchell, *Herstellung von Trockenextrakten von Cascara und Krameria*. Vortrag. Bericht über die prakt. Ausführung des Einengens u. Trocknens. Die Entstehung unlös. Anteile muß möglichst vermieden werden. Zerstäubungstrocknung liefert hygroskop. Prodd., am besten eignet sich Vakuumtrocknung. (Pharmac. J. 161. ([4] 107.) 159—60. 4/9. 1948. London, Stafford Allen and Sons.) 306.4790

Eugen Clever, *Wasserfreies Wolf fett in der Pillenmasse*. Polemik zu der Arbeit von MUSZGUNG. (Vgl. C. 1947. 1598.) (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 267. 15/9. 1948.) 306.4796

H. Leonhardt und W. Finger, *Über ein vermeintlich arsenhaltiges Natriumbromid*. 2 Proben, bei welchen zwar die DAB. 6-Prüfung auf As positiv, die GUTZERSCHESCHE Probe aber negativ ausfiel, waren tatsächlich As-frei, enthielten aber organ. Verunreinigungen u. Rostteilchen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 240. 31/8. 1948. Darmstadt-Arheilgen, Apotheke.) 306.4804



D. Stephenson und G. E. Foster, *Haltbarkeit von Penicillintabletten*. Die Haltbarkeit kann beträchtlich erhöht werden, wenn man die Tabletten mit Silicagel verpackt. (Pharmac. J. 161. ([4] 107.) 230. 2/10. 1948. Dartford, Wellcome Chemical Works.) 306.4806

Norman Henry Barnard und Frank Hartley, *Bemerkung über die Haltbarkeit von Penicillin in Zuckerpastillen*. Nach einem Jahr zeigten sich keine nennenswerten Verluste. (Pharmac. J. 161. ([4] 107.) 160. 4/9. 1948. British Drug Houses Ltd.) 306.4806

Joachim Achilles, *Zeitgemäße Betrachtungen zur Zahn- und Mundpflege*. Prakt. Anweisungen u. Rezepte. (Med. Mschr. 2. 82—87. März 1948. Göttingen.) 306.4822

—, *Die britische Pharmakopöe 1948*. 9. Öle, Fette, Wachse und Seifen. Übersicht. (Pharmac. J. 161. ([4] 107.) 110—11. 14/8. 1948.) 306.4880

Hans Wojahn, *Zur Kenntnis von Schwermetallverbindungen in der Sulfonamidreihe*. Mit alkal.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. geben die Sulfonamide schwerlös. Verb., die, bei Verwendung sodaalkal. Lsgg., als Komplexe anzusprechen sind. Bei Ggw. von Natriumacetat bilden sich Hg-Salze. Mit ammoniakal. Silbernitrat geben nur die Sulfathiazole Fällungen. (Pharmazie 3. 254—55. Juni 1948. Eutin.) 306.4880

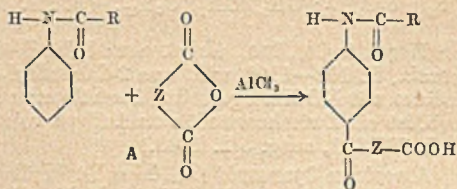
National Drug Co., übert. von: Gustav J. Martin, Philadelphia, und Souren Avakian, Oreland, Pa., V. St. A., *Herstellung von disubstituierten Barbitursäuren*, welche in der 5-Stellung eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1—5 C-Atomen u. in der 2-Stellung eine Benzimidazol-, 2-Alkylbenzimidazol- oder 2-Alkenylbenzimidazolgruppe enthalten, deren Alkyl- oder Alkenylgruppe 1—3 C-Atome besitzt. Die erhaltenen Barbitursäureverb. finden als pharmazeut. Prodd. Verwendung. — 80 (Teile) *Malonsäurediäthylester* u. 68,5 *Isobutylbromid* werden in eine Lsg. von 11,5 Na in 400 absol. A. gelöst. Man kocht 12 Stdn. unter Rückfluß. Danach wird der A. abdest. u. der Rückstand mit W. gewaschen. Man erhält den *Isobutylmalonsäurediäthylester*. Davon werden 60 (Teile) mit 30 Harnstoff unter Rückfluß verrührt u. 12 Stdn. mit einer Lsg. von 12 Mg in 300 Methylalkohol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand mit der gleichen Vol.-Menge HCl versetzt, das ausgeschiedene Prod. abfiltriert u. aus Isopropylalkohol umkrystallisiert. Man erhält 5-*Isobutylbarbitursäure*, F. 233—234°. Hiervon werden 18 (Teile) in 100 nNaOH gelöst, u. dazu werden 16,6 2-*Chlormethylbenzimidazol*, in 200 heißem Methylalkohol gelöst, gegeben. Man rührt 1 Stde. bei 50° u. filtriert die heiße Lösung. Beim Abkühlen kryst. die 5-*Isobutyl-5-(2-methylbenzimidazolyl)-barbitursäure*, F. 314°. — 17 (Teile) *Isopropylbarbitursäure* werden in 100 nNaOH-Lsg. gelöst, mit einer Lsg. von 16,6 2-*Chlormethylbenzimidazol* in 200 heißem Methylalkohol versetzt u. 1 Stde. bei 50—55° verrührt. Dabei entsteht die 5-*Isopropyl-5-(2-methylbenzimidazolyl)-barbitursäure*, F. 327—330°. — 15,6 (Teile) 5-*Äthylbarbitursäure* werden in 100 nNaOH-Lsg. gelöst, u. bei 40—50° wird eine Lsg. von 17 2-*Chlormethylbenzimidazol* in 200 Methylalkohol zugegeben. Man rührt noch 30 Min. nach, kühlt dann ab u. filtriert. Der Nd. wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält die 5-*Äthyl-5-(2-methylbenzimidazolyl)-barbitursäure*, F. 323—324°. — Ebenso wird die 5-*Allyl-5-(2-methylbenzimidazolyl)-barbitursäure* hergestellt. (A. P. 2 448 722 vom 4/4. 1946, ausg. 7/9. 1948.) 808.4806

\* Eli Lilly & Co., *Aldehydkondensationsprodukte von 2-Aminoalkanen*. Verb. der allg. Zus.  $\text{R}'\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}:\text{CHR}'$ , worin R' einen 4—7 C-Atome enthaltenden Alkylrest u. R'' eine KW-stoff-Gruppe bedeutet, erhält man durch Umsetzen von  $\text{R}'\text{CHO}$  u.  $\text{R}''\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ , Entfernen des entstehenden W. u. Destillation. Die erhaltenen Prodd. besitzen gefäßverengernde Eigg., die denen der entsprechenden 2-Aminoalkane gleich oder überlegen sind. — 21 (g)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  u. 20  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$  mischt man bei 0°, trennt das entstandene W. nach 5—6 Stdn. bei Raumtemp. ab, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  u. destilliert. Man erhält *N-Benzyliden-1-methylamylamin*, Kp.<sub>23</sub> 150—153°. In ähnlicher Weise erhält man die folgenden Verb.: *N-Benzyliden-1-methylhexylamin*, Kp.<sub>18</sub> 147—150°; *1-Methyl-N-propylidenhexylamin*, Kp.<sub>7</sub> 60—64°; *N-Butyliden-1-methylhexylamin*, Kp.<sub>8</sub> 71—74°; *N-Äthyliden-1-methylhexylamin*, Kp.<sub>7-8</sub> 43—45°; *1,3-Dimethyl-N-propylidenamylamin*, Kp.<sub>7</sub> 56—60°; *N-Benzyliden-1,4-dimethylamylamin*, Kp.<sub>18</sub> 138—142°; *N-Isobutyliden-1,3-dimethylhexylamin*, Kp.<sub>8-9</sub> 76—80°; *1,5-Dimethyl-N-propylidenhexylamin*, Kp.<sub>7-8</sub> 65—69°; *1,3,5-Trimethyl-N-propylidenhexylamin*, Kp.<sub>7-8</sub> 69—74°. — Die Verwendung der erhaltenen Prodd. in Salben u. Inhalationsmitteln wird beschrieben. (E. P. 596 471, ausg. 5/1. 1948.) 813.4806

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Richard C. Clapp und John Krapcho, Stamford, Conn., V. St. A., *Substituierte Acylanilide* erhält man ent-



sprechend der Gleichung A, worin R Alkyl u. Z Arylen oder Alkylen bedeutet, aus einem Gemisch eines Acylanilids, dem Anhydrid einer Polycarbonsäure, CS<sub>2</sub> u. einem FRIEDEL-CRAFTSSchen Katalysator durch 36—48 Std. Einwirkenlassen bei Temp. bis 50°. Die in Form von Anhydriden verwendeten Polycarbonsäuren können sein: Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimilin-, Phthalsäure, Naphthalin-1.2- oder -2.3-dicarbonsäuren usw. Als Acylanilid wird vor allem Acetanilid, kann aber auch Propionanilid, Butyranilid oder ein anderes aliphatic Acylanilid verwendet werden. Als FRIEDEL-CRAFTSSche Katalysatoren können außer AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> u. a. Verwendung finden. — Die erhaltenen Verb. dienen als *Zwischenprodd.* zur Herst. von Verb., die *bakteriostat.* Eigg. aufweisen. — Zu einer Suspension von 185 (g) AlCl<sub>3</sub> in 200 CS<sub>2</sub> (vorher mit Hg geschüttelt), die sich in einem eisgekühlten mit einem HERSHBERG-Rührer u. einem Kühler ausgerüsteten Kolben befindet, gibt man schnell unter Rühren ein inniges Gemisch von 50 Acetanilid u. 37 Bernsteinsäureanhydrid, entfernt nach dem Abklingen der Anfangsrk. das Eisbad u. rührt weiter, bis die Steifheit des dunkelroten Gemisches den Rührer (nach ca. 2 Stdn.) zum Stehen bringt. Nach 2-tägigem Stehen bei Raumtemp. zers. man das Rk.-Gemisch mit Eis, filtriert, wäscht gut mit W., löst die feste M. in wss. NaHCO<sub>3</sub>, filtriert u. säuert an. Man erhält in 60%ig. Ausbeute β-(4-Acetylaminobenzoyl)-propionsäure, gelbes Pulver, F. 202—205° nach zwei Krystallisationen aus Alkohol. — In ähnlicher Weise erhält man γ-(4-Acetylaminobenzoyl)-buttersäure aus Acetanilid u. Glutarsäureanhydrid. (A. P. 2 447 998 vom 18/9. 1945, ausg. 24./8. 1948.)



813.4806

\* Eli Lilly & Co., *Chinolinantimalariamittel.* Es werden Salze von 2-Methyl-6-methoxy-8-[2-(dialkylamino)-äthylamino]-chinolinen hergestellt, in denen die Methylgruppe mit dem Pyridinring verknüpft ist. Durch Kondensation von 2-Methyl-6-methoxy-8-aminochinolin mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH]NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl erhält man 2-Methyl-6-methoxy-8-[2-(isobutyl-(sek.-butyl)-amino)-äthylamino]-chinolin; Di-HCl-Salz, gelbe Krystalle, F. 185°. 2-Methyl-6-methoxy-8-(2-diisobutylamino-äthylamino)-chinolin ist eine gelbe visköse Fl., Kp.<sub>0.4</sub> 200—220°; Di-HCl-Salz, gelbe Krystalle, F. 186°. 2-Methyl-6-methoxy-8-[2-isopropyl-(isobutyl)-amino]-äthylamino)-chinolin ist eine gelbe Fl., Kp.<sub>0.4</sub> 200—225°; Di-HCl-Salz, gelbe Krystalle, F. 225—227°. (E. P. 597 816, ausg. 4/2. 1948.)

813.4806

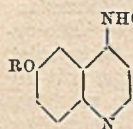
\* Eli Lilly & Co., *Substituierte Chinoline.* 6-Substituierte 4[ω-(Dialkylamino)-poly-methylenamino]-chinoline, die man aus 6-Äthoxy- oder 6-Methoxy-4-chlorochinolin u. einem N-substituierten Diamin erhalten kann, sind wirksame *Antimalariamittel.* Die Herst. der folgenden Verb. ist beschrieben: 6-Methoxy-4-[2-(diäthylamino)-äthylamino]-chinolin-H<sub>2</sub>O, F. 77—78°; Di-HCl-Salz, beständige nicht hygroskop. Krystalle; das kryst. 6-OH-Deriv. F. 245—246° (kryst. Di-HCl-Salz); 6-Methoxy-4-[2-(diisobutylamino)-äthylamino]-chinolin-2 HCl, F. 250—252°; das 6-OH-Deriv., 2 HCl·2 H<sub>2</sub>O-Salz, F. 138—140°; 6-Methoxy-4-[3-(diäthylamino)-propylamino]-chinolin-2 HCl, F. 165° bis 170°. — Ferner ist die Herst. der folgenden Diamine beschrieben: 2-(Dibutylamino)-äthylamin, 3-(Dibutylamino)-propylamin, 2-(Diamylamino)-äthylamin, 3-(Diamylamino)-propylamin, 2-(Diisooamylamino)-äthylamin, 3-(Diisooamylamino)-propylamin, 2-(Dihexylamino)-äthylamin, 3-(Dihexylamino)-propylamin. (E. P. 597 820, ausg. 4/2. 1948.)

813.4806

\* Eli Lilly & Co., *6-Alkoxy- und 6-Oxy-4-(dialkylaminoalkylamino)-chinoline.* Antimalariamittel der allg. Zus. I, worin R CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' einen nichttert. Alkylrest mit 1—6 C-Atomen u. R'' einen ähnlichen Alkylrest mit 3—6 C-Atomen bedeutet, erhält man durch Umsetzen eines 4-Chlor-6-alkoxychinolins mit einem Dialkylaminoalkylamin. Die ebenfalls als Antimalariamittel verwendbaren 6-OH-Deriv. von I erhält man durch Behandlung von I mit HBr. — Man erhitzt 10 (g) 4-Chlor-6-methoxychinolin, 10 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH·(CH<sub>3</sub>)·NH<sub>2</sub> u. 50 ccm p-Cymol 8—10 Stdn. auf dem Ölbad, kühlt, versetzt mit 100 ccm 5%ig. wss. HCl-Lsg., dann mit 50 ccm Ae., macht die wss. Schicht mit NaOH-Lsg. alkal., extrahiert mit Ae., trocknet die Ae.-Lsg., dest. u. kryst. die Fraktion Kp.<sub>1</sub> 200—220° aus Ae.-Pae. um. Man erhält 6-Methoxy-4-[1-methyl-4-(isopropylisobutylamino)-butylamino]-chinolin (II), das in trockenem Ae. mit wasserfreiem HCl behandelt II·2 HCl, F. 157—160°, ergibt. — Es wird die Herst. weiterer I-Deriv. u. ihrer Di-HCl-Salze beschrieben, in denen R, R' u. R'' die folgende Bedeutung haben: CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; CH<sub>3</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. — Die



verwendeten Dialkylaminoalkylamine erhält man durch 4—5std. Erhitzen eines Gemisches von 5-(Dialkylamino)-2-pentanon u.  $\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$  auf dem Dampfbad unter Zugabe von  $\text{KHCO}_3$ . Das entstandene 5-(Dialkylamino)-2-pentanonoxim wird mit  $\text{H}_2$  in Ggw. eines RANEY-Ni-Katalysators bei 90—100° u. einem Druck von 1150 lbs. reduziert. — E. P. 599 142 beschreibt die Herst. der 6-OH-Derivate. Man erhitzt 5 g II in 50 ccm 40%ig. wss.  $\text{HBr}$  5 Stdn. unter Rückfluß, dampft ein, löst den festen



I

Rückstand in heißem W., behandelt mit Tierkohle u. kryst. die freie mit Alkali ausgefällte Base in Ae.-PAe. um. Man erhält 6-Oxy-4-[1-methyl-4-(isopropylisobutylamino)-butylamino]-chinolin. Mit wasserfreiem  $\text{HCl}$  erhält man in trockenem Ae. das Di- $\text{HCl}$ -Salz. Es wird die Umsetzung weiterer I-Derivv. beschrieben, in denen R, R' u. R'' die folgende Bedeutung haben:

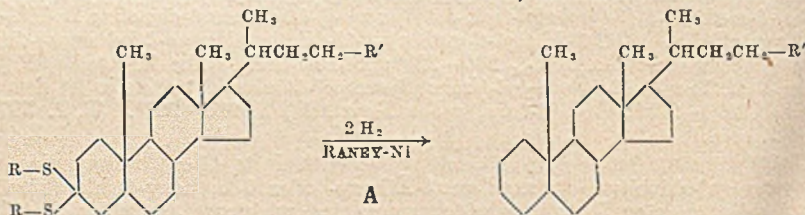
$\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , iso- $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{CH}_3$ , iso- $\text{C}_4\text{H}_9$ , iso- $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , iso- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ . (E. PP. 599 141 u. 599 142, ausg. 5/3. 1948.)

813.4806

\* Merck & Co., Inc., übert. von: John Weijlard und Max Tishler, 2-Amino-5-methylpyrazin, F. 108—110°, wird aus 2-Carbamyl-5-methylpyrazin (I), F. 210—211°, in wss. Medium mit  $\text{KOC}$  hergestellt. I erhält man aus 2-Carboxy-5-methylpyrazin. Die neue Verb. ist ein Zwischenprod. zum Aufbau von Substanzen mit therapeut. Eigenschaften. (E. P. 597 889, ausg. 5/2. 1948.)

813.4806

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Seymour Bernstein, Pearl River, und Louis Dorfman, New York, N. Y., V. St. A., Hydrierung steroider Thioacetale. Therapeut. wertvolle Cyclopentanopolyhydrophenanthrenderivv. erhält man durch Erhitzen der 3-Thioacetalsteroido mit einem modifizierten, den H liefernden RANEY-Ni-Katalysator, hergestellt bei niedriger Temp. aus  $\text{NaOH}$ , W. u. einer Ni-Al-Legierung, in Ggw. eines Lösungsm., z. B. Dioxan, bei Temp. von ca. 50—100°. Die Umsetzung erfolgt z. B. nach dem Rk.-Schema A, worin R Alkyl u. R' Alkyl, Carboxy u. Carbaldehyd bedeutet. — Eine Lsg. von 100 mg des Diäthylthioacetals von Cholestanon-3 (erhältlich durch Versetzen eines Gemisches von Cholestanon, wasserfreiem Na-Sulfat u. frisch



A

geschmolzenem  $\text{Zn}$ -Chlorid mit Äthylmercaptan) in 15 ccm Dioxan versetzt man mit 1,5 g modifiziertem RANEY-Ni, erhitzt 17 Stdn. auf dem Dampfbad, kühlt auf Raumtemp., filtriert, wäscht mit Dioxan u. dann schnell mit Äther. Beim Eindampfen erhält man ein Öl, das man mit Methylalkohol versetzt u. dann verdampft. Der neue feste Rückstand wird mit Methylalkohol, in dem er unlösl. ist, ausgekocht, gekühlt u. filtriert. Aus den Mutterlaugen wird zusätzlich noch etwas Material erhalten. Die Ausbeute an Cholestan beträgt 0,067 g (91%). Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Methylalkohol zeigt das Prod. einen F. 78,5—79°. In ähnlicher Weise erhält man aus dem Diäthylthioacetal von 3-Ketocholansäure Cholansäure, F. 157—159°, u. aus dem Diäthylthioacetal des 3-Ketocholansäuremethylesters in 69,7%ig. Ausbeute Cholansäuremethylester. (A. P. 2 440 660 vom 26/3. 1945, ausg. 27/4. 1948.)

813.4809

Karl Herrmann, Über die Inhaltsstoffe des Krautes von *Potentilla anserina* und der Blätter von *Fragaria vesca* (unter besonderer Berücksichtigung der in ihnen enthaltenen Gerbstoffe). (51 S. m. eingekl. Photogr.) 4°. (Maschinenschr.) Halle, Naturwiss. F., Diss. vom 5/5. 1948.

## G. Analyse. Laboratorium.

H. S. Schwenk, Temperaturkontrolle für einen Wasserthermostaten. Die von SCHWENK und NOBLE (1937) entworfene Vorr. zur Regulierung eines Thermostaten enthält eine Hg-Dampf-Triode. Diese Vorr. arbeitet seit Jahren einwandfrei mit gelegentlichem Austausch der Röhre, die für ihre Heizung 110 V benötigt. Wenn Röhren mit einer anderen Heizspannung genommen werden müssen, so ist das durch Einbau eines Transformators ohne weiteres möglich. (J. physic. colloid Chem. 52. 761. April 1948.)

322.5016



Charles L. Rulfs, *Photoelektrischer Waagenindicator*. Im Hinblick auf die elektron. aufzeichnende Waage von MÜLLER u. GARMAN (C. 1938. II. 3274) wurde eine verhältnismäßig einfache photoelektr. Zusammenstellung entwickelt, die die Empfindlichkeit von Analysenwaagen mit Semimikro- bis Ultramikrocharakter zu erhöhen geeignet ist. Einige der vielen möglichen Variierungen in Entwurf u. Ausführung des zugrunde liegenden Prinzips werden dargelegt. (Analyt. Chem. 40. 262—65. März 1948. Lafayette, Inst., Purdue Univ.) 101.5022

G. E. Mallory und R. F. Love, *Eine nur aus Glas konstruierte Laboratoriumsdestillationskolonne*. Beschreibung u. Abb. einer nur aus Glas bestehenden, Kautschukstoffe vermeidenden Destillationskolonne für Laboratoriumszwecke. (Analytic. Chem. 20. 94. Jan. 1948. San Francisco, Calif., Alcohol Tax Unit, Bur. of Internal Revenue.) 101.5038

Horace Winchell, *Maßstäbe zur Berechnung des spezifischen Gewichtes*. Eine Anordnung von linearen Maßstäben erlaubt, aus dem Gewicht in Luft u. W. das spezif. Gewicht der Substanz abzulesen. Abänderungen bei Verwendung von Toluol werden angegeben. (Amer. Mineralogist 33. 353. Mai/Juni 1948.) 231.5042

I. Lauder, *Einige Bemerkungen betreffs des Gilfillan-Polanyi-Mikropyknometers*. Es wird eine Beziehung angegeben, in der die für die Wirkungsweise des Pyknometers (GILFILLAN u. POLANYI, C. 1933 II. 3525) verantwortlichen Größen enthalten sind. Es wird die experimentelle Best. dieser Größen, die in einer Pyknometerkonstanten  $k$  zusammengefaßt sind, beschrieben u. die Ergebnisse werden in Tabellenform mitgeteilt. Die schon bei GILFILLAN u. POLANYI angegebenen Abweichungen werden teils auf Alterung des Glases, teils auf Fehler bei Angabe der Dichtedifferenz des W. infolge von Druckänderung zurückgeführt. (Trans. Faraday Soc. 44. 78—80. Jan./Febr. 1948. Brisbane, Queensland, Univ., Dep. of Chem.) 224.5042

Henry E. Robison und S. W. Martin, *Beaker-Typ-Zentrifugensedimentation äußerst seiner fest-flüssiger Dispersionen I. Mitt. Theorie*. Die BEAKER-Typ-Zentrifuge, welche zur Unters. polydispenser koll. Systeme mit Teilchengrößen von 0,1—1 Mikron viel verwendet wird, wird von Vff. einer eingehenden theoret. Unters. bes. hinsichtlich des Sedimentationsverteilungsspektrums unterzogen u. dabei werden erste, zweite u. dritte Näherungslösungen für die Verteilungsfunktion gefunden. (J. physic. colloid Chem. 52. 854—881. Mai 1948. Chicago, Ill., Armour Res. Foundation u. Portland, Oreg., Portland Gas & Coke Co.) 300.5052

Per Eric Lindahl, *Das Prinzip der Gegenstromzentrifuge für Trennung von Teilchen verschiedener Größe*. Es wird gezeigt, wie sich in einer Fl. suspendierte Teilchen, die aus einer Düse austreten u. gleichzeitig von einem Zentrifugalfeld erfaßt werden, nach dem STOKESschen Gesetz verhalten. Bei Benutzung von 2 Düsen mit verschied. Öffnungswinkel läßt sich eine weitgehende Fraktionierung der Teilchen nach ihrem Durchmesser erreichen. An Hefezellen, die in einer nach diesem Prinzip konstruierten Zentrifuge behandelt wurden, wird der Trenneffekt graph. dargestellt. (Nature [London] 161. 648—49. 24/4. 1948. Upsala, Univ.) 116.5052

Ju. Ss. Ljalikow und W. I. Karmasin, *Eine feste, periodisch benetzte Elektrode und ihre Anwendung in der Polarographie*. Die App. bildeten ein Polarograph Nr. 8 des GIREDMET Odessa u. ein Galvanometer der Univ. Leningrad. Elektroden: amalgamierte Pt-Nadel als Kathode u. Anode; als Anode auch ein Hg-Spiegel. Die period. Benetzung entsteht beim Durchlassen von  $H_2$ , der an der Elektrode hochsteigt u. den Kontakt unterbricht. Die Unters. ergab, daß die Anzahl der Gasbläschen je Min. die Höhe der Welle ( $\mu$ Amp) sehr stark beeinflusst, die Bläschenzahl ist also konstant zu halten. Auch die Temp. wirkt stark ein. Änderungen im Durchmesser des Austrittsrohrs der Kathode haben kaum Einfluß. Auch die Eintauchtiefe der Kathode verändert nur wenig die Wellenhöhe, jene der Anode hat sehr starken Einfluß. Die Einstellung des Stromstärkegleichgewichts erfolgt zwar erst in 10—12 Min., jedoch kann man mit dem Maximum arbeiten, das in 1—1,5 Min. sich als ein scheinbares Gleichgewicht einstellt. Das Durchleiten von  $H_2$  erfolgt 10—15 Min. vor dem Polarographieren, um die durch  $O_2$  verursachten Maxima zu unterdrücken; zum selben Zweck kann Sulfit oder Gelatine (als capillarakt. Stoff) zugesetzt werden. Gearbeitet wurde schließlich bei 40  $H_2$ -Gasblasen/Min., 25—27°, 2 mm Kathoden- u. 14 mm Anodeneintauchtiefe, Stromstärkeablesung in 0,5 Min.-Abständen, Gelatinezusatz. Die daraufhin aufgezeichneten Kalibrierkurven für Pb, Cu, Cd zeigten lineare Abhängigkeit zwischen polarograph. Wellenhöhe u. Konzentration. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 138—43. Febr. 1948. Kriwoi Rog, Berg-Erz-Inst.) 261.5063

Ju. Ss. Ljalikow und W. I. Karmasin, *Anwendung der festen, periodisch benetzten Elektrode zur Analyse von Schmelzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter Verwendung der an-



gegebenen App. wird die Empfindlichkeit im Bereich von  $\frac{1}{20}$  bis auf  $\frac{1}{3000}$  durch einen 10—30  $\Omega$ -Shunt erweitert u. die Möglichkeit polarograph. Bestimmungen in Salzschnmelzen untersucht. Von solchen leicht schm. Verbb. werden hauptsächlich Verss. mit  $KNO_3$  u. einige mit  $KHSO_4$  u.  $KOH$  mitgeteilt. Die ( $H_2$ -Luft-) Bläschenzahl wird konstant eingestellt (innerhalb 0,5 u. 1,5 Sek. je 1 Gasblase), desgleichen müssen die Temp., Meßempfindlichkeit, Eintauchtiefe konstant gehalten werden. Maxima treten bei  $KNO_3$  auf u. sind mit den üblichen Kunstgriffen nicht zu vermeiden, die optimalen Bedingungen für das Ausbleiben dieser Maxima sind noch nicht gefunden worden.  $CdCl_2$ -Zusätze ergeben eine fast lineare Abhängigkeit (Konz.- $\mu$  Amp), bei höheren Konz. steigt die Welle jedoch stärker an, dieselbe Erscheinung zeigt  $CuSO_4$  in  $KNO_3$ , jedoch muß bei  $CuSO_4$  unmittelbar nach dem Eintragen des  $CuSO_4$  polarographiert werden, da die Cu-Welle in 26 Min. völlig verschwunden ist. Daher kann bei neuen Bestimmungen dieselbe  $KNO_3$ -Schmelze verwendet werden, falls sie 30—40 Min. im Ofen (nach dem Zusatz der ersten  $CuSO_4$ -Menge) gehalten worden war. Auch Anionen zeigen ihre Welle, z. B.  $OH(KOH)$ , sodann  $Na_2PO_4$  in  $KNO_3$ , die jedoch bei  $Ba(NO_3)_2$ -Zusatz verschwindet. Manche Verbb. geben keine Ionen, also auch keine Welle:  $TiCl_4$ ,  $CuO$ ,  $NiO$  in  $KNO_3$ , sodann  $CuSO_4$  u.  $NiSO_4$  in  $K_2S_2O_7$ , sind daher nicht polarographierbar, auch nicht bei hoher Empfindlichkeit ( $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{10}$ ). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 144—48. Febr. 1948. Kriwoi Rog, Berg-Erz-Inst.) 261.5063

Frederic S. Stow jr. und John E. Elliott, *Adiabatisches Calorimeter*. Es wurde ein adiab. Calorimeter von mäßiger Genauigkeit (1%) zur Best. der spezif. Wärmen von festen Körpern u. Fl. von 25—300° konstruiert u. geeicht. Es diente zur Best. der spezif. Wärme von Kolophoniumestern; als Beispiel ist deren Ermittlung bei Abalyn (Methylester des Kolophoniums) im Detail angegeben. (Analytic. Chem. 20. 250—53. März 1948. Wilmington 99, Del., Hercules Powder Co.) 101.5084

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

L. T. Hallett, *Symposium über moderne Methoden der analytischen Chemie*. Kurze Referate über die von 12 Fachleuten gegebenen Übersichten über die Techniken u. Werkzeuge der derzeitigen analyt. Verf. auf der Zusammenkunft in der Louisiana State University vom 2/5. 2. 1948. (Analytic. Chem. 20. 184—85. Febr. 1948.) 101.5100

L. T. Hallett, *Drittes jährliches analytisches Symposium*. Kurze Referate über 22 Arbeiten, die auf dem Third Annual Analytical Symposium, veranstaltet von der Analytical Division der Pittsburgh Section der American Chemical Society am 12. u. 13. Febr. 1948 vorgetragen wurden. (Analytic. Chem. 20. 277—80. März 1948.) 101.5100

—, *Organische Reagenzien in der anorganischen Analyse. Einige theoretische Betrachtungen*. Es wird die Bedeutung der Innerkomplexverbb. zwischen anorgan. Ionen u. organ. Verbb. auf deren oft sehr große Stabilität, ihre meist geringe Löslichkeit u. Absorption im sichtbaren Gebiet zurückgeführt. Drei verschied. Klassen solcher Reagenzien werden unterschieden gemäß der benachbarten Stellung von 2 salzbildenden oder 2 koordinativ bindenden Gruppen oder je einer salzbildenden u. einer koordinativ bindenden. Nach der Art dieser Gruppen ergeben sich Reihen von isologen Verbb., die jeweils für bestimmte Kationen (Ni, Co, Cu, Fe, Bi) empfindlich sind, wobei höheres Mol.-Gew. meist geringere Löslichkeit, also größere Empfindlichkeit bedingt. Diese kann jedoch nicht immer ausgenutzt werden infolge Schwerlöslichkeit des Reagens selbst, so daß man auch im Hinblick hierauf die Auswahl verbessern muß. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß Strukturunterschiede die Komplexbldg. (I) völlig verhindern können. Diese Regeln werden an den  $\alpha$ -Dioximen als Ni-Reagenzien dargelegt: höhere Empfindlichkeit von  $\alpha$ -Furildioxim u.  $\alpha$ -Cyclohexandiondioxim (II) im Vgl. zu Dimethylglyoxim, wobei II den Vorteil der Wasserlöslichkeit besitzt; keine I von  $\alpha$ -Benzo- u. von  $\beta$ -Naphthochinondioxim mit  $Ni^{++}$ . (Chem. Age 59. 283—86. 28/8. 1948.) 129.5100

Ernest Kahane, *Quantitative Trennung von Jodaten und Perjodaten*. Die Jodat- u. Perjodationen enthaltende wss. Lsg. wird mit Ammonchlorid u. konz. Ammoniak versetzt u. zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von Zn-Acetat fällt Zinkperjodat,  $Zn_5(JO_6)_2$ , als weißes Pulver aus u. wird abfiltriert. Das Filtrat enthält die Jodationen. Filtrat u. Nd. werden mit HCl angesäuert, KJ zugegeben u. das ausgeschiedene Jod mit  $Na_2S_2O_3$  titriert. 6 ccm n/10  $Na_2S_2O_3$  entsprechen 0,1 mg  $J_2O_5$  = 33,4 mg. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 70—71. Jan./Febr. 1948.) 409.5100

Rollie J. Myers und Ernest H. Swift, *Coulometrische Arsentitration mit elektrolytisch erzeugtem Brom und amperometrischer Endpunktfeststellung*. Das Verf. von



SEASE, NIEMANN u. SWIFT (Anal. Chem. 19. [1947]. 197) zur Best. des Thiodiglykols durch Feststellung der Zeit, innerhalb der ein konstanter Strom die zu dessen Oxydation erforderliche Brommenge liefert, wird auf d. Best. des 3wertigen As in Mengen von 30—1000  $\gamma$  übertragen. Der Endpunkt der Titration wird durch den infolge eines Br-Überschusses verursachten Anstieg des zwischen dem mit einer kleinen Potentialdifferenz versehenen „Indicator Elektrodenpaar“ übergehenden Stromes festgelegt. Die Genauigkeit dieses amperometr. Verf. wurde dadurch verbessert, daß der an der Kathode des „Generator Elektrodenpaares“ (welches an der Anode das Br liefert) entwickelte Wasserstoff dem Syst. möglichst ferngehalten wird. Die Ursachen für den Abfall u. die Umkehr des Indicatorstromes in der Nähe des Äquivalenzpunktes wurden aufgeklärt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1047—51. März 1948. California Inst. of Technol.) 129.5100

Paul E. Wenger und D. Monnier, *Einige halbquantitative Bestimmungen unter Verwendung empfindlicher und selektiver Reagenzien*. Die Auffindung neuer brauchbarer Reagenzien wurde nach folgendem Prinzip durchgeführt: Auswahl von 3—4 selektiven Reagenzien für ein Element, Best. der Wahrnehmbarkeitsgrenze, Aufstellung von Tabellen, die entweder direkt oder nach Rechnung den ungefähren Geh. an zu bestimmender Substanz angeben. Die Wahrnehmbarkeitsgrenze wird durch fremde Substanzen, Färbung des Rk.-Prod., Arbeitsweise, Beleuchtung, Temp. usw. bestimmt; Ansatz von Standardvergleichslösungen. Die erwähnten Reagenslsgg. sind mehrere Tage haltbar. — Zur Best. von Cr dienten *Diphenylcarbazid* (I), *Guajakharz* (II) u. *Strychnin* (III). Der Vorteil liegt in der verschied. Selektivität. Störend wirken Cu, Ag, Sb, Sn u. V; Fe in geringer Menge stört nicht. Alle Rkk. werden auf Platten mit Schälchen durchgeführt. — *A r b e i t s g a n g*: Von einer  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. mit 0,1 g/l Cr werden Lsgg. mit 0,000125 g/l Cr (Lsg. E) u. 0,00125 g/l (Lsg. D) hergestellt. In 10 Nöpfchen werden Proben mit steigenden Cr-Mengen mit Lsg. E angesetzt, u. zwar 1 Tropfen Lsg. E + 9 Tropfen W. usw. Zu jeder Probe wird je ein Tropfen verd.  $H_2SO_4$  u. I gegeben. In Napf 5 (Lsg. E<sub>5</sub>) tritt typ. Violettfärbung auf, sie entspricht der Wahrnehmbarkeitsgrenze. Bei II u. III tritt sie in gleicher Weise bei Lsg. D<sub>5</sub> auf. Auf Grund dieser Reihen kann der Geh. unbekannter Lsgg. bestimmt werden. Zur Erweiterung der Best.-Möglichkeiten werden Reihen mit 0,01 u. 0,000625 g/l Cr hergestellt. Berechnung der Ergebnisse nach Eichkurven (Abb.). Prakt. Erfahrungen mit dieser Meth. liegen vor für die Best. von Elementen in Legierungen, Lsgg. u. Wässern. — Bei der Best. von Cu mittels *Rubeanwasserstoff*, *Nadiäthylidithiocarbamat*, *K-Äthylxanthogenat* u. *Benzoinoxim* wurden in einer Legierung mit 25% Cu in Ggw. von Sn, Sb u. Bi 25—30% Cu gefunden. — Best. von Cr u. Ni in Stählen: Reagenzien für Cr I, II, III; für Ni *Cyclohexandiondioxim*, *Rubeanwasserstoff* u. *NH<sub>4</sub>-Mercurithiocyanat*. In einem Stahl mit 8,6(%) Ni, 18,5 Cr, 0,7 Si, Rest Fe wurden gefunden: 17 Cr u. 8—8,8 Ni. — Best. von Au in AuCN-Bädern mittels  $Hg_2Cl_2$  neben  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2SO_3$  u. KCN. — Best. von S als  $SO_4^{2-}$  in Wässern, wobei Anionen nicht stören, u. von Mn, Hg, Bi, Mo werden erwähnt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 517—20. Mai/Juni 1948. Genf, Wiss. Fakultät, Labor. für analyt. u. Mikrochemie.) 259.5100

Robert Klement und Rudolf Dmytruk, *Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit)*. II. Mitt. *Quantitative Abtrennung von Natrium*. (I. vgl. C. 1944. II. 1305.) Da bei der quantitativen Best. von Na die Ggw. von Phosphorsäure stört, muß diese notwendigerweise entfernt werden. Ein zu diesem Zweck sehr geeignetes Mittel liegt in den von der I. G. FARBENINDUSTRIE hergestellten sogenannten Harzaustauschern, den Wofatiten, vor, bes. im Anionenaustauscher Wofatit M, der die Phosphationen zurückhält. Dieser Austauscher muß vor seiner Verwendung bei der Abtrennung der Phosphationen mit gesätt. NaCl-Lsg. behandelt werden, da sonst die Na-Werte bis zu 2,5% zu niedrig ausfallen. Nach der Abtrennung der Phosphorsäure kann das Na nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden. Fehlergrenze der Meth.  $\pm 0,5\%$ . (Z. analyt. Chem. 128. 106—09. 1948.) 258.5100

Robert Klement und Rudolf Dmytruk, *Notiz über die Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit)*. (Vgl. vorst. Ref.) In ähnlicher Weise wie die Phosphorsäure können auch Oxalsäure u. Weinsäure durch den Harzaustauscher Wofatit KS entfernt werden. (Z. analyt. Chem. 128. 109—10. 1948.) 258.5100

Thérèse Duval und Clément Duval, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge*. XII. Mitt. *Bestimmung des Cäsiums*. (XI. vgl. C. 1949. I. 819.) Durch therm. Zers. des  $[Co(NO_2)_6]Cs_3 \cdot H_2O$  zwischen 218° u. 494° u. Wägen als  $[CoO + 3CsNO_2]$  läßt sich Cs quantitativ bestimmen. Die therm. Zers. des  $CsCl$ ,  $CsClO_4$ ,  $Cs_2SO_4$ ,  $Cs_2[SnCl_6]$



u.  $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$  wird untersucht. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 205—09. Juli 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) 296.5100

Simonne Peltier und Clément Duval, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge. XIII. Mitt. Bestimmung des Thalliums.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Die folgenden Verb. des Tl lassen sich durch Erhitzen innerhalb des angegebenen Temp.-Bereichs in eine für gravimetr. Best. geeignete Form bringen:  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , durch Elektrolyse gewonnen: 156—283°;  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , aus Ferricyanat gewonnen: 126—230°;  $\text{TlCl}$ : 56—425°;  $\text{TlI}$ : 70—473°;  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ : 92—355°;  $[\text{TlCl}_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ : 50—210°;  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ : 97—745°;  $[\text{PtCl}_6]\text{Tl}_2$ : 65—655°; Komplex mit Thionalid: 69—156°; Komplex mit Mercapto-benzthiazol: 52—156°.  $\text{Tl}_4\text{SnS}_4$  u.  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]\text{Na}_x\text{Tl}_y$  lassen sich nicht zur Gewichtskonstanz bringen. Die Erhitzungskurven der beiden auf verschied. Wege hergestellten  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  verlaufen bei höherer Temp. verschieden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 210—17. Juli 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) 296.5100

Thérèse Duval und Clément Duval, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge. XIV. Mitt. Bestimmung des Lanthans.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Bei der gravimetr. Best. des La wird das  $\text{La}_2\text{O}_3$  aus Hydroxyd bei 944°, aus Oxalat bei 876° gewichtskonstant, bas. Carbonat zwischen 700 u. 800°, das Oxinat bei 130°. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 218—21. Juli 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) 296.5100

Thérèse Duval und Clément Duval, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge. XV. Mitt. Bestimmung des Cers.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Die folgenden Verb. des Ce werden bei den angegebenen Temp. gewichtskonstant:  $\text{CeO}_2$  bei 450°;  $2\text{Ce}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei 40—45°;  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  bei 277—845°;  $\text{CeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei 20°;  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 128—233°. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 222—25. Juli 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) 296.5100

Thérèse Duval und Clément Duval, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge. XVI. Mitt. Bestimmung des Neodyms.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Die folgenden Verb. des Nd werden bei den angegebenen Temp. gewichtskonstant:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  aus Hydroxyd bei 608°,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  aus Oxalat bei 813°, Oxalat bei 290—350°. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 226—27. Juli 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) 296.5100

Thérèse Duval und Clément Duval, *Über die Thermogravimetrie analytischer Niederschläge. XVII. Mitt. Bestimmung des Samariums.* (XVI. vgl. vorst. Ref.)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  aus Hydroxyd u. aus Oxalat wird über 800° erhitzt gewichtskonstant. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 228—29. Juli 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) 296.5100

Hubert Kempf und Karl Abresch, *Verluste durch Verwendung von Salzsäure bei der Bestimmung des Stickstoffs nach dem Lösungsverfahren.* Ferromangansorten mit Mn-Geh. von etwa 16—44% enthalten N-Verb., die beim Lösen der Probe in HCl nicht in  $\text{NH}_3$  übergeführt werden, u. die daher bei der üblichen N-Bestimmungsmeth. nicht erfaßt werden. Im Gegensatz hierzu entstehen beim Lösen dieser Legierungen in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine N-Verluste. Ferner konnte gezeigt werden, daß zwischen der Höhe des Geh. an Si im Ferromangan u. den N-Verlusten ein Zusammenhang besteht. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 17—19. 1948. Duisburg-Hamborn.) 116.5100

R. B. Golubzowa, *Neue Methode zur Bestimmung von Wolfram in Stählen mittels  $\beta$ -Naphthochinolin.*  $\beta$ -Naphthochinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ , ist ein gutes Reagens für eine quantitative Ausfällung sowohl kleiner als auch großer Mengen W. Die Ausscheidung kann in der Kälte u. in der Wärme in saurem oder neutralem Medium erfolgen. Von allen Elementen, die in einer Stahllegierung vorkommen, reagiert  $\beta$ -Naphthochinolin außer mit W noch mit Mo. Jedoch fällt Mo nach Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl nicht aus. Die Bestimmungsgenauigkeit der Meth. steht der der bisherigen Bestimmungsmeth. mit Cinchonin nicht nach. Das Reagens läßt sich in Form einer Lsg. lange Zeit aufbewahren. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 118—22. März/April 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.) 310.5100

E. B. Sandell, *Colorimetrische Bestimmung von Spuren von Gold.* Spuren von Au werden isoliert durch Fällung mit  $\text{SnCl}_2$  unter Verwendung von Te als Sammler u. dann colorimetr. oder photometr. bestimmt mit p-Diäthylaminobenzylidenrhodanin als Reagens. Es lassen sich so noch 0,1 Teil per Million mit einer 1 g Probe ermitteln. Große Mengen von Fe, Cu, Pb u. As stören nicht. Als Beispiel ist die Best. von Au in veraschtem Pflanzenmaterial (Blättern) beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 253—57. März 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) 101.5100

L. Bertiaux, *Normalisierung der Analysenmethoden des Kupfers und der Kupferlegierungen.* Vf. gibt einen Überblick über die z. Zt. bestehenden Bestimmungsmethoden



von Cu u. Cu-Legierungen. Es werden bestimmt im Cu: Cu u. O; in Cu-Legierungen (wie Messing, Neusilber): Cu, Zn, Al, Ni, Zn, P, Mn; in Pb-haltigen Legierungen: Cu u. Pb durch Elektrolyse; in Bronzen: Cu, Ni u. Co. (Chim. analytique 30. 104—08. Mai 1948.) 409.5280

Felix Jablonski, *Beitrag zur polarographischen Schnellanalyse. V. Mitt. Die Bestimmung von Zink in Kupfer, sowie von Nickel und Blei in Kupfer und in verschiedenen Kupferlegierungen.* (IV. Mitt. C. 1946. I. 98.) In der Forschungsanstalt der Kupfer- u. Messingwerke der Mansfeld A. G. ausgearbeitete u. in betriebsmäßigem Einsatz erprobte Arbeitsvorschriften für die Best. niedriger Zn-Gehh. (bis etwa 0,2%) in Cu, sowie von Ni in Cu-Schweißdraht (0,1—0,5% Ni) bzw. in Neusilber (2—3% Ni) u. von Pb (0,01—3%) in Mn-haltigen Cu-Legierungen. (Metall 1948. 258—62. Aug.) 271.5280

Lars Lund, *Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicatmineralien und Gesteinen.* Vf. beschreibt eine Abänderung der bekannten Meth. von LAWRENCE-SMITH zur Best. der Alkalien in Mineralien u. Gesteinen. Das K wurde als  $K_2PtCl_6$  bestimmt. Das Filtrat wurde jedoch nicht verworfen, sondern in ihm nach Red. des Pt zu metall. Pt nach Zugabe von A. u. Erwärmen auf dem Wasserbad sowie Abfiltrieren des Pt das Na als  $NaZn(NO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$  nach der Meth. von KOLTHOFF u. SANDELL bestimmt. Das Verf. eignet sich bes. dann, wenn der Na-Geh. gering ist in bezug auf den des K. (J. Geology 56. 490—91. Sept. 1948. Oslo, Univ.) 110.5290

### b) Organische Verbindungen.

M. Pesez und P. Poirier, *Notiz zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen durch Hydrierung.* Vff. beschreiben eine Bestimmungsmeth. von Halogen in organ. Verb. durch langsame Hydrierung mit Zn in alkal. Medium in Ggw. von RANEY-Ni. Ohne die allg. Anwendbarkeit der klass. Methoden zu beanspruchen, erlaubt diese Meth. in einer großen Anzahl von Fällen, schnell u. exakt den Halogengeh. zu ermitteln.

Versuche: Man löst die zu bestimmende Cl-, Br- oder J-Verb. in Methanol, fügt wss. 20%ig. NaOH-Lsg., Zn-Pulver u. RANEY-Legierung mit 33% Ni-Geh. hinzu und erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad.  $H_2$  entweicht. Nach dem Erkalten dekantiert man, wäscht sorgfältig den Rückstand mit W., vereinigt die beiden Lsgg., versetzt mit  $HNO_3$  u. 0,1n  $AgNO_3$ -Lsg. u. titriert mit KSCN-Lsg. nach VOLHARD. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 379—81. März/April 1948.) 409.5352

F. L. Benton und W. H. Hamill, *Quantitative volumetrische Analyse von kohlenstoffgebundenem Halogen mit Naphthalinnatrium.* In diesem Verf. der quantitativen organ. Analyse auf Halogen werden statt Na in fl.  $NH_3$  die von VAUGHN u. NEUWLAND (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 3. [1931.] 274) beschriebenen Lsgg. von Naphthalinnatrium in Glykoldimethyl- oder -diäthyläther verwendet. (Analytic. Chem. 20. 269 bis 270. März 1948. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame.) 101.5352

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

John R. Gorham, *Pollaks Trichromfarbstoff zum Nachweis zellfremder Einschlusskörper in Gewebeschnitten.* Zum Nachw. zellfremder Einschlüsse färbte Vf. die Gewebeschnitte nach der üblichen Vorbehandlung mit WEIGERTS *Fe-Hämatoxylin* u. dann mit POLLAKS *Trichrom*; die eingeschlossenen Teilchen färben sich karmesinrot, die Kone purpur, Cytoplasma grau-purpur, Erythrocyten orange. (Science [New York] 107. 175. 2/4. 1948. Pullmann, State Coll. of Washington, Bur. of Animal Ind., U. S. Dep. of Agric., Agric. Exp. Stat.) 273.5662

Edward H. Tyner, *Bestimmung kleiner Mengen Calcium in Pflanzenmaterialien.* Auf die von BARRETO (Bol. Soc. brasil. agronom. [Rio de Janeiro] 8. [1945]. 351) gefundene u. zur gravimetr. u. colorimetr. Best. von Ca in Böden benutzte Unlöslichkeit des *Ca-Salzes der Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dioxychinon)* (I) ist eine rasche photocolorimetr. Meth. zur Best. kleiner Mengen (0,4—1,1 mg) Ca in Pflanzenmaterialien gegründet. Sie mißt die Farbverringerng, die die Fällung von I aus den intensiv farbigen Chloranilsäurelsgg. mit sich bringt. In den n. in Pflanzen vorhandenen Mengen stören Fe, Al, Ba, Sr, Na, K u. Mn nicht. Die Verringerung des durch Occlusion von Mg möglichen Analysefehlers wird diskutiert. (Analytic. Chem. 20. 76—81. Jan. 1948. Morgantown, W. Va., West Virginia Agric. Exp. Stat.) 101.5664

Herbert W. Winsor, *Mikrobestimmung von Bor in frischem Pflanzengewebe.* Aus 5 qcm Blatt wird B bei Zimmertemp. mit einem milden Extraktionsmittel (KCl in verd. HCl) in derselben Porzellaneinrichtung extrahiert, in der dann die Farbe entwickelt



wird. Dadurch werden Verunreinigung durch B in Filtrierpapier u. Verlust von B bei erhöhten Tempp. vermieden. Es wird eine Probenahmevorr. beschrieben, die 4 Blattstreifen  $2,5 \times 25,0$  mm gleichzeitig schneidet; 8 solche Streifen setzen die Probe zur Extraktion zusammen, am besten wird je ein Streifen aus 8 Blättern genommen. Die colorimetr. Best. erfolgt durch eine Modifikation der Meth. von NAFTEL (C. 1940. I. 118), der n. Bereich ist von 0,2—1,2  $\gamma$  B per Bestimmung. (Analytic. Chem. 20. 176—81. Febr. 1948. Gainesville, Fla., Florida Agric. Exp. Stat.) 101.5664

C. S. Piper und R. S. Beekwith, *Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Molybdän in Pflanzen*. Nach Zerstörung des Pflanzenmaterials mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HClO}_4$  wird zuerst Cu mit Dithizon u. dann Mo, neben anderen Metallen, mit Cupferron u. Chlf. extrahiert. Nach Zerstören des Cupferronkomplexes wird Mo mit Dithiol (4-Methyl-1,2-dimercaptobenzol) gefällt u. mit Amylacetat extrahiert. Die olivgrüne Lsg. dient zur quantitativen photometr. Best. des Mo. Die Meth. ist anwendbar, wenn das Mo in Mengen von der Größenordnung von mg vorliegt. Fe, Sn, W, Ti, V, Zn, Th, U stören nicht in den in Pflanzen vorkommenden Mengen. (J. Soc. chem. Ind. 67. 374 bis 379. Okt. 1948. Adelaide, South Australia, Waite Agric. Res. Inst. and Div. of Soils, Australian Council for Sci. and Ind. Res.) 296.5664

I. F. Trotter, H. W. Thompson und F. Wokes, *Die Infrarotuntersuchung von mit Ascorbinsäure verwandten Verbindungen*. Die Infrarotabsorptionsspektren (Kurvengbilder im Original) von Dioxymaleinsäure, Redukton, Reduktinsäure, Oxyletronsäure, l-Ascorbinsäure u. d-Isoascorbinsäure in pflanzlichem Material, die die Indophenolrk. beeinflussen, selbst aber keine antiskorbut. Wrkg. besitzen, werden zur Identifizierung derselben gemessen. Der Wellenbereich betrug 2—14  $\mu$ . Mit Hilfe dieser Meth. wird es möglich sein, sowohl die Best. dieser Verb. durchzuführen als auch den Ablauf pflanzlicher Prozesse zu verfolgen. (Biochemic. J. 42. 601—02. 1948. Oxford, Physical Chem. Labor.) 346.5666

Ernest Sondheimer und Z. I. Kertesz, *Anthocyanfarbstoffe*. Die Menge an rotem Anthocyanfarbstoff in Himbeeren u. Himbeerprodd. läßt sich in deren Extrakten quantitativ ermitteln durch Abziehen der mit einem Quarzspektrophotometer bei  $500 \mu$  u.  $\text{pH}$  3,4 bestimmten Farbstärke von der Farbstärke bei  $\text{pH}$  2,0 bei einer gegebenen Konzentration. Die Zunahme der opt. Dichte unter solchen Bedingungen ist der Konz. an Anthocyan in der Lsg. proportional. Als Standard dient eine Lsg. von Kongorot. (Analytic. Chem. 20. 245—48. März 1948. Geneva, N. Y., Cornell Univ.) 101.5676

Joseph R. Spies und Dorris C. Chambers, *Chemische Bestimmung von Tryptophan*. Die bekannte Farbrk. von Tryptophan (I) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u.  $\text{NaNO}_2$  wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingehend untersucht. Maximale Farbstärke wird bei 12—13,2n $\text{H}_2\text{SO}_4$  erreicht, die Rk. verläuft aber rascher bei 19n $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. letztere Konz. wird angewandt zur Best. von I in Proteinen. Unter den Testbedingungen ist I in 19n $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 Stdn. lang beständig, u. es werden verschied. Prozeduren der Best. von I mitgeteilt. I läßt sich befriedigend, bestimmen in Ggw. der gleichen Menge Indol, des 50fachen an Glucose oder Fructose u. des 200fachen eines tryptophanfreien Proteins. Ein Gemisch mit gleichen Mengen Skatol gibt ein Farbäquivalent entsprechend 1,6mal der anwesenden Menge an I, mit gleichen Mengen Tryptamin 2,6mal. (Analytic. Chem. 20. 30—40. Jan. 1948. Washington, D. C., Bur. of Analyt. Ind. Chemistry, U. S. Dep. of Agric.) 101.5692

T. A. Kucharenko, *Die Untersuchung der Lignine durch Chemosorption*. Die Meth. der Chemosorption, die sich für die Best. von funktionalen Gruppen bei Huminsäuren bewährt hat, läßt sich nach Vf. auch zur Charakterisierung von Ligninpräpp. anwenden. Wie am Beispiel eines Torflignins, eines techn. Prod. u. eines Nadelholzlignins gezeigt wird, ergeben Vergleichsbestimmungen nach der üblichen Meth. der Methylierung u. der Chemosorption übereinstimmende Resultate bzgl. der Menge vorliegender funktionaler Gruppen. Die Gesamtmenge der im Lignin vorliegenden akt. Gruppen, phenol. OH u. COOH lassen sich durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , u. die COOH-Gruppen durch Ca-Acetat bestimmen. Wie Verss. unter Anwendung der beiden Adsorptionsmittel zeigen, erhält man bei einer bestimmten Konz. von Salz u. Alkali im Augenblick des Gleichgewichtes einen Grenzwert der Adsorption, der für ein zu untersuchendes Ligninpräpp. charakterist. ist u. der dem Geh. an vorliegenden akt. Gruppen im Lignin entspricht. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 291—94. März 1948. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 146.5709



## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

H. Umstätter und H. Flaschka, *Zur Theorie des McCabe-Thiele-Diagrammes*. Berücksichtigt man die Verdampfungs- u. Destillationswärme, so kann die Genauigkeit der Berechnung von Gleichgewichtsdiagrammen auf das 3fache gesteigert werden gegenüber den bisherigen Verfahren. Diese Art der Berechnung läßt sich auch auf azeotrope Gemische anwenden. Die Arbeit enthält zahlreiche Nomogramme zur Durchführung der Berechnungen. (Erdöl u. Kohle 1. 151—57. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) 206.5864

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, *Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten*. Man läßt das Gas in einem geschlossenen Zylinder aufwärts steigen, in den mehrere enge Gitter eingebaut sind, durch deren Schlitze die Fl. herabtropft. Die Schlitze sind so fein, daß das Herabtropfen die gleiche Wrkg. hat wie eine Versprühung der fl. Phase. (Holl. P. 61 148, ausg. 15/6. 1948.) 805.5891

\* Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, *Nickelkatalysatoren*. Die Herst. eines Ni-Katalysators, der 0,5—3,5% Cr enthält u. zur Hydrierung organ. Verbb. verwendet werden kann, wird beschrieben. — In einem Graphittiegel erhitzt man 310 (Teile) Al auf 1000°, versetzt unter Rühren mit 197,5 Ni u. 4,3 Ferrochrom u. bringt die M. auf Weißglut. Man läßt dann erkalten, zerkleinert u. behandelt mit NaOH. (E. P. 602 129, ausg. 20/5. 1948.) 813.5895

\* Krishna Gopal Mathur, *Aktivierete Erden*. Man trägt Ton, der eine große Menge SiO<sub>2</sub> enthält, z. B. Bhimber-Ton, allmählich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein, die im Verhältnis 1: 5 mit W. verd. ist, erhitzt bis zum Kp. des W., rührt 3 Std., läßt absitzen, entfernt die Lsg., wäscht die feuchte Erde gründlich, bis alle Säurespuren beseitigt sind, u. trocknet. Die getrocknete Erde wird dann in waagerechten eisernen Röhren, die sich in einem mit Kohle beheizten Ofen in einem drehbaren Rahmen befinden, bei Temp. von 300—400° erhitzt. Während des Erhitzens gelangt die Erde durch geeignete Vorr. laufend von einem Rohr in das andere, um bei Erreichung der Höchsttemp. (festgestellt durch ein im Innern der Rohre angebrachtes Pyrometer) abgezogen, abgekühlt u. verpackt zu werden. (Ind. P. 36 566, ausg. 31/3. 1948.) 813.5895

### II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Karl H. Sroka, *Die Berufskrankheiten im Straßen- und Tiefbau*. Zuerst wird auf die durch die Art der Tätigkeit bedingten Unfälle eingegangen, u. dann werden die Krankheiten, denen der Straßen- u. Tiefbauarbeiter als Freiluftarbeiter (Muskel- u. Gelenkrheumatismus) ausgesetzt ist, behandelt. Hingewiesen wird auch auf die Erkrankungen der Gelenkflächen durch Stöße (Preßlufthammer u. dgl.). Einen breiten Raum nehmen die Erkrankungen der Haut sowie der Atmungs- u. anderer innerer Organe durch Berührung bzw. durch Einatmen von Teer-, Pech-, Asphaltstäuben usw. ein. Die Krankheitssymptome werden besprochen u. Vorschläge hinsichtlich der Vermeidung derartiger Erkrankungen gemacht. (Straßen- u. Tiefbau 2. 321—322. Nov. 1948.) 104.5910

—, „*Farbenlehre*“ für die Industrie. Ausführungen über die physiol. Wrkg. der Farbe u. deren Anwendung in der Industrie zur Leistungssteigerung, Unfallverhütung u. dgl. Als Beispiel wird ein amerikan. Stahlwerk angeführt. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 166—67. Juli 1948.) 104.5910

Oliver C. de C. Ellis, *Löschen von Benzinbränden mit Methyljodid*. Im Gegensatz zu dem viel benutzten CCl<sub>4</sub>, das bei der Brandbekämpfung große Rußwolken u. Cl<sub>2</sub> entwickelt u. von fraglichem Nutzen ist, hat sich CH<sub>3</sub>J (als Sprühnebel) als nahezu ideales Bekämpfungsmittel bei Bränden von Bzn., Ae., Methanol u. dgl. bewährt. (Nature [London] 161. 402—03. 13/3. 1948. Manchester, Withington.) 116.5932

### III. Elektrotechnik.

A. W. Koritzki, *Kurze Einwirkung sehr hoher Temperaturen auf die Papier- und Celluloseisolierung*. Es wurde die Einw. sehr hoher, aber kurzdauernder Temp. auf die Isolation studiert, die in Transformatoren bei kurzdauernden Kurzschlüssen vorkommen. Die eingetretenen Veränderungen an den Isolatoren wurden durch die mkr. Analyse festgestellt. Die Versuchstemp. bewegten sich zwischen 205 u. 500°. Es stellte sich heraus, daß die Papier- u. Celluloseisolierungen die einmalige



kurzdauernde Einw. der Temp. bis 300° gut vertragen. Bei mehrmaligen Einww. lag die Grenze bei 200—225°. (Вестник Электропромышленности [Nachr. Elektrotrod.] 19. Nr. 12. 20—22. Dez. 1948. Staatl. Energieinst. für Fernunterricht.) 461.5976

Charles G. Smith, *Bewegsumkehr des Bogens im transversalen Magnetfeld bei heißer Kathode*. Zwischen 2 konzent. Ta-Elektroden in Ar- u. Hg-Dampf wird der Bogen durch ein axiales Magnetfeld herumgewirbelt. Die innere Elektrode ist Kathode u. so konstruiert, daß der Brennfleck auf der äußeren Oberfläche läuft u. sie in einigen Min. auf Weißglut bringen kann. Bei beginnender Weißglut kehrt der Bogen plötzlich seine Richtung um. Der Ar-Druck war 5—30 mm Hg u. der Hg-Druck über 0,1 mm. Bei einem Kathodendurchmesser von 2,5 cm brannte der Bogen mit 13 Amp u. bei 16 V bei relativ kalter Kathode u. bei 14 V bei heißer. (Physic. Rev. [2] 73. 543. 1/3. 1948. Raytheon Mfg. Co.) 286.5986

\* Poor & Co., übert. von: Ernest P. Newton, *Zusätze zu Elektrolyten für Metallabscheidungen*. Zur Erzielung eines dichten, glänzenden Metallnd. setzt man dem Elektrolyten 1—4,2 (Gewichtsteile) Piperonylaldehyd, 12—22 50%ig. Gluconsäure u. 9—17 91%ig. Essigsäure zu u. arbeitet bei 50—60°. (E. P. 599 752, ausg. 19/3. 1948.) 805.5957

\* Krebs & Co., *Reinigung des Elektrolyten bei der Alkalichloridelektrolyse mit Hg-Kathoden*. Die Anodenfl., die Cl<sub>2</sub>, Chlorate u. Hypochlorite als Verunreinigungen enthält, wird zuerst mit Luft oder einem inerten Gas durchgeblasen u. das austretende Gasgemisch durch Überleiten über poröse Kohle von Cl<sub>2</sub> befreit. Der Elektrolyt selbst wird durch Kohle filtriert, die FeCl<sub>2</sub> enthält, wodurch die Chlorate u. Hypochlorite zu Chloriden red. werden. Diese Rkk. erfolgen schon bei 10°, zu ihrer Beschleunigung kann die Lsg. bis auf 100° erwärmt werden, wodurch mit 5 t poröser Kohle täglich 2500 cbm Elektrolyt gereinigt werden können. Die Kohle ist dann inakt. geworden u. muß durch Behandlung mit heißem W. oder Dampf u. Alkalien regeneriert werden. (E. P. 597 564, ausg. 28/1. 1948.) 805.5957

Arthur L. Cook, *Elements of Electrical Engineering*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons. 1947. (662 S. m. Abb.) § 5,—.

#### IV. Wasser. Abwasser.

H. Gubelmann, *Horizontale Filterfassungen*. Ergebnisse der Leistungsfähigkeit von vier mit Horizontalfiltern versehenen neuen Brunnen. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 28. 310—12. Dez. 1948. Bern.) 252.6014

Rudolf Marschner, *Über Wasseraufbereitungsanlagen und Filterfragen bei Enteisungs- und Entmanganungsanlagen*. Die Erhaltung der Leistungsfähigkeit jeder Filteranlage ist von der richtigen Durchbildung u. Handhabung der Spüleinrichtungen abhängig. Die mit 0,5 m/h betriebene Langsamfilteranlage ergab zwar ein hinsichtlich Entfärbung befriedigendes Reinwasser, jedoch bereitete die durch Spülung nicht zu beseitigende Verschlämmung des Kieses u. des vorgeschalteten Koksrieselers Schwierigkeiten. Die Anreicherung von Fe-Bakterien im Filter wurde durch Chloraminbehandlung kompensiert. Die durch erhöhten Huminstoffgeh. u. verstärkte Braunfärbung erschwerte Enteisung konnte nach eigenen Verss. in geschlossenen Doppelfiltern mit vorgeschaltetem Kontaktbehälter bei hohem Preßluftzusatz, bei nachgeschalteter offener Belüftungsanlage, erreicht werden, so daß der Übergang zur geschlossenen Aufbereitung mit höherer Flächenbelastung unter entsprechender Minderung der Baukosten möglich wurde. (Gas- u. Wasserfach 89. 262—64. 1948. Potsdam.) 230.6016

Max Prüss, *Entwicklung, derzeitiger Stand und zukünftige Aufgaben der Abwasserreinigung in Deutschland*. Mit der vielseitigen Entw. der Abwasserwissenschaft u. der Verfahrenstechnik in Deutschland hat die prakt. Anwendung dieser Erkenntnisse infolge der Zurückstellung des Baues ausreichender Klärwerke in vielen Städten nicht Schritt gehalten. Wegen der Zunahme der Bevölkerung u. der Sicherung der Wasserversorgung aus offenen Flußläufen ist der beschleunigte Ausbau von Kläranlagen mit einer auf die Selbstreinigungskraft des Vorfluters abgestellten biolog. Reinigung, mit gesteigerter Faulgas- u. Humuserzeugung vordringlich, wozu auch die Berücksichtigung verwaltungstechn. Fragen u. die Förderung der Ausbildung von Abwasseringenieuren notwendig sind. (Gesundheitsing. 69. 260—64. 1948. Olpe, Westfalen.) 230.6042

H. Schmassmann, *Die experimentellen Grundlagen bei der Bestimmung und Berechnung aggressiver Eigenschaften natürlicher Wässer*. Voraussetzung für die Beurteilung der Aggressivität eines W. sind die experimentelle Best. der Temp., des pH-Wertes u.



des Geh. an Sauerstoff, freier Kohlensäure, Bicarbonationen u. Ca-Ionen. Manchmal sind auch die Kennnis des Geh. an starken Säuren, Humussäuren, Mg-Ionen, Ammoniak, Chloriden, Sulfaten, Nitraten, Fe, Mn u. die maßanalyt. Best. der kalkaggressiven Kohlensäure nach HEYER wichtig. Die freie Kohlensäure wird durch Titration mit NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Maßlg. gegen den Indicator Phenolphthalein (I) sofort nach der Probenahme bestimmt. Ergibt sich bei der Titration ein Kohlensäuregeh. von mehr als 4 mval, so muß die Titration unter Anwendung einer mit doppelt dest. W. verd. Wasserprobe wiederholt werden. Die Alkalität wird durch Titration mit Salzsäure als Maßlg. gegen I u. Methylorange (II) bestimmt. Aus den Titrationsergebnissen kann der Geh. an Hydroxyl-, Carbonat- u. Bicarbonationen ermittelt werden. Bei Wässern mit einem Bicarbonatgeh. von über 5 mval ist es notwendig, bei der Titration gegen II zunächst bis zum Umschlag zu titrieren, dann aufzukochen u. nach dem Abkühlen nochmals bis zum Umschlag weiter zu titrieren. II kann nicht durch eine Mischung von Methylrot u. Bromkresolgrün ersetzt werden. — Die Gesamthärte wird nach der Meth. von BLACHER im Anschluß hieran durch Titration mit Kaliumpalmitatlg. gegen I ermittelt. Dinatriumäthylendiamintetraacetat (III) kann zur Best. der Gesamthärte bei natürlichen Wässern nicht benutzt werden (vgl. SCHWARZENBACH, BIEDERMANN u. BANGERTER, Helv. chim. Acta 29. [1946.] 811). Bei der Benutzung von III als Maßlg. sind die Bicarbonate durch eine der II-Alkalität entsprechende Menge an HCl in Chloride überzuführen. Als geeignete Indicatoren erweisen sich hierbei sowohl I als auch o-Kresolrot. Die Magnesiumhärte wird nach dem Verf. von FROBOESE bestimmt (Kalkhärtedifferenz zwischen Gesamt- u. Mg-Härte). Nach Ansicht des Vf. ist es noch nicht möglich, bei natürlichen Wässern die Kalkhärte mit III als Maßlg. gegen Murexidlg. direkt titrimetr. zu bestimmen, während dies mit Trinatriumäthylendiamintetraacetat als Maßlg. gegen Murexid als Indicator dann durchführbar ist, wenn vor der notwendigen Zugabe von Natronlauge die Bicarbonate in Chloride übergeführt worden sind. Zum Schluß beschreibt Vf. zur Best. der Sulfate eine komplexometr. Meth., die sich für serienmäßige Unterss. eignen soll. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 206—13. Juli 1948.) 139.6050

## VI. Silicatechemie. Baustoffe.

Paul Baldermann, *Eine neue Art, Glas zu schmelzen*. Zur Verkürzung der Schmelzzeit der Glasmasse wird vorgeschlagen, für die üblichen Glassorten eine standardisierte, sandfrei geschmolzene u. pulverisierte Grundmasse zu benutzen, die von Spezialwerken an die Glasfabriken geliefert wird, in denen beim Wiederaufschmelzen dann nur noch die Zugabe der üblichen Zusätze erfolgt, um daraus Flaschen-, Fenster-, Geschirr- u. sonstiges Gebrauchsglas zu machen. (Glass Ind. 29. 447. Aug. 1948.) 121.6182

W. N. Roshdesswenski, *Anwendung der Gasentladung zur Vorbereitung von Glasoberflächen zur Aluminiumverspiegelung*. Betrachtungen über die vorliegenden Verhältnisse bei Variation von Zeit, Druck, Stromstärke u. Spannung. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 579—84. Mai 1948.) 421.6194

Y. R. Cornelius, *Elektrisches Glasschmelzen*. Das Verf. ist in den V. St. A. viel weniger in Gebrauch als in Europa, weil dort die fl. Brennstoffe billiger als in Europa sind. Die Anwendung nimmt jedoch durch Einführung des CORNELIUS-Ofens mit 10—25 t Inhalt u. 950 kWh Stromverbrauch für das Schmelzen von 1 t stark zu. Im allg. werden Kohleelektroden verwendet, für teure Glassorten solche aus Mo. Ausführliche Beschreibung eines CORNELIUS-Ofens für 30 t tägliche Leistung, Berechnung des Stromverbrauchs. (Glass Ind. 29. 71—72. 96. 98. Febr. 1948.) 121.6202

K. C. Lyon, *Behandlung von Flaschenglas mit Lösungen zur Erhöhung der chem. Widerstandsfähigkeit*. Das Verf. hat nach den bisherigen Verss. sehr wenig Wirkung. Die Ergebnisse sind sehr gering u. außerdem stark schwankend, nur Cu-Ionen scheinen einen nachweisbaren Erfolg in dieser Beziehung herbeizuführen. (Glass Ind. 29. 321. Juni 1948. Lancaster, Pa., Armstrong Cork Co.) 121.6210

Francis W. Glaze und Clarence H. Hahner, *Die Herstellung von optischen Gläsern im National Bureau of Standards der V. St. A.* Das Verf. wird in industriellem Maßstabe betrieben, u. die 28 verschied. Glassorten werden in Stücken bis zu 5 lbs. für die Weiterverarbeitung als Standardgläser für opt. Zwecke in den Handel gebracht. Die Herst. erfolgt nach dem „Stickup“- oder „Punty“-„,Slumping“- u. „Paddling“-Verf. u. wird ausführlich beschrieben. Das wesentliche daran ist, daß die 7 cu. ft. großen Glashäfen, die die von HEINDL, MASSENGALE u. COSETTE beschriebene Zus. (vgl. Glass Ind. 27. [1946.] 177) besitzen, nur einmal benutzt werden u. der Strom der Heizgase in seiner Richtung halbständig gewechselt wird. Dadurch wird erreicht, daß die physikal. Konstanten der erzeugten Gläser nur innerhalb sehr geringer Grenzen



schwanken, z. B. n für Werte unterhalb von 1,56 nur um  $\pm 0,001$ , darüber um  $\pm 0,0015$ . (Glass Ind. 29. 562—67. 586—88. 590—91. Okt. 1948. Nat. Bureau of Standards, Dep. of Commerce.) 121.6210

**Juan Finger**, *Schmelzen von farblosem Glas im Elektroofen und seine Verbreitung in Spanien*. Im elektr. Ofen ist wegen der höheren Temp. die Gefahr größer, daß Fe aus dem Ofenbaumaterial in den Glasfluß übergeht, dieses darf deshalb nur weniger als 1% Fe enthalten. Aus dem gleichen Grunde dürfen keine Fe-Elektroden, sondern nur solche aus Graphit verwendet werden. Infolge der stark reduzierenden Wrkg. des Ofens dürfen ferner keine leicht reduzierbaren Oxyde in der Schmelze vorhanden sein, sonst entwickelt sich an den Elektroden  $\text{CO}_2$  u. führt zur Blasenbildg., es kommt manchmal sogar zur Abscheidung von metall. Pb. Die Färbung des Glases durch C aus den Elektroden kann durch Zugabe von Nitraten zur Schmelze vermieden werden. Bezüglich der Stromart wird die Anwendung von Einphasenöfen mit möglichst hoher Spannung empfohlen, da in Dreiphasenöfen leicht lokale Überhitzungen entstehen. (Glass Ind. 30. 27—29. Jan. 1949. Barcelona, Spanien, S. A. de Hornos Automaticos.) 121.6210

**Howard R. Swift**, *Einfluß von MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die Krystallbildung in Natronkalkgläsern*. Nach der vom Vf. ausgearbeiteten Meth. wurde die Wrkg. eines Ersatzes von CaO durch MgO in steigenden Mengen in einem Glas aus 74%  $\text{SiO}_2$ , 16%  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 10% CaO im Hinblick auf die Entglasung durch Krystallwachstum u. ebenso die gleiche Wrkg. des Ersatzes von  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Glase aus 71%  $\text{SiO}_2$ , 17%  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 12% CaO untersucht. Es wurde gefunden, daß steigende MgO-Mengen das Wachstum von *Christobalit*- u. *Devitrit*krystallen verringern, während die Größe von *Diopsid*krystallen u. solchen von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2$  gleichzeitig zunimmt. — Beim Ersatz von  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird die maximale Größe der *Devitrit*krystalle verringert; die von *Wollastonit*krystallen bleibt zunächst konstant u. nimmt erst bei höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mengen zu. (Glass Ind. 29. 210. 214. April 1948.) 121.6210

**L. G. Wainrub**, *Das Brennen von Lehm zu Schamotte im Drehofen*. In einem Drehofen von 46 m Länge u. 2,5 m Durchmesser mit 1,2 Umdrehungen/Min. werden Resultate erhalten, die ein gleichmäßiges Durchglühen u. genügend hohe Qualität der Erzeugnisse garantieren. Es konnte kein wesentlicher Unterschied in der Qualität gegenüber den in Gaskammeröfen gebrannten Erzeugnissen festgestellt werden. Der spezif. Steinkohlenstaubverbrauch beträgt 125 kg/Tonne. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 147—62. April 1948.) 288.6220

**A. Ss. Bereshnoi**, *Über das Zusammenbacken von Pulvern und über die damit zusammenhängenden Prozesse*. Vf. unterteilt die verschied. Backprozesse auf Grund der gesammelten experimentellen Daten in einzelne Gruppen. Nach dem Charakter der Prozesse werden 3 Gruppen unterschieden: 1. Backen in Abwesenheit fl. Phase (trockenes Backen); 2. fl. Backen (Kleben); 3. komplizierte Backprozesse. Nach dem Ort der Prozeßentw. wird unterschieden zwischen 1. den nur an der Oberfläche u. den Berührungspunkten der Körner verlaufenden Prozessen (die Porosität der Körner ist prakt. = 0) u. 2. den nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Körner (poröse Körner) verlaufenden Prozessen. Es werden nur die einfacheren Prozesse des Backens in Abwesenheit fl. Phase näher besprochen u. die Abhängigkeit der Backfähigkeit von der Oberflächendiffusion, den Oberflächendefekten, sowie der Anwesenheit von fremden Substanzen (Zusätze), welche die freie Oberflächenenergie der Krystalliten verändern, abgeleitet. Quantitative Zusammenhänge können wegen des ungenügenden Materials noch nicht gegeben werden. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 256—66. Juni 1948.) 288.6222

**A. Ss. Bereshnoi**, *Zur Theorie des flüssigen Backens und des Einflusses des Preßdruckes auf das Backen*. Die Backprozesse der Pulver, bes. der vorher gepreßten, sind sehr kompliziert u. von zahlreichen Faktoren abhängig. Diese Beziehungen werden durch komplizierte Funktionen mit vielen Konstanten dargestellt, wodurch die prakt. Anwendung erschwert ist. Es wird die Beeinflussung der Verdichtung beim Backen durch Faktoren wie innere Reibung des Syst., Viscosität, Menge u. Oberflächenspannung der Schmelze, Dauer u. Temp. des Brennens u. Größe u. Form der backenden festen Teilchen besprochen. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 351—61. Aug. 1948.) 288.6222

**René Lecuir**, *Das Verhalten keramischer Pulver beim Pressen*. Das Verh. keram. Pulver beim Pressen in eisernen Formen, bes. im Hinblick auf die Abführung der eingeschlossenen Luft, wird beschrieben. Die Formlinge weisen blätterförmiges Gefüge auf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 191. 12/1. 1948.) 156.6222



W. A. Bron, *Dinas aus Quarziten der Gruntschbulak-, Nartschinsk- und Aschjak-Vorkommen.* Alle 3 Quarzitsorten der Usbekischen SSR ergeben für sich allein sowie als Gemisch metallurg. Dinas von guter Qualität. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 301—07. Juli 1948.) 288.6222

I. L. Pirjatinski und I. Sch. Schwarzmann, *Über den Charakter der Oberflächenrisse bei Dinaserzeugnissen.* Unterss. von Oberflächenrissen an Elektrodinas, Dinas für MARTIN-Öfen, Schamottesteinen, Magnesit- u. Chrommagnetsteinen ergaben: Gerade Oberflächenrisse an Dinaserzeugnissen erscheinen nicht immer nur auf der Oberfläche, sondern können auch tief in den Körper der Steine eindringen, dagegen dringen die Netzzrisse in der Regel weniger tief ein. Mit steigender Breite der Risse steigt auch ihre Tiefe; eine direkte Beziehung zwischen der Breite u. Tiefe der Risse besteht aber nicht. Die größte Zahl von geraden Rissen zeigen Elektrodinas u. MARTIN-Ofen-Dinas, die wenigsten geraden Risse zeigt Chrommagnetstein. Auch die meisten Netzzrisse zeigt Elektrodinas; Magnesiterzeugnisse zeigen fast keine Netzzrisse. Die Länge der Risse ist bei Dinas- u. Schamotteerzeugnissen fast die gleiche, bei Magnesit- u. Chrommagnetsteinzeugnissen ist sie bedeutend geringer. Mit sinkender D. des Dinas steigt die Zahl der geraden sowie auch der Netzzrisse an, die Reißbreite steigt ebenfalls an. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 211—16. Mai 1948.) 288.6222

Felix Singer, *Hervorragende Silicasteine.* Wesentlich ist die Anwesenheit zweier Oxydgruppen in diesen Steinen ( $\text{SiO}_2$ -Geh. 97%), von denen die Gruppe A ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) nicht über 0,5(%) vorzugsweise  $< 0,4$ , u. die Gruppe B ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) 2,5—5 betragen soll, wovon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Geh. 0,6—2%. Ein Kurvenbild zeigt die Zunahme der Feuerfestigkeit von 3050 auf ca. 3075° durch Abnahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. von 1,2 auf 0,8 bei gleichbleibendem  $\text{CaO}$ -Geh. (2%). Sorgfältige Reinigung des Rohmaterials ist daher notwendig, um den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. der Steine in den oben angegebenen Grenzen zu halten. Verss. ergaben eine Erhöhung der Feuerstandfestigkeit unter Belastung gegenüber besten Silicasteinen von 1650 auf 1705°. Dieser anscheinend geringe Unterschied von 55° bewirkt prakt. bei SIEMENS-MARTIN-Öfen eine längere Lebensdauer durch größere Haltbarkeit des Gewölbes, z. B. 133 Chargen gegenüber sonst 184 Chargen, ermittelt von 6 Öfen. — 5 Tabellen, 3 Abbildungen. (Iron Coal Trades Rev. 157. 611—15. 17/9. 1948.) 193.6222

L. A. Smith, *Einige Hinweise für die betriebliche Überwachung von Silicasteinen.* Für die Lebensdauer solcher Steine, bes. in Cu-Schmelzöfen, Koksöfen u. Glaswannen ist wichtig: Auswahl des Quarzits zur Herst. der Steine, deren Geh. an  $\text{SiO}_2 > 97\%$ , an  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\%$ , an  $\text{CaO}$  bis zu 2% betragen muß. Bindung der grünen Mischung mit Sulfitablauge. D. guter Steine: 2,33—2,36. Vf. weist auf Kornart u. -größe, Handhabung u. Lagerung, Verarbeitung mit u. ohne Mörtelzusatz u. auf zweckmäßige Bedienungsart von Öfen zur Erzielung größerer Lebensdauer der Steine hin. (Blast Furnace Steel Plant 36. 701—06. Juni 1948. Pittsburgh.) 193.6222

A. A. Bereshnaja und A. G. Prokopjewa, *Die Herstellung von Dinas im Werch-Issetsk-Werk für Gewölbe der Elektroöfen.* Kurze Beschreibung der techn. Herst. von Dinas aus dem Quarzit des Berges Karaulnaja. Es werden 3 Sorten für bestimmte Verwendungszwecke erzeugt. Die Qualität entspricht noch nicht ganz den Betriebsanforderungen für Elektrodinas. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 181—83. April 1948.) 288.6222

Otto Graf, *Über die zweckmäßige Herstellung von Beton mit bestimmten Eigenschaften.* Es werden folgende Fragen behandelt: Welche Eigg. des Betons sind zu umgrenzen? Was ist bei der Herst. des Betons mit bestimmten Eigg. im wesentlichen zu beachten? (Eigg. der Zuschlagstoffe, Eigg. des Zements, Zementgeh. des Betons, W.-Geh. des Zementbreis im frischen Beton, Verarbeitbarkeit des frischen Betons.) Maßnahmen zur Herst. eines Betons mit wenig veränderlichen Eigenschaften. (Gewinnen u. Aufbereiten der Zuschlagstoffe, Messen der Bestandteile; Mischen, Fördern, Nachbehandeln des Betons.) (Gas- u. Wasserfach 89. 50—54. 1948. Stuttgart.) 145.6232

J. Eilertsen, *Zusatz von Alkohol zum Mörtel während der Frostperioden.* Die Alkoholmenge variiert mit der Temp., im allg. kommt man mit 15% Zusatz aus. Die Mörtelfestigkeit leidet nicht unter dem Alkoholzusatz, dessen Unkosten durch die Möglichkeit weiterarbeiten zu können, kompensiert werden. (Branntweinwirtschaft 2. 179. Juni 1948. Kopenhagen, Danske Spritfabrikker.) 163.6234

P. P. Budnikow und Ju. M. Butt, *Der Einfluß von TEZ-Zement auf die Bindeeigenschaften verschiedener Modifikationen von Calciumsulfat.* Der aus einem innigen Gemisch von feindisperser Asche, freiem  $\text{CaO}$  u.  $\text{Ca-Silicaten}$ , -Aluminaten u. -Ferriten bestehende TEZ-Zement ergibt, mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge  $\text{CaSO}_4$  einen Zement, der



nach 28 Tagen folgende Druckfestigkeiten aufweist: mit Halbhydrat (I) 185, mit Anhydrit (II) 290, mit Estrichgips (III) 220 kg/qcm; dabei wird die Hydratisierung des CaSO<sub>4</sub> beschleunigt, seine Festigkeit u. Wasserbeständigkeit erhöht u. die Vol.-Unbeständigkeit des TEZ-Zements beseitigt. Die Härtung erfolgt bei I u. II am besten an trockener Luft, bei III besser in feuchtem Medium. Bei hohem TEZ-Geh. wirkt Dämpfen härtungsbeschleunigend. Das Abbinden erfolgt bei den Zementen mit II u. III in n. Zeitdauer, bei I rascher. Die Zemente mit II u. III sind am beständigsten gegen Wasser. Für alle Bauzwecke sind die TEZ-Gips-Zemente geeignet. (*Журнал Прикладной Химии* [J. appl. Chem.] 21. 3—9. Jan. 1948.) 185.6234

**P. Lanser, Schmelzmagnesia.** Für die Herst. von Schmelzmagnesia kann sowohl Rohmagnesit, als auch gebrannter Magnesit von großer Reinheit verwendet werden. Das Schmelzen erfolgt durch Lichtbogen- oder Widerstandsheizung. Schmelzmagnesia stellt ein Prod. von höchster Feuerfestigkeit, Raumbeständigkeit u. D. dar, welches im Gegensatz zur Sintermagnesia auch ohne Zusätze von Tonerde, Chromerz oder ähnlichen Stoffen zu Spezialsteinen mit hoher Abschreckfestigkeit u. Druckfeuerbeständigkeit verarbeitet werden kann. Diese Steine sind infolge des verwendeten dichten Kornes gegen Schlackenangriffe genügend widerstandsfähig. Bes. zur Herst. von kaltgebundenen Magnesitsteinen, bei denen es auf möglichste Schwindungsfreiheit ankommt, läßt sich Schmelzmagnesia mit Erfolg verwenden. (*Radex-Rdsch.* 1948. 96—97. Aug. Radenthein.) 419.6236

**K. Konopicky, Die Entwicklung der Magnesitsteine im Spiegel der Patente.** Die Entw. der Magnesitsteine wird an Hand einer 182 Patentschriften umfassenden Aufstellung dargelegt. Es werden im wesentlichen folgende Entwicklungslinien aufgezeigt: I. Verwendung frittungsfördernder Zusätze zwecks Erleichterung des Steinbrandes. Späterhin Verwendung plastizitätsfördernder Zusätze zwecks Erleichterung des Pressens. II. Bestreben, möglichst standfeste Erzeugnisse herzustellen u. niedrigschm. Verb. in hochfeuerfeste umzuwandeln. III. Verwendung von Schmelzmagnesia zur Herbt. verschlackungsfester, zum Teil auch temperaturwechselbeständiger Steine. IV. Erhöhung der Temp.-Wechselbeständigkeit a) durch Körnungsmaßnahmen u. Zusätze, b) durch Unterlassen des Steinbrandes (chem. gebundene Steine). V. Herst. von gegossenen Steinen. (*Radex-Rdsch.* 1948. 107—15. Aug. Radenthein.) 419.6236

**L. Hütter, Grundsätzliche Erwägungen über die Verwendung von basischen Sondersteinen in der metallurgischen Industrie.** Es wird festgestellt, daß die Bemühungen der Keramiker, den Erfordernissen der magnesitverbrauchenden Industrien entgegenzukommen, erfolgreich gewesen sind. Zweckentsprechende Sondermagnesitsteine können mit wirtschaftlichen Ergebnissen angewendet werden. Aufgabe der steinerzeugenden Werke ist es, die ins Extrem gehenden Forderungen mit den prakt. Erkenntnissen in Einklang zu bringen u. zu einer weiteren Verbesserung u. Vermehrung spezieller Qualitäten beizutragen. (*Radex-Rdsch.* 1948. 116—22. Aug. Radenthein.) 419.6236

**H. Samitz, Die Heraklithleichtbauplatte.** Kurze Übersicht über die Bigg. u. Verwendungsmöglichkeiten der aus Holzwolle u. kaust. gebranntem Magnesit hergestellten Heraklithleichtbauplatten. (*Radex-Rdsch.* 1948. 88—90. Aug. Radenthein.) 419.6236

**Howard R. Swift, Untersuchung des Krystallwachstums in Gläsern.** Die durch Krystallisation verursachte Entglasung kann im Betriebslabor. leicht durch das Mikroskop beobachtet werden, wenn man Glasproben von  $\frac{3}{8}$  in. Dicke auf einem Pt-Blech in einem elektr. Ofen 1—64 Stdn. auf 750—1000° erhitzt, abkühlt, in der Mitte durchschneidet u. die Krystallgröße mit einem Okularmikrometer mißt. Auch der Einfl. des Staubgeh. der Luft auf die Oberflächenentglasung kann nach dieser Meth. gemessen werden. (*Glass Ind.* 29. 210. April 1948.) 121.6242

**P. Poole, Empirische Auswertung von Viscositätswerten in der Glasherstellung.** Um aus den Werten für niedrige Viscositäten von fl. Glas die für hohe Viscositäten extrapolieren zu können, werden in dem bekannten Diagramm, das die Beziehungen zwischen absol. Temp. T u. Viscosität  $\eta$  anzeigt, die Werte für  $\eta$  nicht mehr wie üblich eingetragen, sondern auf einer Koordinate, die nach Werten der hyperbol. arc sin-e-Funktion (=  $\text{Ar Sin}$ ) von 0—15 eingeteilt ist. Diese Funktion wird definiert durch die Gleichung  $\text{Sin } x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ , die Gleichung der Kurve ist dann:  $\text{Ar Sin } \log \eta = 1/T \cdot 10^3$ . Die entsprechenden Werte können aus bekannten Tabellen entnommen oder berechnet werden. Die erhaltene Kurve ist nicht wie die bisher üblichen nur für ein kurzes Stück, sondern in ihrem ganzen Verlauf geradlinig u. geht durch den Koordinatenanfang. Diese Beziehungen gelten jedoch nur für n. Na-Al-Si-Gläser, nicht für solche mit



hohem Geh. an Pb u. B. — Abb. eines Diagramms. (Glass Ind. 30. 19—20. 56—57. Jan. 1949. Pennsylvania State Coll.) 121.6242

John F. Dreyer und Charles W. Ertel, *Orientierung der Oberflächenmoleküle von Glas*. Beim Polieren von Glas wird die natürliche Oberfläche etwas „plast.“ u. ihre Moll. werden dadurch „orientiert“. Nach Abschleifen der natürlichen Oberfläche kann auch durch nachträgliches Polieren eine Orientierung der Moll. nicht wieder herbeigeführt werden. Der Grad der Orientierung läßt sich durch Anwendung der „Polacoat“-Lsg. der POLACOAT Co., Norwood (Ohio) (A. P. 2 432 867) genau messen. Diese Lsg. wird in dünner Schicht auf die Oberfläche des Glases gegossen; beim Verdunsten des Lösungsm. nehmen die sich ausschlagenden Krystalle die Orientierung der Oberfläche (Glas, Metall, Kunststoff usw.) an, mit der sie sich in Berührung befinden u. machen sie polarisierend. Mit Hilfe einer darüber gelegten Polarisationsfolie kann dann der Grad der Polarisation abgeschätzt oder gemessen werden, was mit dem bloßen Auge oder mkr. ausgeführt werden kann. Das Verf. wird prakt. bes. dazu verwendet, um zu prüfen, ob Poliermaterial wirklich nur poliert oder zu scharf ist u. schleifend wirkt; danach können Korngröße, Schleifdruck usw. geregelt werden. Das Verf. zeigt auch, daß Kratzer im Glas durch kreuzweises Polieren beseitigt werden können, was bisher zweifelhaft war. Ferner wurde gefunden, daß Metalloberflächen durch Polieren ebenfalls polarisierend werden, Kunstharze vom Bakelittypus jedoch nicht, u. daß Cellulose-deriv. sonderbarerweise senkrecht zur Polierrichtung polarisieren. Ferner können dadurch vom Fabrikanten auf Glas u. Metall angebrachte Geheimzeichen sichtbar gemacht werden. Für die Beobachtung von undurchsichtigem Material wird eine Speziallsg. benutzt. Die Lsgg. müssen auf entfettete u. alkal. gemachte Oberflächen aufgetragen werden, da saure Rk. die Orientierung der Krystalle hindert; ferner müssen sie in staubfreier u. unbewogter Luft getrocknet werden, da sonst täuschende Bilder auftreten. Polacoat stellt einen Indicator für Oberflächenorientierung zum Studium der „Geschichte der Oberfläche des Glases“ dar. — 6 Abbildungen. (Glass Ind. 29. 197—98. März 1948.) 121.6242

Pierre Bremond und N. J. Kreidl, *Oberflächenanätzung und Absplitterung in Gerätegläsern*. Aus den zu prüfenden Glassorten wurden Ampullen hergestellt u. diese nach dem im „Codex Medicamentarius Gallicus“ 1937, Bd. II, S. 58 vorgeschriebenen Verf. auf Löslichkeit der Komponenten u. Absplitterungen in der Oberflächenschicht untersucht. 6 Tabellen über die Versuchsergebnisse. Als wichtigstes Resultat wird die Tatsache angesehen, daß beide Erscheinungen in keinem quantitativen Zusammenhang stehen; obgleich ein hoher Alkaligeh. des Glases die Neigung zum Absplittern begünstigt. Säuren verhindern sie, ebenso wie Urotropin, während Autoklavbehandlung sie wieder steigert. In übrigen konnten keine weiteren Abhängigkeiten u. Beziehungen gefunden werden. (Glass Ind. 29. 624—28. 658. Nov. 1948. Paris, Inst. du Verre.) 121.6242

A. Ctyroky, *Untersuchung einiger UV-absorbierender, für sichtbares Licht durchlässiger Gläser*. Systemat. Unters. über die Wrkgg. der Zusätze von Cr, Ti, Ce, V, Co u. Gemischen davon zu Glas in bezug auf die Absorption im UV u. im sichtbaren Spektrum. Gemessen wurde der Extinktionskoeff. für Proben von 3 u. 10 mm Dicke u. der Transmissionskoeff. bei 3 mm Dicke bei Einw. von Sonnen- u. Hg-Lampenlicht. Bei prakt. Vers. wurden UV-empfindliche Stoffe zur Hälfte belichtet u. zur anderen Hälfte lichtsicher abgedeckt. Nach übereinstimmenden Ergebnissen der Meß- u. Ausbleichvers. ergibt die stärkste UV-Absorption ein leicht grünliches Glas mit 1,9—6,5%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  + 0,5—2,0%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; dann folgt ein fast farbloses bläuliches Glas mit 0,01—0,02%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  + 2,3%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Noch farbloser u. bes. für den prakt. Gebrauch geeignet ist ein Glas, das aus 704 (Teilen) Sand, 240 Kalk, 300 Soda mit 15% W., 0,05  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 19,5  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  besteht. Bis zu 8 mm Dicke ist es farblos, in stärkeren Schichten leicht grau; Transmission: 0,89% bei 360 Å. (Glass Ind. 30. 41. 58. Jan. 1949.) 121.6242

J. M. Florence, F. W. Glaze und C. H. Hahner, *Durchlässigkeit einiger Dreikomponentengläser für das nahe Infrarot*. Die Durchlässigkeit für  $\lambda = 0,8—6,0 \mu$  wurde an einigen Gläsern aus  $\text{SiO}_2$  u. 2 der folgenden Oxide gemessen:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  u.  $\text{Li}_2\text{O}$ . Die in einer Tabelle zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß die Durchlässigkeit am höchsten für  $\text{PbO}$ -haltige Gläser ist u. unter diesen wieder für solche mit Erdalkalioxyden, bes.  $\text{BaO}$  als 2. Komponente. (Glass Ind. 29. 318—19. Juni 1948. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) 121.6242

—, *Anwendung des Emanationsverfahrens zur Glasuntersuchung*. Ausführliche Beschreibung der experimentellen Einzelheiten bei der Durchführung von Glasprüfungen nach dem „Emanationsverf.“ von HAHN u. MÜLLER (vgl. Glastechn. Ber. 1. [1929.] 380)



durch Herst. von Glasschmelzen, die Th X enthalten oder Radiothor, oder durch Verdampfen einer Th X-Lsg. auf der Glasoberfläche. (Glass Ind. 30. 31—33. Jan. 1949.) 121.6242

Stig A. Lindroth, *Beispiele für die Anwendung radioaktiver Indicatoren in der Glastechnologie*. Die von HAHN eingeführte Meth. der radioakt. Isotope als Indicatoren bei chem. Rkk. wurde in der Glasherst. zur Unters. des Verh. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CaCO<sub>3</sub>, sowie der Aragonit-Calcit-Umwandlung in der Glasschmelze ferner zur Unters. des Einfl. der kleinen Zusätze auf die Glasschmelze angewandt. Hierzu wurden die Proben mit Lsgg. von radioakt. Thoriumnitratlsgg. besprüht u. dann mit einer Steigerung der Temp. von 10° in der Min. auf 900—1000° erhitzt. (Glass Ind. 29. 320. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ.) 121.6242

J. R. Johnson, *Kernphysikalische Untersuchungen in der keramischen Industrie*. Die Meth. der radioakt. Isotope als Indicatoren wurde dazu benutzt, die Diffusion von Na-Ionen in Glas bei verschied. Temp. festzustellen. Hierzu wurde ein Glasstäbchen mit seinem unteren Ende in pulverisiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt, das obere Ende mit 0,02 mg radioakt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bedeckt u. dann auf verschied. Temp. verschieden lange erhitzt. Durch allmähliches Abschleifen des radioakt. Endes konnte die Eindringtiefe der radioakt. Na-Ionen in jedem Falle genau festgestellt werden. Die Anwendung dieser Meth. ist in der Glasindustrie außer für Diffusionsunters. noch für die Prüfung der Homogenität von Mischungen, der Messung der Schichtdicke von aufgetragenen Edelmetallen, der Verdampfung von Se aus dem Glasfluß, der Widerstandsfähigkeit der Glasoberfläche usw. prakt. gut anwendbar. (Glass Ind. 29. 350. Juni 1948. Columbus, O., Univ., Dep. of Ceramic Engng.) 121.6242

—, *Quantitative Bestimmung von Eisen*. Zur quantitativen Best. von Fe in Glas-sand wird statt der bisher üblichen gewichtsanalyt. Meth. die von DIAMOND (vgl. J. Amer. ceram. Soc. 31. [1948.] Sept.) angegebene colorimetr. Meth. mit 0,1%ig. o-Phenanthrolinlsg. empfohlen u. ausführlich beschrieben. (Glass Ind. 29. 637. Nov. 1948.) 121.6242

F. Trojer, *Mikroskopische Untersuchungen an einem temperaturwechselbeständigen Magnesitstein*. Die Unters. erstrecken sich bes. auf das Mikrogefüge eines Spezialmagnesitsteins, der von der ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN-MAGNESIT A. G. unter der Bezeichnung „Radex-A“ in den Handel gebracht wird. Die Temp.-Wechselbeständigkeit dieses Steines ist sehr groß, so daß er nach 1000 Abschreckungen noch immer eine sehr große Festigkeit aufweist. Die Unters. haben ergeben, daß man mit Hilfe der Mikroskopie nicht nur die Krystallkomponenten eines Steines feststellen kann, an die man sonst höchstens mit einer rationalen Analyse herankäme, sondern auch Einblick in die Struktur u. Textur erhält. Da u. a. die Struktur- u. Texturverhältnisse maßgeblich sind für die Steinqualität, kann man sich bei modernen Steinunters. vorteilhaft des Mikroskops bedienen. (Radex-Rdsch. 1948. 98—101. Aug. Radenthein.) 419.6248

A. I. Awgusstinik und W. Ss. Wigdergaus, *Eigenschaften von Talk beim Erhitzen*. Die Unters. von Talk werden im Temp.-Intervall bis 1350° durchgeführt, wobei bei jeder Temp. die Proben 1, 2, 3 u. 4 Stdn. gehalten werden. Die Dehydratisierung des Talkes erfolgt in drei Perioden: 120—200°, 350—500° u. 600—1050°, wobei von den 5,5% nicht hygroskop. W. 5,1% dem in der 3. Periode entweichenden Konstitutionswasser zukommen; die restlichen 0,4% H<sub>2</sub>O entweichen in den ersten 2 Perioden. Beim Glühen wird kein Zerfall des Talkes in freie Oxide beobachtet, bei 600° aber beginnt gleichzeitig mit dem Einsetzen der Hauptdehydratation eine Umgruppierung der Ionen innerhalb des Gitters u. eine teilweise Abspaltung von gut lösl. SiO<sub>2</sub>; der andere Teil des SiO<sub>2</sub> bleibt mit MgO gebunden als Metasilicat; das Optimum dieser Rk. liegt bei 750—850°. Da die Temp. der vollständigen Dehydratisierung bedeutend über der Temp. der optimalen Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> u. MgO liegt, ist die Bindung zwischen den Mg-Ionen u. den Tetraeder-(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> schwächer u. leichter aufspaltbar als die Bindung zwischen den Hydroxylgruppen u. Mg-Ionen im Gitter des Talkes. Der Talkzerfall wird wie folgt angegeben:

Talk  $\xrightarrow{600^\circ}$   $\beta$ -Metasilicat (orthogonaler Amphibol wasserhaltig)  $\xrightarrow{1000^\circ}$   $\alpha$ -Metasilicat (monokliner Amphibol wasserfrei)  $\xrightarrow{1200^\circ}$  Klineostatit. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 218—27. Mai 1948.) 288.6248

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, N. Y., übert. von: Harold D. Prior, Plainfield, N. J., V. St. A., *Superopake Emails auf ZrO<sub>2</sub>-Grundlage* mit einem relativ großen Teil Lithiumoxyd u. Phosphorperoxyd, die der Einw. von Fruchtsäuren Widerstand leisten. Es wird ein sehr hoher Grad der opaken Wrkg. erreicht, wenn man die Zirkoniumverbb. in der Fritte in Lsg. hält, indem man entweder eine reine oder durch-



sichtige Fritte erzeugt, aus der dann die Zirkoniumverb. während des Emaillierarbeitsganges auskristallisiert. Dadurch verleiht man dem Endemal die beste opake Wirkung. Für die Frittenzus. trifft man zweckmäßig etwa folgende Anteilmengenauswahl:  $\text{Na}_2\text{O}$  3—6(%),  $\text{K}_2\text{O}$  1—5,  $\text{Li}_2\text{O}$  3—5,  $\text{BaO}$  1—3,  $\text{CaO}$  1—5,  $\text{ZnO}$  5—7,  $\text{B}_2\text{O}_3$  7—9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20—25,  $\text{P}_2\text{O}_5$  22—25,  $\text{SiO}_2$  7—15,  $\text{F}$  3—5 u.  $\text{ZrO}_2$  6—10. Unter den verwendeten Rohstoffen findet neben Feldspat, Zirkon, Sodaasche, Aluminiumoxydhydrat, Zinkoxyd, Bariumcarbonat, Kieselsäureverb., Flußspat, Kryolith u. Lithiumoxyd bes. der Amblygonit Verwendung. Dieses Naturmineral ist ein Lithiumaluminium-fluorophosphat. Es enthält etwa 9(%)  $\text{Li}_2\text{O}$ , 48,7  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 34  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 6 F. Zur Herst. der Fritte nimmt man z. B. eine Mischung aus etwa 41,98—47,03 (Gew.-Teilen) Amblygonit, 9,25—13,27 gemahlenem Zirkon, 9,93—11,09 entwässertem Borax, 1,54—6,05 Pottasche, 2,45—11,72 Quarz, 5,90—11,33 Aluminiumoxydhydrat, 5,34—6,01 Zinkoxyd, 2,72—7,15 Kalkstein u. 2,09—2,38 Natronsalpeter. Die Rohstoffe werden während einer Dauer von 30—90 Min. bei 2250°—2450° F (1232—1343° C) in einem Schmelzofen geschmolzen, die Schmelze wird in üblicher Weise in W. gefrittet. Die Fritte wird in einer Porzellankugelmühle zu einer Feinheit < 200-Maschensieb in Ggw. einer geringen Menge Bentonit oder Montmorillonit gemahlen. Die M. findet dann als Email auf Metallplatten Verwendung. Es werden etwa 40 grains/sq. ft. auf die Metallplatten aufgebracht, u. die Platten werden sodann mit der Emailmasse 2½ Min. bei 1520° F (827° C) gebrannt. Sodann werden sie 15 Min. in 10%ig. Citronensäure getaucht, wobei sie einen guten Säurewiderstand aufweisen. (A. P. 2 436 825 vom 24/5. 1946, ausg. 2/3. 1948.) 800.6175

Carborundum Co., Niagara Falls, übert. von: Norman P. Robie, Lewiston, N. Y., V. St. A., Herstellung von Schleifmaterial, wie Schleifpapier oder Schleifleinen. Man verwendet eine Mischung aus lösl. Silicaten u. einem lösl. Kondensationsprod. aus HCHO mit Harnstoff, Thioharnstoff, Melamin, Trimethylmelamin, Guanidin, Dicyandiamid, Cyanamid oder Biuret, gegebenenfalls unter Zusatz eines biegsam machenden Mittels, wie Glycerin, Mannit, Sorbit, Diäthylenglykol, alkal. Harzlsagg., Triäthanolamin. — Man löst 9,2 (Gew.-%) Dimethylharnstoff (I) in heißem W. im Verhältnis 40 I zu 60 Wasser. Die Lsg. gibt man zu einer Mischung von 50,5 Na-Silicat „I“ u. 25,2 Na-Silicat „O“ u. 15,1 Albany-Ton u. verd. gegebenenfalls mit etwas Wasser. Auf eine Schicht aus Vulkanfiber, die auf Gewebe geklebt ist, streicht man eine Mischung aus 7 Gew.-Teilen Na-Silicat „I“ u. 3 Gew.-Teilen Na-Silicat „O“, bringt die Schleifkornschicht hierauf u. darüber eine Deckschicht aus der Dimethylharnstoff-Silicat-Tonmischung, trocknet bis 125° F (52° C) einige Stdn. u. steigert die Temp. um 25° F (14° C) pro Stde. bis 225° F (107° C) u. hält hier 4 Stunden. Na-Silicat „I“ hat D. 1,68, ein  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von ca. 1 : 2 u. 54% Festbestandteile, die gleichen Zahlen für Na-Silicat „O“ sind 1,40, ca. 1 : 3 u. 40%. (A. P. 2 452 793 vom 3/4. 1946, ausg. 2/11. 1948.) 811.6191

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: Frederick W. Adams, New York, N. Y., V. St. A., Herstellen von Glasoberflächen mit einer Schutzschicht zur Verminderung der Reflexion u. Erhöhung der Feuchtigkeitsfestigkeit. Man bringt das Glas (Platten, Spiegel, Linsen) im Autoklaven bei z. B. 200° u. 200—300 lbs./sq. in. mit z. B. 0,5nNa-Salz-Lsg. ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) 5—20 Min. zusammen, wäscht es u. heizt es 10—15 Min. bei z. B. 200°; zusätzlich kann bei der Salzlsg. etwas HCl oder  $\text{HNO}_3$  angewandt werden, in diesem Fall kann noch mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  nachgeätzt werden. Um Erdalkalimetall in erhöhtem Umfang aus der Oberfläche zu lösen, kann man der Salzlsg. Zucker, Hexametaphosphat u. dgl. zusetzen. Gibt man Al- oder Be-Chlorid in die Salz-Säure-Lsg., so tritt vermutlich etwas davon in die Glasoberfläche u. macht sie gegen chem. Einw. widerstandsfähiger. Auch Schichtglas mit einer Vinylharzschwingschicht (Polyvinylbutyral mit 20—33% 2-Äthyltriäthylenglykolbutyrat) kann so geätzt werden, wobei während der Autoklavenbehandlung die Verb. von Kunstharz u. Glasschichten erfolgt. (A. P. 2 439 999 vom 9/12. 1944, ausg. 20/4. 1948.) 811.6211

Thomas R. Ellerbeck, Salt Lake City, Utah, V. St. A., Brennverfahren. Beim Brennen von Gips, Zement, Magnesit, Ton, Vermiculit oder Kalkstein befindet sich das Rohmaterial im Brennraum im stetigen Fluß, relativ kleine Stückchen (¼—2-in.-Maschensieb) werden verarbeitet. Wo Teile des Materials eine Stelle des Brennraumes passieren, die zu heiß geworden ist, wird Sorge getragen, daß das Material schneller weiterwandert, um einem ungebührlichen Temp.-Anstieg eines solchen Raumteiles vorzubeugen. Wo ein Teil des Brennraumes sich zu sehr abgekühlt hat, wird das Material langsamer durch diesen Raumteil geleitet. Dadurch wird die Temp. des Materials im gesamten Brennraum gleichmäßig gehalten. Den Brennraum durchstreichen nur Verbrennungsgase der erforderlichen Temp., ihre Temp.-Einstellung wird außerhalb



des Brennraumes geregelt. Auf solche Weise werden auch verhältnismäßig kleine Materialstücke nicht überhitzt. Bes. wird darauf Wert gelegt, als Nebenprod.  $\text{CO}_2$  zu erhalten. In einer separaten Vorr. wird das gebrannte heiße Material mit kalter Luft bespült. (A. P. 2 451 024 vom 7/4. 1942, ausg. 12/10. 1948.) 800.6235

Louis S. Wertz, Cleveland, O., V. St. A., *Vergrößerung der Festigkeit von porösen Schichten oder Aufbauten*. Poröse Erdschichten, Mauerwerk, Betonaufbauten usw. werden mit einem bes. hergestellten Mörtelschlamm oder einer Mörtelsuspension behandelt. Die Suspension enthält fein verteilten hydraul. Zement, ein fein verteiltes Füllmaterial, das koll. Kieselsäure enthält u. fähig ist, die Gelatinierung der Suspension zu verzögern. Außerdem sind ein öliges Schmiermittel zur Verbesserung der Fließbarkeit des Schlammes, Al-Pulver in einer Menge bis zu 0,2 Gew.-% des Zementes u. etwa 0,5%—3,5% (bezogen auf Zement) Chloride der alkal. Erden in der Mörtelmasse enthalten. Z. B. besteht eine solche Mörtelsuspension aus 100 (lbs.) Portlandzement, 150 fein gemahlener Schlacke, 2  $\text{CaCl}_2$  u. 1 Stearatemulsion (aus 33% Ammoniumstearat). Genügend W. wird zugefügt, um eine geeignete Konsistenz der Mörtelmasse zu erhalten. Es wird außerdem noch eine gleiche Gewichtsmenge Sand (< 28-Maschensieb) hinzugefügt. Dieser Schlammörtel wird unter Druck in die Hohl- u. Zwischenräume poröser Schichten gepumpt. Im Mörtel setzt Golbildg. ein, er bindet innerhalb der porösen Schicht ab u. erhärtet, wodurch die poröse Schicht wesentlich gefestigt u. verdichtet wird. (A. P. 2 434 301 vom 3/7. 1941, ausg. 13/1. 1948.) 800.6235

Socony-Vacuum Oil Co., übert. von: Edmund L. Sargent und Robert C. Wilson jr., Woodbury, N. J., V. St. A., *Isoliermasse aus einer Mehrzahl mit porösen Wänden aus erhärteten Gelen anorganischer Oxyde umhüllter Luftzellen*. Zur Verwendung kommen Lsgg. aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CaO}$  einzeln oder in Mischung untereinander, die bei bestimmter Behandlung irreversible Hydrogele ausscheiden. Nach Behandlung bei erhöhten Temp. u. nach folgendem Trocknen bilden diese dann kugelförmige Körperchen mit festen Hydrogelwänden. Z. B. werden eine Natrium-silicatlg. aus 15%  $\text{SiO}_2$ , 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 81% W. sowie eine Lsg. aus 4,6%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3,4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 92% W. hergestellt. Die beiden Lsgg. werden durch getrennte Wärmeaustauscherrohre gepumpt, um jede der beiden Fll. auf etwa 290° F (143° C) vorzuwärmen. Die erwärmten Flüssigkeitsströme werden dann gemischt u. aus einer Düse, die am Boden eines Turmes von 3 ft. Durchmesser u. 14 ft. Höhe angebracht ist, aufwärts ausgesprüht. Der Turm wird dann auf eine Temp. von 600° F (316° C) gebracht, wobei vorerhitzte Luft vom Boden des Turmes zur Turmspitze fließt. Während die gemischten Lsgg. etwa 13,5 Gew.-% feste Bestandteile enthielten, weist das trockene Gel, das an den Seiten des Turmes niedergeschlagen ist, eine 92,5 Gew.-% Festteilkonz. u. eine D. von 2 lbs./cu. ft. auf. Zur Probe auf Wasserbeständigkeit wird ein Teil der frisch hergestellten Isoliermasse 6 Tage in W. gelegt, ohne daß irgendeine Zers. eintritt. Eine andere Probe wird mit W. von etwa vorhandenen lösl. Salzen freigewaschen, ohne daß ein wesentlicher Wechsel in der D. eintritt. (A. P. 2 448 280 vom 9/2. 1946, ausg. 31/8. 1948.) 800.6237

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

P. Naidin, *Düngung und Saatertrag*. Allg. Ausführungen. (Социалистическое Земледелие [Sozialist. Ackerbau] 1948. Nr. 140. 3. 15/6.) 240.6302

I. Ladygin, *Bedeutung der Dünger in trocknen Gegenden*. Durch systemat. Düngung wurde eine Steigerung des Ernteertrages an Winterweizen von 9,27 Ztr./ha im Jahresdurchschnitt 1926—1930 auf 23,77 Ztr./ha im Jahresdurchschnitt 1941—1945 erzielt. (Социалистическое Земледелие [Sozialist. Ackerbau] 1948. Nr. 172. 4. 22/7.) 240.6302

O. Kedrow-Sichman, *Kalkung der Böden*. Bei starker u. mittlerer (schwacher) Versauerung werden je ha für Sand- u. leichte Lehmsandböden 4—5 t Kalk (2,5—3,5 t), für mittlere Lehmsandböden 5—6 t (3,5—4,5 t) u. für schwere Lehmsandböden u. Lehm Böden 6—8 t (4,5—5,5 t) vorgeschlagen. (Социалистическое Земледелие [Sozialist. Ackerbau] 1948. Nr. 133. 2. 6/6.) 240.6302

N. I. Wolodarski, *Einfluß der Stickstoffnahrung auf die Struktur der Tabakernale*. In Verss. mit je 6,5 kg Erde wurde bei gleichbleibenden Gaben von 1,4 g Superphosphat u. 0,9 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  N in Mengen von 0,4; 0,8; 1,2 u. 1,6 g hinzugegeben. Bei starker Erhöhung d. er Grünsubstanz zeigte die Trockensubstanz bei relativem Abfall eine absol. Erhöhung v. on 34,6 bzw. 33,6 g auf 42,1 bzw. 51,2 g. Die Wrkg. der I. Erhöhung der N-Gabe ist a m stärksten, die der nächsten etwas geringer, worauf wieder eine stärkere Auswrkg.



folgt. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В.И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 4. 17—22. 1948.)

240.6302

W. Fuchs, *Neuere ausländische Ergebnisse über Bodenentseuchung mit chemischen Mitteln*. Überblick an Hand von 41 Literaturangaben. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 93—97. 1948.)

149.6312

Albrecht Hase, *Über das Auftreten und die Bekämpfung des Rübenderbrüblers Bothynoderes (Cleonus) punctiventris im Jahre 1948 sowie über einige andere räuberische Rüssel der Rübenbaues*. Die Bekämpfung des Rübenderbrüblers erfolgt durch Fanggräben zur Saatzeit, während in der Wachstumsperiode der Rüben vorteilhaft *Stäubegesarol* oder *Kalkarsenspritzmittel* (1 kg auf 100 Liter W.) verwendet werden. Vf. schließt mit einer kurzen Charakterisierung anderer Rübenbauschädlinge wie *Cleonus sulcirostris* L., *Cleonus mendicus* Gyll., *Cleonus albidus* F., *Oliorrhynchus raucus* Fb., *Oliorrhynchus ligustici* L., *Tanymecus palliatus* Fb. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst 2. 33—36. März/April 1948. Berlin-Dahlem.)

260.6312

G. K. Pjatnizki und S. A. Persin, *Zur Frage der agrochemischen und chemischen Bekämpfung der Drahtwürmer*. Auf leichten Böden mit geringer Austauschfähigkeit bis zu 10 Milliäquivalenten nach *Вовко-Ассинаси* können als wirksame Vernichtungsmittel gegen Drahtwürmer  $\text{NH}_3$ -haltige Düngemittel u. Kalk in den üblichen Gaben dienen. Wirksamer u. von der Bodenbeschaffenheit unabhängig ist eine Mischung von *Hexachloran* u. Superphosphat, mit der eine Abtötung zu ca. 75% erreicht wird. Zur Erhöhung der Wirksamkeit ist eine gleichmäßige Verteilung auf die gesamte Schicht des Ackerbodens nötig. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 5. 28—34. 1948. Allunions-Inst. für Pflanzenschutz.)

240.6312

Doughnut Corp. of America, New York, N. Y., und Simon Weil Arenson, Baltimore, Md., V.St.A., *Schimmelpilzverhütung* durch Ester des Propylen- u. Dipropylenglykols mit gesätt. Carbonsäuren mit 2—10 C-Atomen. Neben 54 Stoffbeispielen sind bes. das Propylenglykoldiacetat, -propionat u. das Dipropylenglykoldiacetat genannt. (A. P. 2 446 505 vom 12/4. 1946, ausg. 3/8. 1948.)

823.6313

\* I. R. Geigy Akt.-Ges., *Halogensubstituierte Aryläthane*. Verbb. der allg. Zus.  $\text{Ar}_2\text{CHCH}_2\text{X}$ , worin Ar eine halogenenthaltende Gruppe der Benzolreihe, X, Br, Cl oder H u. Y Cl oder Br bedeuten, erhält man durch Kondensation halogenerter Benzolverbb. mit einem mono- oder dihalogenierten Acetaldehyd, seinem Hydrat oder einem Mono- oder Diäther oder Diester oder gemischten Ätherester. Oleum oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder ein Gemisch dieser beiden wird als Kondensationsmittel verwendet. — Man versetzt 70 Gew.-Teile  $\text{ClCH}_2\text{CHClOC}_2\text{H}_5$  u. 120 Gew.-Teile  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  mit 120 (Raumteilen) eines Gemisches, das neben 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 26%ig. Oleum enthält, rührt, gießt auf Eis, extrahiert die abgetrennte Ölschicht mit einem organ. Lösungsm., dest. das Lösungsm. ab u. dest. den Rückstand im Vakuum. Man erhält *2-Chlor-1.1-bis-(p-chlorphenyl)-äthan*,  $\text{Kp.}_{0,6}$  173—176°. In ähnlicher Weise erhält man aus  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  u. Toluol *2-Chlor-1.1-di-p-tolyläthan*, dickes Öl. Die erhaltenen Verbb. besitzen starke *insekticide* Eigg. u. können in verschied. Form zur Verwendung kommen. (E. P. 600 350, ausg. 6/4. 1948.)

813.6313

\* Amerikan Cyanamid Co., übert. von: Vartkes Migrdichian, *Morpholinamide der Imidokohlensäure*. Verbb. der allg. Zus.  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , worin R Alkyl, Aryl, Aralkyl oder einen mit Halogen oder Nitro- oder Alkylgruppen substituierten arom. Rest bedeuten oder RNH zusammen einen Morpholinrest oder anderen heterocycl. Ring darstellen kann, sind *insekticide* Mittel u. z. B. zur Bekämpfung der Kleidermottenmade geeignet. — Versetzt man 43,5 (g) Morpholin u. 100 cem Bzl. bei 15—20° mit 15,4 CNCl, erhitzt 6 Stdn. bei 83° unter Rückfluß, kühlt auf 25°, filtriert das entstandene kryst. Hydrochlorid, trocknet bei Raumtemp., verteilt in 200 cem absol. A., versetzt mit 50%ig. wss. NaOH, filtriert das NaCl ab u. dampft das alkoh. Filtrat ein, so erhält man das krystalline  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . (Can. P. 448 249, ausg. 4/5. 1948.)

813.6313

Kuratorium für Technik in der Landwirtschaft, Bearbeitung als Kernproblem der Bodenfruchtbarkeit (Berichte über Landtechnik IV.) Wolftrathausen bei München: Hellmuth Neureuter. 1948. (148 S.) DM 7,80.

F. W. Maier-Bode, *Die drei Stufen der Düngung*. Opladen: Westdeutscher Verlag. 1948. (56 S.)



## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Heinz Prause, *Der Aufschluß und Abbau der Salzgitterer Erze nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. Überblick.* (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 33—42. Mai 1948.) 118.6360

Kurt Endell, *Praktische Erfahrungen über synthetische Formsande mit Bentonit in den Vereinigten Staaten von Amerika. Allg. Überblick.* (Neue Giesserei 33/35. ([N.F.] 1.) 35—39. Aug. 1948.) 112.6382

Karl Stock, *Sand verdrängt Ton als Formstoff in der Gießerei.* Es wird dargelegt, daß tonfreier Sand (Silberband) dem tonhaltigen an Temp.-Beständigkeit, Wärmeleitfähigkeit u. Gasdurchlässigkeit überlegen, jedoch an Grünstandfestigkeit unterlegen ist. Die für tonfreien Sand geeigneten Bindemittel werden besprochen, wobei bes. die Eignetheit von Zement hervorgehoben u. hierbei nachgewiesen wird, daß Zementstaub keine Silicose verursacht. (Neue Giesserei 33/35. ([N.F.] 1.) 74—75. Sept. 1948. Meldorf, Schlesw.-Holst.) 112.6382

E. Diepschlag und F. Grosser, *Über Abweichungen der chemischen Zusammensetzung der Randschicht von Gußeisen von der Gesamtzusammensetzung und die Ursachen dieser Erscheinung, insbesondere der Einfluß des Formsandes.* In 2 Sandsorten, die sich wesentlich in ihren Korngrößen u. ihrer Gasdurchlässigkeit, aber nicht in ihren Schlammstoffanteilen unterscheiden, wurden Stäbe mit verschied. Si-Geh., aber sonst gleicher Analyse vergossen u. die Gehh. der einzelnen Elemente (C, Si, Mn, P, S) vom äußersten Rand bis zum Kern untersucht. Die äußerste Schicht (Gußhaut) ist keine in ihrem Aufbau homogene Schale. Der Si-Geh. ist in der Randschicht höher, der C-, Mn- u. P-Geh. niedriger als im Kern. Der S-Geh. scheint in Beziehung zur Gasdurchlässigkeit des Formsandes zu stehen. Der Ablauf des chem. Umsatzes findet nicht in einem Einphasen-, sondern in einem heterogenen Syst. statt. (Metalloberfläche 3. 1—8. Jan. 1949.) 393.6382

L. M. Zylew, *Reduktion von Eisenerzen und Agglomeraten.* Auf Grund einer mkr. Unters. des Gefüges von zum Teil red. Erzen kann man den Reduktionsvorgang durch folgende Schemata darstellen: a) streifenförmige Red., b) Red. des Erzes von der Stükoberfläche in Richtung zu seinem zentralen Inneren, c) Red. mit gleichzeitiger Bldg. von Reduktionszentren im Innern u. an der Peripherie, d) netzförmige Red. oder Red. des Erzes an den Grenzen der Erzkrystalle, e) Red. des Erzes in konzent. Ringen. Reduziertes feinkristallines Fe unterliegt bei Temp.-Erhöhung dem Rekrystallisationsvorgang, das heißt es tritt ein Wachsen der größeren u. beständigeren Eisenkrystalle auf. Nur ist dies nicht für alle untersuchten Arten von Eisenerzen bemerkbar, was durch die verschied. Temp. des Beginns des Rekrystallisationsprozesses von Fe erklärt wird. Der metallurg. Wert des Erzes ist um so höher, je größer seine Reduktionsgeschwindigkeit ist. Den größten metallurg. Wert hinsichtlich der Red. besitzt ein Erz, in dem der Reduktionsprozeß netzförmig oder unter gleichzeitiger Bldg. von inneren u. äußeren Reduktionszentren verläuft. Die mkr. Unters. von zum Teil red. Erzen ermöglicht, sie richtiger von der metallurg. Seite her zu bewerten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 673—80. Mai. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 310.6390

E. C. Bain, *Wege und Ziele der Stahlforschung.* Überblick. Bes. eingegangen wird auf die Arbeiten zur Entw. v. Verbesserung von Stählen mit erhöhter Verarbeitungsfähigkeit u. besserer Tiefziehfähigkeit, von leicht zu emailierenden Stählen u. auf die Verwendung von mit O<sub>2</sub> angereichertem Wind beim Hochofen- u. Konverterbetrieb. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1222—25. 1240. Okt. 1948. Carnegie-Illinois Steel Corp.) 393.6408

Hanns Wenstrup, Herbert Fucke und Otto Reif, *Wasserstoffgehalte flüssigen Stahles verschiedener Herstellung.* Nach kurzen Hinweisen auf die Art der Probenahme (Einsaugen in einer Quarzpipette) u. des Analysenverf. (Heißextraktion bei 400 u. 1150° nach dem Zinnaufschmelzverf.) werden Versuchsergebnisse an unlegierten u. legierten Stählen mitgeteilt, die im sauren (I) bzw. bas. SIEMENS-MARTIN-Ofen (II) bzw. im bas. Elektro-Lichtbogenofen (III) erschmolzen waren. Ein Einfl. der Legierungselemente auf den H<sub>2</sub>-Geh. des Stahles konnte nicht festgestellt werden. Die Proben wurden kurz vor dem Abstieg aus dem Ofen u. während des Vergießens aus der Kokille entnommen. Die mittleren H<sub>2</sub>-Gehh. (in cem/100 g) betragen bei den Ofenproben für I 6,5, für II 9,4 u. für III 9,0, bei den Kokillenproben für I 7,1, für II 8,3 u. für III 11,3. Die Ursachen für die Unterschiede in den H<sub>2</sub>-Gehh. der Ofenproben, wie das H<sub>2</sub>-Angebot während des Schmelzens u. der O<sub>2</sub>-Geh. des Bades, werden erörtert. Dabei werden auch der H<sub>2</sub>-u. der H<sub>2</sub>O-Geh. einiger bas. u. saurer SIEMENS-MARTIN-Schlacken angeführt u. auf



einige kennzeichnende Unterschiede hingewiesen. Beim Vgl. der  $H_2$ -Geh. beim Abstieg u. in der Kokille wird bes. auf den Einfl. des Kokillenlacks auf die in der Kokille beobachtete  $H_2$ -Zunahme hingewiesen. Eingehend werden sodann die Bedeutung der Frischgeschwindigkeit für die  $H_2$ -Aufnahme, die Bedingungen für die Erschmelzung  $H_2$ -armer Stähle u. die Zusammenhänge zwischen dem  $H_2$ -Geh. der Schmelze u. der Flockenzahl erörtert. Zum Schluß wird auf ältere Verss. mit anderen Probenahmeverf. eingegangen. (Stahl u. Eisen 69, 117—22, 17/2. 1949. Essen u. Aachen.)

112.6408

A. M. Ssamarin und L. A. Schwarzmann, *Kinetik der Mangan-, Silicium- und Schwefelverbrennung aus geschmolzenem Eisen*. Unters. der Verbrennungsgeschwindigkeit von Mn, Si u. S aus einem Stahlbad bei Abwesenheit einer Schlackenphase. Der Verlauf dieser Prozesse läßt sich durch eine einfache Gleichung ersten Grades beschreiben. Die Kleinheit des Temp.-Beiwertes der Verbrennungskonstante weist auf den Diffusionscharakter dieser Prozesse hin. Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Beziehung der Oberfläche des Eisens zu seinem Vol. bestätigt diese Folgerung. Aus den Werten der Verbrennungsgeschwindigkeit u. der Lsg. werden die Diffusionsbeiwerte von Mn, Si, N, C u. S in fl. Fe errechnet. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 565—74. Mai 1948. Moskau, Stalin-Stahlinst.)

310.6408

W. J. Geller und H. Kuntze, *Das Altern des Flußeisens*. Berichtet wird über den Einfl. einer kurzzeitigen Wärmebehandlung auf die Kalthärtung u. ihre Rückbildg. an SIEMENS-MARTIN-Flußeisenblechen mit 0,04% C u. 0,16% Mn. Das Altern der von  $A_1$  auf Raumtemp. abgeschreckten Bleche wird wesentlich verzögert, wenn diese unmittelbar nach dem Abschrecken einer kurzen u. schwachen Erhitzung (z. B. 110 Min. bei 60—90°) unterzogen werden. Mit dem zwischen Abschrecken u. Erhitzen liegenden Zeitraum nehmen die Alterungsgeschwindigkeit u. die Beständigkeit der Härtung zu, deren Rückbildg. unmittelbar nach dem Abschrecken am schnellsten u. bei geringsten Temp. möglich ist (5—30 Sek. bei 100—400°). (Iron Coal Trades Rev. 158, 173—76. 28/1. 1949. Aachen.)

394.6408

M. G. Losinski, *Einige Besonderheiten im Verhalten von Stahl bei Schnellerwärmung mit Hochfrequenzströmen*. Die Zone der Härtetemp. wächst bei sehr schneller Hochfrequenzenerwärmung von Baustählen stark mit der Verringerung der Erhitzungsdauer. Für einen geblühten Stahl mit 0,5% C ist es bei einer Erhitzungszeit von 2 Sek. notwendig, die Härtetemp. um 150° zu erhöhen. Die Zone der zulässigen Überhitzung, in deren Grenzen das Gefüge u. die Härte den techn. Anforderungen entspricht, beträgt ca. 400°. Bei einem geblühten Stahl mit 0,42% C u. 1% Cr liegt bei gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit die Überhitzung gegenüber einer n. Härtung bei 200°, wobei eine Überhitzung bis zum Schmelzpunkt zulässig ist. Bei einem Stahl mit 0,31(%) C, 1 Cr, 1 Si u. 1 Mn liegt bei gleichen Erhitzungsbedingungen die erforderliche Überhitzung bei 200°. Eine Erhöhung der Legierungsgehh. im Stahl erhöht die Überhitzungstemp. u. verbreitert das Temp.-Intervall, in dessen Grenzen ein gutes Gefüge u. hohe Härte im Stahl erzielt werden können. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948, 109—30. Jan. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

310.6408

Carl Benedicks und Roman Skorski, *Obere Streckgrenze beim Stahl: Vorgang bei Biegeversuchen und Deutung*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1948. II. 117 referierten Arbeit. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 34, Nr. 20. 1—17. April 1948.)

259.6408

A. D. Assonow, *Hochfeste Baustähle*. Als hochfeste Baustähle werden Stähle mit 0,15(%) C, 1,5 Mn, 0,27 Si, 1,6 Cr u. 0,08 Ti, oder 0,2 C, 1 Mn, 0,22 Si, 1 Cr u. 0,1 Ti angegeben u. ihre Festigkeitswerte nach Normalisierung bei 870°, Härtung von 850° u. Anlassen bei 200° mitgeteilt. Der Ti-Zusatz soll dem Stahl gute plast. Warmverformungseigg. erteilen. Aus ihm lassen sich komplizierte Teile herstellen, die sich bei der Zementation u. Härtung nur sehr wenig verziehen. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28, Nr. 4. 33—35. April 1948.)

310.6410

T. C. Du Mond, *Automatenstähle*. Behandelt werden SIEMENS-MARTIN-Stähle mit bis 0,55(%) C, n. u. erhöhtem Mn-Geh. (bis 1,65 Mn) u. erhöhtem S-Geh. (bis 0,13 S), sowie BESSEMER-Stähle mit bis 0,13 C, 0,6—1 Mn u. 0,08—0,33 S. Nach Hinweis auf die Gründe für die freischneidenden Eigg. wird ein Überblick gegeben über die Behandlung der Stähle (Schneiden, Schweißen, Wärmebehandlung u. Verarbeitung) über ihre Verwendung. (Materials and Methods 28, Nr. 4. 95—102. Okt. 1948.)

112.6410

—, *Rostsichere Stähle*. Allg. Angaben über Einteilung, Zus., Eigg. u. Schweißung der rostfreien ferrit., martensit. u. austenit. Cr-Ni-Stähle. (Weld. J. 27, 1056—57. Dez. 1948.)

393.6410



—, *Stabilisieren von austenitischen rostsicheren Stählen.* Berichtet wird über eine Arbeit von J. S. Rosenberg u. J. H. Dorr über die Wrkg. eines Zusatzes von Nb oder Ti u. einer Wärmebehandlung auf die Anfälligkeit von austenit. Stählen mit 18% Cr u. 8% Ni zur interkristallinen Korrosion. Vff. fanden, daß die Stähle ohne Zusatz stabilisierender Legierungselemente mit steigendem C-Geh. in steigendem Maße interkristallin angreifbar waren. Bei Stählen mit 0,06—0,13% C u. geeigneten Nb- bzw. Ti-Zusätzen war die Höhe des C-Geh. ohne Einfl. auf die interkristalline Angreifbarkeit, sofern das geeignete Verhältnis Nb:C bzw. Ti:C aufrecht gehalten wurde. Die Stähle besaßen nach Glühen bei 1800° F (982° C) einen größeren Widerstand gegen interkristalline Angriffe als nach Glühen bei 1957° F (1070° C). Eine stabilisierende Wärmebehandlung bei 1600° F (871° C) übte auf Stähle mit genügend hohem Nb-Geh. keinen wesentlichen Einfl. aus. Jedoch wurde die Widerstandsfähigkeit Ti-legierter Stähle mit hohem Ti:C-Verhältnis durch eine derartige Wärmebehandlung wesentlich verbessert. (Materials and Methods 27. Nr. 6. 111—12. Juni 1948.)

112.6410

L. A. Glückmann und W. P. Techt, *Der Einfluß der Temperatur und der Erwärmungsdauer auf die Entfernung von Restspannungen in austenitischem Stahl.* In Scheiben aus austenit. Stahl mit 0,24 (%) C, 1,03 Si, 0,49 Mn, 18,4 Cr, 8,17 Ni u. 1 Ti wurden durch Abschreckung von 1050° Restspannungen erzeugt. Durch unmittelbares Ausmessen der Restspannungen nach der Meth. von SACHS wird der Einfl. der Anlaßtemp. im Gebiete von 600—850° auf die Entfernung der Spannungen untersucht u. festgestellt, daß prakt. ihre völlige Entfernung in 1 Stde. bei einer Temp. von 780—820° möglich ist. Das gleiche Temp.-Gebiet wird auch für die Entfernung von Restspannungen in anderen austenit. Stahlmarken empfohlen. (Котлоурбостроение [Kessel- u. Turbinenbau] 1948. Nr. 2. 12—16. März/April. Leningrad, Stalin-Metallwerk.)

310.6410

—, *Warmfeste Legierungen für Gasturbinen in Deutschland.* Die Knappheit an gewissen Stahlvoredlungsmetallen zwang in Deutschland dazu, Ni in austenit. Stählen durch Mn u. Mo in ferrit. Stählen durch V zu ersetzen, was, wie von J. W. Adderley berichtet wird, zu gewissen Erfolgen führte. Nach kurzer Erörterung der Anforderungen, die von den verschied. Flugzeugwerken an Gasturbinenschaufeln u. andere Teile gestellt wurden, wird auf einzelne hauptsächlich angewendete Stähle eingegangen. Bes. hervorgehoben werden „Tinidur“ mit 15(%) Cr, 30 Ni, 0,2 Al, 0,8 Mn, 0,5 Si, 1,7 Ti, 0,15 C, Rest Fe, u. „Cromadur“ mit 12 Cr, 0,2 Ni, 0,2 Si, 0,7 V, 0,1 C, Rest Fe. Für diese werden Zugfestigkeit, Streckgrenze u. Kriechverh. bei verschied. hohen Temp. mitgeteilt. (Iron Coal Trades Rev. 158. 69. 14./1. 1949.)

271.6410

—, *Gegen Schwefelsäure beständiger, verformbarer Stahl.* Besprochen werden die Zus., Eigg. u. Verwendung des von der CARPENTER STEEL Co., Reading, Pa., hergestellten Stahles „Carpenter Stainless 20“. Der Stahl enthält bis 0,07(%) C, 0,75 Mn, 1 Si, 20 Cr, 29 Ni, mindestens 2 Cu u. mindestens 2 Mo. Er kann zu Stäben, Drähten, Bändern u. Rohren verarbeitet werden. Neben hoher Beständigkeit gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> besitzt der Stahl auch hohen Widerstand gegen den Angriff durch andere starke korrodierende Mittel. (Machinery [New York] 54. Nr. 8. 180. April 1948.)

112.6410

H. M. Shepherd, *Kupfermetallurgie.* Überblick über die in USA. im Jahre 1947 erzielten Fortschritte. (Min. and Metallurgy 29. 95—96. Febr. 1948. — Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 115. Juli 1948.)

118.6432

A. Hickling und D. Taylor, *Das anodische Verhalten von Metallen.* V. Mitt. Kupfer. (IV. Trans. Faraday Soc. noch nicht veröffentlicht.) Mit Hilfe der oscillograph. Meth. wird die Entstehung der Polarisation am Cu untersucht. Während in sauren Lsgg. das Cu gelöst wird, wird es in alkal. Lsgg. passiv. Es bildet sich anfangs eine Doppelschicht, dann ein Oxydfilm. Dieser wiederum entsteht durch Oxydation eines Cuproxydes (Nachw. durch kathod. Red.). In starker NaOH ist er stärker, u. etwas Cu geht in Lösung. Auch bei anderen Metallen, wie Pt, Au, Ag, Ni, ist vor Erreichung des Null-Potentials die Bldg. eines Filmes beobachtet worden. Es bestehen nur insofern Unterschiede, als bei Pt das Potential linear mit der Strommenge anwächst. Bei Ni bleibt das Potential fast konstant, bis es schließlich auf das Null-Potential springt. Zwischen beiden Extremen liegt das Verh. von Cu, Au u. Ag. (Trans. Faraday Soc. 44. 262—68. April 1948. Liverpool, Univ.)

382.6432

Georg Messner, *Ausgewählte Betrachtungen aus dem Gebiet der Aluminiumgewinnung nach dem Quecksilberverfahren.* Berichtet wird über in Bitterfeld ausgeführte Versuchs- u. Entwicklungsarbeiten an Al-Schrott u. therm. erschmolzenen Al-Si-Legierungen. Die einzelnen Stufen des Extraktionsverf. werden schemat. dargestellt. Bes. erörtert wird das Verh. des Cu bei der Schrottextraktion. Um eine Mitaufslg.



des Metalls zu verhüten, wurde bei möglichst niedriger Temp. gearbeitet. Eine weitgehende Zerkleinerung der Ausgangsstoffe ließ eine rasche Lösungsgeschwindigkeit des Al zu, ohne daß die mit in Lsg. gegangene Cu-Mengo entsprechend gesteigert wurde. Weitere Ausführungen befassen sich mit dem Hg-Geh. des Raffinats u. des Extraktionsrückstandes sowie der Energiewirtschaft bei der Hg-Extraktion. (Metall 3. 14—15. Jan. 1949. München.) 271.6442

J. Heuberger, *Pulvermetallurgische Notizen*. I. Mitt. VI. berichtet über die Grundlagen der pulvermetallurg. Fertigung, sowohl hinsichtlich der Natur, Reinheit, Kornform usw. der Ausgangspulver, wie auch hinsichtlich des Preß- u. Sintervorganges. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 241—248.) 319.6474

H. Bernstorff, *Die wichtigsten technischen Verfahren zur Herstellung von Eisenpulvern und deren Einfluß auf die Pulvereigenschaften*. Beschrieben werden die Verff., bei denen entweder das reine Fe in geeigneter Weise zerteilt oder das Fe aus Fe-Verbb. unter solchen Bedingungen abgeschieden wird, daß es in Pulverform anfällt. Zur ersten Gruppe gehören das *Hametlag*verf. (HARSTOFF- u. METALL A.-G.), das *DPG-Schleuderverf.* (DEUTSCHE PULVERMETALLURG. G.M.B.H.), das *DPG-Druckverdünnungsverf.* u. das *RZ-Verf.* (HÜTTENWERKE HUOKINGEN A. G.). Die Arbeitsweise dieser Verff. wird beschrieben. Zur zweiten Gruppe gehören das *Vogt-Verf.* u. das *Verf. von LUYKEN u. KIRCHBERG*, bei denen das Fe-Pulver durch Red. reiner Erze oder Erzkonzentrate gewonnen wird. Auch Walzzunder kann als Ausgangsmaterial verwendet werden. Sehr reines Fe-Pulver läßt sich ferner nach dem *Carbonylverf.* u. auf elektrolyt. Wege herstellen. Der Einfl. der Herstellungsweise auf die Pulvereigg., wie Schüttgewicht, Korngröße, Kornart, D., Preßverh. sowie der Einfl. der Pulverart auf die physikal. u. mechan. Eigg. der fertigen Sinterwerkstücke werden erläutert. (Arch. Metallkunde 2. 289—95. 1948 [ausg. 15/1. 1949].) 393.6474

Friedrich Erdmann-Jesnitzer, *Stand der deutschen Leichtmetallschweißung*. Es wird ein Überblick über die wärmetech. Grundregeln für das Leichtmetallschweißen, die Legierungstechnik für Grund- u. Zusatzwerkstoffe u. die Methodik der Entwicklung rißfrei verschweißbarer Legierungen gegeben. Als günstigste Legierung hat sich die Al-Mg-Legierung mit 3,5(%) Mg, 0,6 Si, 0,45 Mn erwiesen. Der Einfluß des H<sub>2</sub>-Gehaltes wird in Vgl. mit Stahl erörtert u. es werden Punktschweißungen mit außergewöhnlich großen Stromzeiten, sowie ein neues kombiniertes Stumpfabbremschweißverf. nach RIETSCH beschrieben. — Schrifttum. (Technik 4. 26—31. Jan. 1949. Berlin.) 393.6506

W. Küntscher, *Metallurgische Fragen beim Schweißen größerer Blechdicken*. Risse treten bei u. nach dem Schweißen meist kontraktionslos auf u. sind eng mit der Trennbruchempfindlichkeit des Grundwerkstoffes verbunden. Daher sollten möglichst trennbruchempfindliche Stähle, das heißt gut desoxydierte Stähle mit zusätzlicher N- u. S-Bindung eingesetzt werden. Derartige Stähle sind z. B. die *Izett-* u. *Allotstähle*, die etwa 0,6—1% Mn u. nachweisbare Gehh. an freiem Al enthalten. Auch das Zulegieren von Ti hat sich bewährt. Die Stähle werden ferner durch Walz- u. Schmiedehärtung u. Hochtemperaturglühung bei 1150° trennbruchempfindlicher. Für die Beurteilung der Werkstoffe werden die Kerbschlagprobe nach Reckalterung (FRY), die Aufschweißbiegeprobe u. die Spaltbruchbiegeprobe empfohlen. Hingewiesen wird auf Besonderheiten beim Schweißen warmfester Stähle in der Hochdrucktechnik u. das Schweißen mit hochlegierten austenit. Stählen. (Technik 4. 5—8. Jan. 1949. Leuna.) 393.6506

Bernard Blickman und Newton Blickman, *Das Schweißen von rostsicherem Stahl in Helium*. Schutzgasschweißung mit He (*Heli-welding*) von rostsicheren Stählen kann bei Blechdicken von 0,01—3,16 in. (0,25—4,8 mm) erfolgreich durchgeführt werden. Geschweißt wird am besten mit Gleichstrom. Kohlenelektroden werden bei Handschweißungen, W-Elektroden bei halb- oder vollautomat. Schweißung verwendet. Richtlinien für Schweißgeschwindigkeit, Elektrodendurchmesser usw. (Weld. J. 27. 945—50. Nov. 1948. Weehavken, N. J., S. Blickman Inc.) 393.6506

W. I. Lainer, *Elektrolytisches Beizen der Metalle*. Erörterung bekannter kathod. u. anod. elektrolyt. Beizverf. von Eisen- u. Stahlegierungen mit Angaben der Elektrolytenzus., der Arbeitsmeth. u. ihrer Vorzüge gegenüber den rein chem. Verfahren. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 132—38. Juli/Aug.) 310.6515

R. Billinger, *Untersuchung über den Einfluß von hochfrequenten Wechselströmen bei der elektrolytischen Abscheidung von Chrom*. Da die galvan. Metallabscheidung durch mit hochfrequentem Wechselstrom überlagerten Gleichstrom verschied. Vor-



teile bieten soll (höhere Stromausbeute, bessere Metallverteilung, dichtere Metallschichten), wurden vom Vf. Verss. zur Feststellung des Einfl. von Wechselstrom von 116—30800 kHz, bes. bei der Cr-Abscheidung, durchgeführt. Es konnte in keinem Fall eine vorteilhafte Beeinflussung der Cr-Abscheidung festgestellt werden. Auch bei der Vernicklung u. bei der Verkupferung ist das Ergebnis negativ. (Arch. Metallkunde 2. 131. 1948 [ausg. 7/10].) 382.6518

G. T. Bachwalow, *Der Einfluß der Porosität auf die Korrosionsbeständigkeit von Chromüberzügen auf Stahl*. Mehrschichtige Überzüge mit einer Dicke von 26—29  $\mu$ , die nach der Polierung der Zwischenschichten durchschnittlich 6—8 Poren auf 1 qcm Oberfläche aufweisen, halten eine 48 std. Korrosionsprüfung in einer Kammer mit zerstäubter 3%ig. NaCl-Lsg. aus. Solche Überzüge können auch einen Korrosionsschutz von Stahl unter leichten Betriebsbedingungen gewährleisten. Schichten von 31—37  $\mu$ , die nach der Polierung der Zwischenschichten im Mittel 3—5 Poren auf 1 qcm Oberfläche besitzen, halten unter gleichen Bedingungen 3 Tage aus. Überzüge mit über 38  $\mu$  Schichtdicke, die nach der Polierung keine Poren mehr haben, halten länger als 4 Tage die Korrosionsprüfung in einem Nebel 3%ig. NaCl-Lsg. aus. Solche Überzüge sind zum Korrosionsschutz unter schweren Betriebsbedingungen geeignet. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 5—9. Jan./Febr.) 310.6518

A. W. Turkowskaja und G. Ss. Reweko, *Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit eines Zinküberzuges und einer Zinklegierung durch Chromierung*. Durch Chromierung wird die Korrosionsbeständigkeit sowohl eines Zn-Überzuges als auch einer Zn-Legierung mit 3,9—4,3 (%) Al, 0,9—2,9 Cu, 0,02—0,06 Mg, Rest Zn, in feuchter Atmosphäre um das 7fache erhöht. In mit SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> angereicherter Luft dagegen wird sie nur unwesentlich verbessert, in Meerwasser steigt sie um das 2fache. In heißem (80°) Leitungswasser wird sie für einen Zn-Überzug um das 5fache, für die Zn-Legierung um das 8—12fache erhöht. In allen Fällen wurden die besten Ergebnisse durch 5 Sek. langes Eintauchen in Dichromatlg. erzielt. Die Chromierung verleiht dem Zn ein schönes Aussehen. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 67—68. März/April.) 310.6528

Dings Magnetic Separator Co., übert. von: Robert L. Manegold, Shorewood, und Ira H. Wynne, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Sintern von Erzen*. Magnet. oder nichtmagnet. Erze werden in Mischung mit Brennstoff auf einem Rost aus permanent oder induktiv magnetisierten Stäben, die vorzugsweise abwechselnd im oberen Teil negativ u. im unteren Teil positiv u. umgekehrt geladen sind, ausgebreitet. Dann wird der Brennstoff entzündet u. durch angesaugte Frischluft verbrannt, wobei die Sinterung der Erze rasch vor sich geht. — Zeichnungen. (A. P. 2 456 136 vom 20/4. 1945, ausg. 14/12. 1948.) 802.6375

James Fernando Jordan, Huntington Park, Calif., V. St. A., *Lenkung metallurgischer flüssiger Stoffe*. Geschmolzene Metalle oder Schlacken werden, während sie in feuerfest ausgekleideten Rinnen fließen, geregelt u./oder gelenkt durch auf die Oberfläche der fl. M. gerichtete Preßgasstrahlen. Zu diesem Zweck wird der Druck des Preßgases entsprechend eingestellt u. die Düse für das ausströmende Preßgas gemäß der gewünschten Lenkung des Flüssigkeitsstromes geformt. Als Preßgas kann ein inertes Gas, wie N<sub>2</sub>, verwendet werden. Es kann aber auch ein oxydierendes oder reduzierendes Gas benutzt werden, falls Oxydation oder Red. erwünscht sind, z. B. CO zu Red. des Cu<sub>2</sub>O im Cu. Das Gas kann kalt sein, es kann aber auch durch Verwendung eines brennbaren Gemisches von Gas u. Luft den Schmelzen zusätzlich Wärme zugeführt werden. (A. P. 2 457 083 vom 27/6. 1947, ausg. 21/12. 1948.) 802.6381

Chase Brass & Copper Co., Inc., Waterbury, übert. von: Donald K. Crampton, Marion, Paul E. Persersen und Maurice L. Wood, Waterbury, Conn., V. St. A., *Einschmelzen von Messingspänen*. Die auf eine Temp. nahe unter ihren F. vorerhitzten u. desoxydierten Späne läßt man in langsamem Strom in bereits vorgeschmolzenes Messing einfallen. Die Vorerhitzung wird zweckmäßig in einem über dem Schmelzbad befindlichen Schneckenförderer vorgenommen, wo ihnen heiße reduzierende Gase u. Zn-Dämpfe aus dem Schmelzraum entgegenströmen. Die Zn-Dämpfe schlagen sich auf den Spänen nieder, die gleichzeitig desoxydiert werden. In den Spänen enthaltenes Fe wird ebenfalls desoxydiert u. mit diesen sofort von dem Metallbad aufgenommen, so daß man eine homogene Legierung erhält, in welcher ein etwaiger Fe-Geh. nicht stört. (A. P. 2 446 637 vom 8/11. 1945, ausg. 10/8. 1948.) 818.6433

\* Aktieselskapet Norsk Aluminium Co., übert. von: Erling Brodal und Henning Guldhav, *Verwertung der Rückstände aus Al-Schmelzöfen*. Rückstände von Al-Schmelzen,



die C, Alkalivorbb. u. F enthalten, werden mit einem Zusatz von Flußspat- u. Quarzmehl versehen, gesintert, ausgelaugt u. die Lsgg. in bekannter Weise auf Alkalifluoride verarbeitet. (N. P. 73 140, ausg. 1/3. 1948.) 805.6443

**H-P-M-Development Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: Lloyd D. Richardson, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung von Formkörpern* aus Metallpulver. Das Pulver wird in einer Form aus einem unmagnet. Stoff mit geringer elektr. Leitfähigkeit, z. B. aus Glas, oder einem anderen keram. Stoff, in manchen Fällen auch aus Graphit, gepreßt u. dabei mittels Hochfrequenzstrom auf Sintertemp. erhitzt. Man erzielt einen formgetreuen Körper, der keiner Nachbearbeitung bedarf. (A. P. 2 437 127 vom 1/10. 1945, ausg. 2/3. 1948.) 818.6475

**P. R. Mallory & Co., Inc.**, übert. von: Franz R. Hensel, Earl I. Larsen und Earl F. Swazy, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Gesinterte Legierung für elektrische Kontakte*, bes. solche, die starken Erschütterungen ausgesetzt sind, z. B. für Flugzeugmotore. Die Legierung besteht aus 85—95(%) eines hochschm. Carbides (von W, Mo, Ti, Zr, V, Ta oder Nb), 2—10 Cr u. 0,5—5 Ag. Die Werkstoffe sind bes. verschleißfest u. zerstäuben nicht, so daß die Bldg. einer pulverförmigen Schicht auf der Kontaktfläche, die den Stromübergang stark behindert, vermieden wird. Bei Kontakten, die hohen Temp. ausgesetzt sind, verwendet man zweckmäßig als Tragkörper eine Legierung mit einem ebenso niedrigen Wärmeausdehnungskoeff. wie die Kontaktlegierung, z. B. Invar oder Stähle mit 30—40 Ni, ferner Kovar oder Fernico mit 28 Ni, 18 Co, Rest Fe, oder Fernichrome mit 37 Fe, 30 Ni, 25 Co, 8 Cr, oder reine Fe-Cr-Legierungen. (A. P. 2 439 570 vom 10/11. 1942, ausg. 13/4. 1948.) 818.6477

**Thompson Products, Inc.**, übert. von: Robert A. Kempe, Cleveland, O., V. St. A., *Behandlung von Tellerventilen*. Durch Anblasen mit Stahlschrot wird der in der Führung hin- u. hergehende Teil des Ventilschaftes kaltgehärtet. Die nicht zu härtenden Ventiltteile (Teller u. Schaftende) werden durch eine Gummiabdeckung geschützt. Der durch den Schrotstrahl aufgeraute Schaftteil wird nachbearbeitet u. auf Endmaß gebracht. — Wesentliche Erhöhung des Abnutzungswiderstandes u. der Oberflächenhärte ohne Verminderung des Korrosionswiderstandes. (A. P. 2 436 928 vom 2/9. 1944, ausg. 2/3. 1948.) 835.6491

**United Chromium, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: Frank Passalacqua (Frank Passal), Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von rissigen Chromüberzügen auf Metallgegenständen*. Um auf elektrolyt. Wege Chromüberzüge mit netzartigen Rissen herzustellen, wird als Bad eine im Verhältnis 125 : 1 verd. Grundlsg. benutzt, die in 1 Liter W. 250 g CrO<sub>3</sub> u. 2 g SO<sub>4</sub> in Form eines Sulfates enthält. Die Cr-Abscheidung findet bei 145° F (63° C) u. einer Stromdichte von 2,5 Amp/sq. in. (39 Amp/qdm) statt. Anschließend erfolgen eine Hitzebehandlung von 2 Stdn. bei 500° F (260° C) u. eine elektrolyt. Ätzung bei 140° F (60° C) in einem Bade, welches in 1 Liter W. 25 g CrO<sub>3</sub>, 175 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2 g dreiwertiges Cr enthält, bei einer Stromdichte von 0,5 Amp/sq. in. (8 Amp/qdm). Die Hitzebehandlung kann auch bei 350° F (177° C) (2 Stdn.) oder bei 212° F (100° C) (1¼ Stdn.) vorgenommen werden. (A. P. 2 450 296 vom 25/8. 1944, ausg. 28/9. 1948.) 834.6519

**Carnegie-Illinois Steel Corp.**, N. J., übert. von: Elmer F. Harris, Birmingham, Ala., V. St. A., *Elektrolytische Zinnüberzüge*. Um auch bei verhältnismäßig hohen Stromdichten noch dichte, guthaftende Sn-Überzüge auf elektrolyt. Wege herstellen zu können, wird bei Verwendung einer Sn-Anode als Elektrolyt eine wss. Lsg. benutzt, die im Liter 10—60 g Sn, 35—100 g Phenolsulfonsäure, 1—9 g Dioxydiphenylsulfon u. 0,005—2 g monobutylphenylphenolsulfonsaures Na enthält. Die Sn-Abscheidung erfolgt bei einer kathod. Stromdichte von wenigstens 20 Amp/sq. ft. (2 Amp/qdm). (A. P. 2 450 794 vom 5/10. 1945, ausg. 5/10. 1948.) 834.6525

**Carnegie-Illinois Steel Corp.**, N. J., übert. von: Harry S. Schutte, Carnegie, Pa., V. St. A., *Elektrolytische Herstellung von Weißblech*. Durch Kaltbearbeitung hergestellte Stahlstreifen werden spannungsfrei gegläht u. anschließend durch Kugelstrahlen behandelt. Hierauf werden die Streifen kontinuierlich in einer Verzinnungsanlage elektrolyt. mit einem Sn-Überzug von 0,0001—0,0001 in. (0,00025—0,0025 mm) Dicke versehen. Das durch die Kugelstrahlbehandlung hervorgerufene Ansehen der Oberfläche bleibt auf diese Weise erhalten, so daß ein matter, glitzernder Überzug entsteht. Das so hergestellte Weißblech wird zu Behältern verarbeitet. Es kann ohne weitere Oberflächenbehandlung bedruckt werden. (A. P. 2 434 290 vom 5/3. 1941, ausg. 13/1. 1948.) 804.6525

## IX. Organische Industrie.

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: Everett Gorin, Dallas, Tex., V. St. A., *Chlorieren von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Als Chlorüberträger dient



HgCl<sub>2</sub>, das in der Dampfphase z. B. nach der Formel  $\text{HgCl}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl} + \text{Hg}$  reagiert. Die Temp. soll zwischen 500 u. 650° liegen u. die Zeitdauer so gewählt sein, daß mindestens 35% u. höchstens 90% des HgCl<sub>2</sub> zu Hg red. sind. Die Reaktionsprodd. werden fraktioniert u. gegebenenfalls zusammen mit unverändertem HgCl<sub>2</sub> u. KW-stoff wieder in den Prozeß zurückgeführt. An Hand eines Schemas wird der gesamte Arbeitsgang ausführlich dargestellt. Beispiele für Methanchloride. (A. P. 2 451 821 vom 26/1. 1946, ausg. 19/10. 1948.) 823.424

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Verbesserungen bei der Herstellung von 1.1.2-Trichloräthan*. Cl<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>Cl (I), das als nicht brennbares Lösungsmittel u. als Rohprod. zur Herst. anderer chlorierter KW-stoffe, bes. ClCH:CHCl, verwendet werden kann, erhält man dadurch, daß man bei 35° nicht übersteigenden Temp. u. in Ggw. von akt. Licht Cl<sub>2</sub>, HCl u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in einen fl., inerten, chlorierten KW-stoff [z. B. I selbst, allein oder zusammen mit (CHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(II)] einleitet. II entsteht ebenfalls bei der Rk. u. kann als Lösungsm. u. als Zwischenprod. zur Herst. von Cl<sub>2</sub>C:CHCl verwendet werden. Wenn bei Temp. von -20°, 0° u. 35° gearbeitet wird, erhält man I u. II im Verhältnis 85:15, 65:35 u. 15:85. (E. P. 597 993, ausg. 9/2. 1948.) 813.424

\* Peter J. Thurman und John Downing, *Chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe*. Man erhitzt in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Gefäß (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (I) u. 2—3% (bezogen auf I) PCl<sub>5</sub> zum Sieden u. schiebt dann mittels einer mit feinen Löchern versehenen Scheibe am Boden des Gefäßes Cl<sub>2</sub> durch das Reaktionsgemisch, bis die Temp. auf 103—105° ansteigt. Von dem nicht umgesetzten I wird dann das erhaltene Cl<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>Cl durch fraktionierte Dest. abgetrennt. Alkylsubstituierte Verb. von I können in ähnlicher Weise chloriert werden, z. B. CH<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl zum CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl u. (CH<sub>2</sub>CHCl)<sub>2</sub> zum CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CHClCH<sub>3</sub>. (E. P. 599 288, ausg. 9/3. 1948.) 813.424

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij und Raymond S. Airs, *Dihalogenide aliphatischer Monoolefine*. In einer kontinuierlich im Gegenstrom arbeitenden Chlorierungsapp., in der sich 2,3 (g) SnCl<sub>4</sub> u. 3,4 Dichlorhexan (I) in 67 Hexen (II) befinden, leitet man im Verlauf von 125 Min. 43 Cl<sub>2</sub> hindurch u. fügt in dieser Zeit weitere 3,4 I, die 2,3 SnCl<sub>4</sub> enthalten, tropfenweise hinzu. Das Reaktionsgefäß wird durch kontinuierliche Zugabe von II am oberen Teil des Gefäßes gefüllt gehalten, während das Endprod. unten abgezogen, mit HCl u. H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet u. fraktioniert dest. wird. Man erhält 73 (61% bezogen auf II) I, Kp. 163—173°, u. 8 nicht umgesetztes II. (E. P. 599 545, ausg. 15/3. 1948.) 813.424

\* British Celanese Ltd., *1-Cyclohexyl-3-butanol*. Hydriert man 2-(1.2.5.6-Tetrahydrophenyl)-vinylmethylketon (I) in der 16fachen Menge A. in Ggw. der 2fachen Menge (bezogen auf I) RANEY-Ni<sup>6</sup> Stdn. bei 35° mit H unter einem Druck von 1200 lbs./sq. in., so erhält man nach der Vakuumdest. des vom Ni u. A. befreiten Filtrats in 89%ig. Ausbeute *1-Cyclohexyl-3-butanol*, Kp., 90—94°. — Zur Herst. von I werden zuerst CH<sub>2</sub>:CHCHO u. (CH:CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zum 1.2.5.6-Tetrahydrobenzaldehyd (II) umgesetzt, II dann in Ggw. von KOH mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO behandelt u. das W. entfernt. (E. P. 599 365, ausg. 10/3. 1948.) 813.446

Sharples Chemicals Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: John L. Eaton, Trenton, und John F. Olin, Grosse Ile, Mich., V. St. A., *Kondensation von Olefinverbindungen mit Schwefelwasserstoff*. Bei der Herst. von Mercaptanen u. Thiöthern kondensiert man ein Olefinpolymer mit 8—20 C-Atomen mit H<sub>2</sub>S in mol. Überschuß u. in fl. Phase unter überatmosphärr. Druck in Ggw. eines Katalysators, wie BF<sub>3</sub>, HF, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SbF<sub>5</sub> oder BeCl<sub>2</sub> u. red. den Druck im Reaktionsgemisch, wobei ein Teil des überschüssigen H<sub>2</sub>S verdampft, die Temp. des Reaktionsgemisches absinkt u. mindestens ein Teil des Katalysators im Reaktionsgemisch verbleibt. Man erhält durch diese Arbeitsweise bes. gute Ausbeuten. — So kann man aus Triisobutylen u. fl. H<sub>2</sub>S im Verhältnis 1:2 u. in Ggw. von 1,7% BF<sub>3</sub>, wenn man erst bei -30° arbeitet, dann durch Entspannen des Druckes einen Teil des H<sub>2</sub>S verdampft, wodurch die Temp. auf -60° absinkt, tert. Dodecylmercaptan in 96%ig. Ausbeute erhalten. — 2 Zeichnungen erläutern das Verfahren. (A. P. 2 443 852 vom 22/8. 1944, ausg. 22/6. 1948.) 813.509

General Electric Co., übert. von: Charles P. Haber, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Orthosilicate*. Aliphat. Ester der Kieselsäure erhält man in einfacher Weise durch Umsetzen von Mg<sub>2</sub>Si mit Alkoholen. Die Umsetzung verläuft bei Verwendung von Methylalkohol wie folgt:  $\text{Mg}_2\text{Si} + 8 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si} + 2 \text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 4 \text{H}_2$ . Bei schwer mit Mg<sub>2</sub>Si in Rk. tretenden Alkoholen kann man so verfahren, daß man die Rk. zuerst mit einer geringen Menge eines reaktionsfähigen Alkohols einleitet u. dann mit dem anderen Alkohol, dessen Silicat man herstellen will, zu Ende führt. — 130 g Mg<sub>2</sub>Si trägt man langsam im Verlauf von 2 Stdn. in 1500 ccm wasserfreien Methylalkohol,



der sich in einem mit einem Rückflußkühler ausgerüsteten 3-Liter-Kolben befindet, ein. Das entwickelte Gas wird abgeführt u. wird gemessen. Der Kolben wird, da während der Rk. eine beträchtliche Wärme entwickelt wird, mit Eis gekühlt. Nach beendeter Rk. werden 110 g Methylsilicat aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Ein weiteres Beispiel beschreibt die Herst. von Äthylsilicat aus  $Mg_2Si$  u. absol. Alkohol. Die Rk. verläuft hier nicht unter so großer Wärmeentw. wie bei der Herst. von Methylsilicat, so daß Kühlen nicht nötig ist. — Die erhaltenen Verbb. dienen zur Herst. von Alkylmethoxysilanen oder sind Ausgangsprödd. zur Herst. von reiner Kieselsäure. Tetramethylsilicat findet auch Verwendung, um die Widerstandsfähigkeit von Papier gegen Feuchtigkeitseinfl. zu erhöhen. (A. P. 2 445 576 vom 19/6. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 813.573

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Edward M. Filachione, Philadelphia, und Charles H. Fisher, Albington, Pa., V. St. A., *Kontinuierliches Verfahren zur Überführung von Milchsäure in Polymilchsäure*. Die kontinuierliche Selbstveresterung von Milchsäure zu Polymilchsäure unter gleichzeitiger Entwässerung wss. Milchsäurelsgg. führt man in der Weise durch, daß man Milchsäure, vorteilhaft in 60 bis 90%ig. Stärke, laufend in eine auf 100—175°, vorteilhaft 140—160°, erhitzte Kolonne in der Art einführt, daß das W. kontinuierlich unter vermindertem Druck (10—15 mm Hg) abdest. u. die entstandene Polymilchsäure kontinuierlich abgezogen wird, wobei zweckmäßig saure Veresterungskatalysatoren in einer Menge von 0,1 bis 2,0% (bezogen auf die Milchsäure) der Milchsäure vor ihrem Eintritt in die erhitzte Zone zugegeben werden. — Die Ergebnisse von unter verschied. Bedingungen durchgeführten u. in einer Tabelle aufgezeichneten Verss. zeigen, daß durch das Verf. beträchtliche Mengen von Milchsäure mit dem W. überdestillieren u. so wss. Lsgg. von Milchsäure ausgezeichnete Qualität ergeben. So wird bei einem Vers. ein Kondensat erhalten, das 49,1% Milchsäure enthält. Es können also reine Milchsäurelsgg. u. Polymilchsäure gleichzeitig hergestellt werden. Durch Hydrolyse u. erneute Dest. kann aus der Polymilchsäure ein großer Teil der ursprünglichen Milchsäure im Destillat zurückerhalten werden. (A. P. 2 438 208 vom 10/7. 1943, ausg. 23/3. 1948.) 813.680

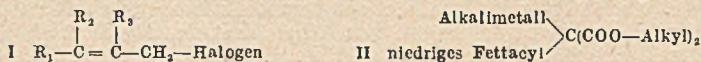
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., *Dialkylester von Dicarbonsäuren* erhält man in guter Ausbeute durch Elektrolyse einer methylalkohol. Lsg. eines Monoalkylesters einer Dicarbonsäure, die mit Trimethylamin (I) in solch einem Ausmaß teilweise neutralisiert ist, daß die Lsg. pro Mol neutralisierten u. nicht neutralisierten Monoester 0,3—0,8 Mol Trimethylaminmonoestersalz enthält. Man arbeitet bei einer Anodenstromdichte von ca. 0,2 bis 1,0 Amp/qcm u. bei Temp. von 0—55°. — So erhält man durch Elektrolyse einer methylalkohol. Lsg. mit einem Gesamtvolumen von 850 ccm, die 1,7 Mol Monomethylsebacat (II) u. 0,721 Mol I enthält, in 1,5 Stdn. bei einer Anodenstromdichte von 0,875 Amp/qcm bei 30° 1,192 Mol II u. 0,225 Mol *Dimethylsebacat*. Die Stromausbeute beträgt 57,6%. In ähnlicher Weise erhält man Diäthylsebacat. Die Dialkylsebacate können als *Plastifizierungsmittel* u. zur Herst. von *Sebacinsäure* u. *Nylonzwischenprödd.* verwendet werden. — Eine zur Durchführung des Verf. geeignete Elektrolysiervorr. wird beschrieben. (A. P. 2 439 425 vom 1/4. 1946, ausg. 13/4. 1948.) 813.700

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Lyell C. Behr und Richard S. Schreiber, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung der N,N'-Bis-(diäthylaminoalkylamide) zweibasischer aliphatischer Carbonsäuren*. Man läßt ein amidbildendes Deriv. einer Dicarbonsäure mit einem Dialkylaminoalkylamin reagieren u. isoliert das erhaltene Diamid der Formel  $R_2 \cdot N-A-NH-B-NH-A-N \cdot R_2$ , worin A ein zweiwertiges KW-stoff-Radikal, vorzugsweise Polymethylen, B ein Diacylradikal einer Dicarbonsäure u.  $R_2$  ein einwertiges KW-stoff-Radikal, vorzugsweise Alkyl mit 1—5 C-Atomen, darstellen. Die Herst. von *N,N'-Bis-(2-diäthylaminoäthyl)-sebacamid* (I) aus Diäthylsebacat u. Diäthylaminoäthylamin geht z. B. gemäß der folgenden Gleichung vor sich:  $C_2H_5OOC-(CH_2)_8-COOC_2H_5 + 2 NH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-NH-CO(CH_2)_8-CO-NH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (I) +  $2 C_2H_5OH$ . — Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 51,7 (Teilen) Diäthylsebacat u. 50 Diäthylaminoäthylamin langsam in einem mit Fraktionierkolonne u. senkrecht stehendem Kühler versehenen gläsernen Reaktionsgefäß auf 150° u. beläßt das Gemisch bei dieser Temp. 1,5 Stdn., bis A. übergeht. Durch langsame Steigerung der Reaktionstemp. während 8 Stdn. auf 210° werden insgesamt 14,6 Teile A. abdestilliert. Der gekühlte lichtgelbe Rückstand wird dann aus einem Gemisch von 9 PAe. (Kp. 30—75°) u. 1 Bzl. kryst., wobei 55 krystallines I erhalten werden, F. 78—79°, unlösl. in W. u. PAe., schwerer lösl. in A., sehr leicht lösl. in Benzol. (A. P. 2 438 200 vom 4/3. 1946, ausg. 23/3. 1948.) 819.702

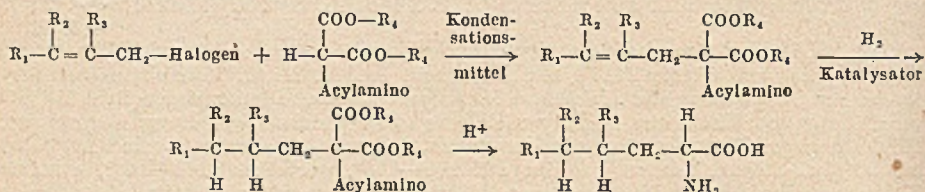
Winthrop-Stearns Inc., New York, übert. von: Sydney Archer, Albany, und Noel F. Albertson, East Greanbush, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Leucin*. dl-Leucin



erhält man durch Kondensation von einem  $\Delta^2$ -Alkenylhalogenid, z. B. Methallylhalogenid der Formel I, worin  $R_1$ ,  $R_2$  u.  $R_3$  H oder eine Alkylgruppe sein kann, mit einer Verb. der allg. Formel II, z. B. Alkylacetylaminomalonat, wie Äthylacetylaminomalonat,



katalyt. Red. des Kondensationsprod., Hydrolyse u. Decarboxylierung des Reaktionsprod. zur  $\alpha$ -Aminosäure. Der Vorgang kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



$R_1$ ,  $R_2$  u.  $R_3$  können sein H oder Alkyl,  $R_4$  kann sein Alkyl. Man kondensiert z. B. 3-Chlor-2-methylpropan mit Äthylacetylaminomalonat u. erhält über das 2-Acetylmino-2-carbäthoxy-4-methyl-4-pentenoat das dl-Leucin. (A. P. 2 445 817 vom 22/9. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 819.836

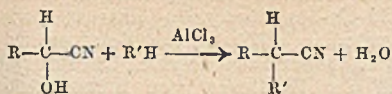
American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Ingenieur Hechenbleikner, Stamford, Conn., V. St. A.,  $\beta$ , $\beta'$ -Dicyandiäthylcyanamid, das, in die entsprechenden Amine, Amide, Säuren u. Ester übergeführt, als Zwischenprod. zur Herst. von Kunstharzen u. Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet werden kann, erhält man durch Umsetzen von Acrylonitril (I) mit Cyanamid (II) in Ggw. von alk. Kondensationsmitteln in Mengen von 0,005—1% des Gesamtgewichts der Umsetzungsteilnehmer. — Ein Gemisch von 10 ccm einer wss. 20%ig. NaOH-Lsg. u. einer wss. 22%ig. (42 g enthaltenden) II-Lsg. gibt man tropfenweise zu 212 g I, erhitzt unter Rückfluß u. rührt dabei. Man entfernt dann das überschüssige I u. das W. durch Dest. unter vermindertem Druck (15 mm), kryst. den kristallinen Rückstand aus W. nochmals um u. erhält in 98%ig. Ausbeute (145 g)  $\beta$ , $\beta'$ -Dicyandiäthylcyanamid, F. 54°, als flockige weiße Masse. (A. P. 2 443 504 vom 19/7. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 813.1008

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Vladimir N. Ipatieff, Chicago, und Carl B. Linn, Riverside, Ill., V. St. A., Dehydratisieren von Alkylketonen. Durch Erhitzen von 150—450° in Ggw. einer katalyt. wirkenden wss. Lsg. eines Fe-, Co- oder Ni-Salzes dehydratisiert man Alkylketone, bes. Aceton (I) zum Mesitylen (II). — Einen drehbaren Stahlautoklav von 850 ccm Fassungsvermögen beschickt man mit 157 (g) I, 20 W. u. 10 NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, führt H<sub>2</sub> bis zu einem Druck von 100 at ein u. erhitzt 12 Stdn. bei 250°. Das Reaktionsprod. besteht aus 155 einer oberen u. 20 einer unteren Schicht. Die Dest. der oberen Schicht ergibt 115 nicht umgesetztes I, 14 W., 4,5 einer von 60—160° sd. zum größten Teil aus Mesityloxyd (III) bestehenden Fl., 3,5 einer II-Fraktion u. 1,6 einer höhersd. Fraktion. — Erhitzt man 394 I u. 50 Fe-Chlorid 3 Stdn. bei 200° u. einem Druck von 10 at, so erhält man neben 11 eines zum größten Teil aus Isobutylen (IV) bestehenden Gases 230 nicht umgesetztes I, 8 III, 10 II, 9 Isophoron (V), 54 einer über 220° sd. Fl. u. 72 W., Essigsäure u. andere Produkte. Arbeitet man bei 300° u. nicht bei 200°, so erhält man 23 eines IV enthaltenden Gases, 180 nicht umgesetztes I, 10 III, 8 II, 3 V, 35 einer über 220° sd. Fl. u. 135 W., Essigsäure u. schlammartige Rückstände. (A. P. 2 443 732 vom 18/4. 1945, ausg. 22/6. 1948.) 813.1146

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Reginald Thomas Foster, Birkenhead, und Nicholas Bennett, Dilton, England, Herstellung von Dichlorphenolen. Man schm. Phenol u. leitet Cl<sub>2</sub> in das geschmolzene Gut ein. Die Temp. steigt auf 80—100°. Hat man durch Messung festgestellt, daß 3,8—3,9 Atome Cl pro Mol Phenol verbraucht sind, so leitet man noch solange Cl<sub>2</sub> ein, bis der E. einer gezogenen Probe 34—36° beträgt. Die Cl<sub>2</sub>-Zufuhr wird nun unterbrochen. Man erhält ein rohes 2,4-Dichlorphenol (I), welches durch fraktionierte Dest. bei 110 mm Hg-Druck gereinigt werden kann. Die zwischen 145 u. 150° übergehende Fraktion besteht in der Hauptsache aus I u. enthält nur geringe Mengen von 2,6-Isomeren. (A. P. 2 440 602 vom 25/7. 1945, ausg. 27/4. 1948. E. Prior. 21/4. 1943.) 819.1259

Mallinckrodt Chemical Works, übert. von: August H. Homeyer, Webster Groves und Janet S. Splitter, St. Louis, Mo., V. St. A., Diarylacetonitrile erhält man durch Umsetzen von aromat. Oxyacetonitrilen mit einem aromat. KW-stoff in Ggw. von





AlCl<sub>3</sub> entsprechend nebenst. Gleichung. 4,5 Liter wasserfreies C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, u. 7 lbs. techn. wasserfreies AlCl<sub>3</sub> versetzt man im Abzug in einem mit Kühler, Rührer, Thermometer u. Zuflußrohr versehenen 12-Liter-Gefäß bei 10—20° unter Rühren in 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. mit 1330 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)CN (I), erhitzt das Reaktionsgemisch langsam auf 75°, hält 1 Stde. bei dieser Temp., kühlt ab u. versetzt vorsichtig unter Köhlen mit 3 Liter H<sub>2</sub>O. Man entfernt das überschüssige C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> mit Wasserdampf, entfernt das zuerst fl. u. dann erstarrende Prod. durch Abfiltrieren u. kryst. dieses Rohprod. (1680 g) aus 5 Liter Methanol unter Zugabe von Aktivkohle um. Durch erneutes Umkrystallisieren aus Methanol erhält man in 76%ig. Ausbeute (1464 g) reines *Diphenylacetonitril*, F. 73—75°. In ähnlicher Weise erhält man aus I u. Toluol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> nach dem Umkrystallisieren des erhaltenen Rohprod. in 49%ig. Ausbeute *Phenyl-p-tolylacetonitril*, F. 60 bis 62°. Entfernt man aus den Mutterlaugen das Lösungsm., so erhält man einen öligen Rückstand, aus dem durch Vakuumdest. noch die isomeren *Phenyltolylacetonitrile*, Kp.<sub>3</sub> 120—125°, erhalten werden können. (A. P. 2 443 246 vom 9/12. 1946, ausg. 15/6. 1948.) 813.1619

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: George R. Lake und Josephine M. Stribley, Long Beach, Calif., V. St. A., *Abtrennung und Gewinnung reiner Thiophene aus ihren Gemischen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Petroleumfraktionen (I) durch azeotrope Destillation*. Bei Verwendung von I, welche aromatisch, naphthen-, paraffin-, u. olefin. KW-stoffe enthalten, wird die azeotrope Dest. in mehreren Stufen ausgeführt. — Eine Petroleumfraktion, welche neben *Thiophen* u. *Benzol* noch Paraffin-, Naphthen- u. Olefin-KW-stoffe enthält, wird unter Zusatz von *Dioxolan* (II) azeotrop destilliert. Dabei geht zunächst ein Gemisch von II mit den Paraffin-KW-stoffen, dann von II mit den Naphthen-KW-stoffen, dann von II mit den Olefinen u. in der 4. Stufe ein Gemisch von II mit *Bzl.* über. In der Destillationsblase bleibt fast reines *Thiophen* zurück. — Zur Abtrennung von *Methylthiophen* aus einer *Toluol* enthaltenden Petroleumfraktion wird die azeotrope Dest. unter Zusatz von *1,3-Dioxan*, *Piperidin*, *Propionitril* oder *Pyridin* ausgeführt. — Enthält die Petroleumfraktion *Dimethylthiophene* u. *Xylol*, so wird *Trioxan* oder *Pyrrrol* zugesetzt. (A. P. 2 439 777 vom 18/9. 1944, ausg. 13/4. 1948.) 808.2906

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

E. Schulman, *Das Färben der Zellwolle und Zellwoll-Mischmaterialien*. Es wird auf die Bedeutung der Kenntnis der Faserzus. des Färbegutes für den Färber hingewiesen u. einige schnell durchführbare Untersuchungsmethoden (Brennprobe, Lösungs- u. Anfärbeverss.) werden besprochen. Anschließend geht Vf. auf das Färben von Zellwolle ein. — Prakt. Hinweise werden gegeben. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 228—29. Okt. 1948.) 104.7000

T. H. Morton, *Diffusion von Farbstoffen in Cellulose*. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse von WHITTAKER, NEALE, BOULTON, MORTON, STANDING, WILSON u. CRANK über Theorie u. Praxis der Cellulosefärbung: Diffusion; physikal. Chemie der Färbvorgänge (Gleichgewicht der Farbstoffabsorption, Färben von Viscosefilmen u. -garn; Einfl. von Substantivität auf Diffusion, Färben in einer begrenzten Flotte, Halbwertzeit, der elektr. Effekt); Diffusion anderer substantiver Prodd.; Mol.-Theorie des Färbens von Cellulose; Färbereipraxis (Klassifizierung von Farbstoffen für prakt. Zwecke). — 12 Abb., 2 Tabellen, 8 mathemat. Formeln. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 39 bis 49. Febr. 1949. Courtaulds Ltd., England.) 285.7002

—, *Neue Farbkarten. Chlorantine Fast Blue 2 RLL* (CLAYTON ANILINE CO. LTD.), lichtechter Farbstoff für mit Harnstoff-Formaldehyd knitterfest ausgerüstete Textilien aus Baumwolle, Viscose- oder Kupferseide bzw. -zellwolle. — *Solophenyl Blue 4 RL* (GEIGY CO. LTD.), ein neuer Farbstoff aus der Solophenylreihe mit hervorragenden Echtheitseigg., gut geeignet für alle Cellulosefasern. (Dyer Text. Printer, Bleacher Finisher 100. 771. 31/12. 1948.) 104.7020

Martin Fichtner, *Dampfersparnis durch geschlossene Kufen in Färberei- und Bleichereibetrieben*. Prakt. Hinweise für den Färber. (Melliand Textilber. 30. 115—16. März 1949. Stuttgart.) 104.7020

Justin-Mueller (Justinus Mullerus), *Zur Theorie der Beizenfärbungen*. Einleitende Ausführungen über die Öl- u. Fettbeize mit besonderem Hinweis auf das Alt- bzw. Javanerrot. Hinsichtlich des Altrots wird bemerkt, daß die Unterss. von HALLER einen Einblick in das verwickelte Altrrotkomplex gegeben haben. Vf. beschreibt dann



seine Verss., die er zur Aufklärung des Alizarinrotkomplexes durchgeführt hat. Die Konstitutionsformeln für Türkischrotöl, Altöl (Al-Ca-Stanni-oxyoleo-alizarat) sowie für Neurot (Al-Ca-ricinoleo-alizarat) werden aufgestellt. Während des Beizvorgangs mit Bichromat u.  $H_2SO_4$  auf Wolle bildet sich bas. chromschwefelsaures Chromoxyd (Chromsulfochromat). Der Reaktionsverlauf auf der Wollfaser wird formelmäßig wiedergegeben. In analoger Weise erfolgt eine Beschreibung des Beizvorgangs mit rohem Weinstein u. Bichromat, wobei bas. chromoxymalonsaures Chromoxyd (Chromoxymalochromat) entsteht. Beim Chromsud mit Ameisensäure erhält man ein bas. chromameisensaures Chromoxyd auf der Faser (Formulierung.) Formelmäßig erfaßt werden der Blauholz (Hämatein)-Schwarzkomplex u. der Alizarincyanin-Marineblaukomplex. In entsprechender Weise wie die Chrombeize werden auch die Eisen- u. Kupferbeize besprochen. (Melliand Textilber. 30. 26—29. Jan. 63—66. Febr. 1949. La Madeleine.) 104.7020

Josef Kny, *Über die Verwendung von Indanthrenfarbstoffen für Wollgarne*. Es werden genaue Arbeitsvorschriften zum Färben von gröberen, starken wollenen Handarbeitsgarnen mit Indanthrenfarbstoffen gegeben. (Vgl. Hvg, Amer. Dyestuff Reporter 37. [1948.] 365.) (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 20—21. Jan. 1949.) 104.7020

H. R. Hadfield und D. N. Shering, *Die Anwendung von Chromfarbstoffen<sup>2</sup> bei Textilien aus Nylon*. Auf der Suche nach einer Meth., Nylon (I) bes. echt zu färben, wurde das Färben von I mit Chromfarbstoffen untersucht, die sich ähnlich wie saure Farbstoffe verhalten. 1g I nimmt aus einem Gemisch von Kaliumbichromat u. Ameisensäure bei  $pH$  2,8—3,0 u. 70—95° in wenigen Min. Chromsäure auf. Da I Aminogruppen enthält, wird die Chromsäure ebenso gebunden wie HCl oder egalisierende saure Farbstoffe. Mit Chromfarbstoffen gefärbtes I nimmt wegen der Blockierung der Aminogruppen zunächst weniger Chrom auf, nach 60 Min. jedoch mehr, da eine Red. von 6- zu 3-wertigem Cr unter Freiwerden von  $NH_3$ -Gruppen erfolgt. In Testverss. wurde gezeigt, daß die Red. von Chromaten durch Ameisensäure von den Chromfarbstoffen katalysiert wird. Um die für die Komplexbldg. erforderliche Menge an 3-wertigem Chrom zu erhalten, wurden Reduktionsmittel zugesetzt u. folgendes Rezept ausgearbeitet: Man beginnt bei kaltem Bad (Farbstoff u. 1% Eisessig) u. treibt in 20 Min. auf 95 bis 100°. Nach 10 Min. werden 3% Ameisensäure (85%ig.) zugesetzt u. bis zur Erschöpfung gefärbt, dann gibt man 0,5% K- oder Na-Bichromat zu u. chromiert 1 Stunde. Zur Red. versetzt man mit 2,5%  $Na_2S_2O_3$  u. beendet die Färbung nach weiteren 30 Minuten. Vff. erhielten Färbungen mit ungewöhnlich hohen Echtheitszahlen. Die Bldg. der Komplexe wurde durch Reflexionsmessungen nach SELLING (vgl. C. 1948. II. 1129) an gefärbtem I bestimmt u. der fördernde Einfl. von  $Na_2S_2O_3$  bewiesen. — 9 Abb., 2 Tabellen. (J. Soc. Dyers Colourists 64. 381—86. Dez. 1948. Manchester, Imp. Chem. Ind. Ltd. Dyehouse Labor.) 285.7020

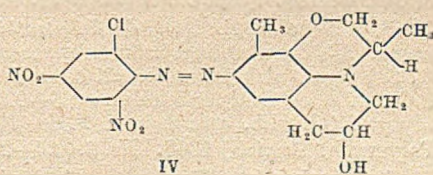
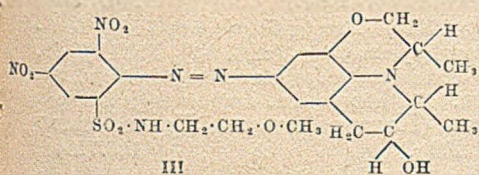
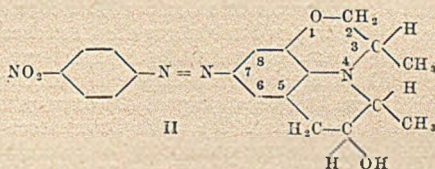
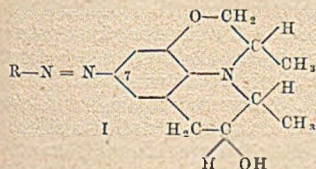
Dan River Mills, Inc., *übert. von: William B. Carroll jr., Schoolfield, Va., V.St.A., Gefärbte Celluloseäther und Färben von Textilstoffen mit diesen*. Es wird ein Verf. zum gleichmäßigen Färben von Natur- oder Kunstfasern, -fäden, -garnen oder -geweben aus Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, regenerierter Cellulose, Celluloseestern, thermoplast. linearen Polyamiden mit langer C-Atomkette, Vinylkunstharzen oder Glas mit gefärbtem Alkylcelluloseäther, z. B. mit Oxäthylcellulose, beschrieben. Man färbt den ursprünglich in fein verteilter, fester, wasserunlös., alkalilösl. Faserform vorliegenden Alkylcelluloseäther durch Behandeln in festem Zustande mit gelösten Farbstoffen u. Entwicklungslsgg., die zum Färben von Rohbaumwolle geeignet sind, z. B. mit einem Küpenfarbstoff u. anschließender Oxydation. Das neue Verf. besteht darin, daß man den Alkylcelluloseäther in einer wss. Ätzalkalilsg. löst, den Textilstoff bei Lufttemp. mit dieser Alkalilsg. — gegebenenfalls durch Klotten — u. alsdann mit einer Säurelsg. behandelt, welche letztere den gefärbten Alkylcelluloseäther auf den Textilfasern ausfällt, u. das Gut schließlich wäscht u. trocknet. Außer Küpenfarbstoffen kann man auch Direktfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Naphthole, Indigosole, Algosole oder bas. Farbstoffe zum Färben des Alkylcelluloseäthers verwenden. Das neue Verf. eignet sich auch zum Färben von Textilstoffen aus Fasergemischen. Das gefärbte Gut zeigt nicht nur eine wesentliche Verbesserung in der Gleichmäßigkeit des Farbtones, sondern auch eine auffallende Erhöhung der Lichtechtheit der Färbungen. — Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 448 515 vom 5/9. 1947, ausg. 7/9. 1948.) 812.7021

United States Gypsum Co., *übert. von: Alexander Adams, Chicago, Ill., V. St. A., Herstellung gleichmäßig quellender Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Alginate, Kohlehydratgummi*. Methylcellulose (50 lbs.) wird mit kochendem, W. (185 lbs.) verrührt, bis keine Klumpen an Ungelöstem vorhanden sind; man gibt kaltes W.



zu, bis 550 lbs. W. vorhanden sind, u. rührt in 50 lbs.-Portionen 970 lbs. eines Füllstoffes wie Sehlämmkreide ein u. trocknet die Paste in einer Trockenmühle zu einem feinen Pulver, das sich leicht mit weiteren Füllstoffen ohne Klumpenbildung zu Farbmischungen mischen läßt. (A. P. 2 441 927 vom 5/10. 1942, ausg. 13/5. 1948.) 811.7023

Eastman Kodak Co., übert. von: Joseph B. Dickey, Rochester, N. Y., und James G. Mc. Nally, Kingsport, Tenn., V. St. A., Herstellung von Trimethylenbenzomorpholinazofarbstoffen durch Kupplung eines diazotierten prim. arom. Amins der Bzl.- oder Naphthalinreihe mit einem 4.5-Trimethylenbenzomorpholin, welches in 7-Stellung keinen Substituenten enthält. Die Azoverb. hat die allg. Formel I. Als Kupplungskomponente kommen z. B. folgende diazotierte Amine in Betracht: p-Nitroanilin, o-Chlor-p-nitroanilin, o-Brom-p-nitroanilin, o-Cyan-p-nitroanilin, o-Methylsulfonyl-p-nitroanilin, o-Acetyl-p-nitroanilin, o-(N-Äthylsulfamyl)-p-nitroanilin, o-Trifluormethyl-p-nitroanilin, o-Methyl-p-nitroanilin, o-Methoxy-p-nitroanilin, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, o-Nitroanilin, o-Nitro-p-chloranilin, 2,4-Dinitroanilin, 6-Chlor-2,4-dinitroanilin, 6-Brom-2,4-dinitroanilin, 2,4-Dinitro-6-(N-methylsulfamyl)-anilin, 6-Acetyl-2,4-dinitroanilin, 6-Cyan-2,4-dinitroanilin, 6-Methyl-2,4-dinitroanilin, 6-Methoxy-2,4-dinitroanilin, p-Aminoacetophenon, p-Toluidin, m-Toluidin, p-Aminoacetanilid, m-Trifluormethylanilin, 3-Chlor-6-methoxyanilin, 4-Chlor-3-trifluormethylanilin u. 4-Nitro-1-aminonaphthalin, ferner 2-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure, 2-Amino-3,5-dinitrobenzolsulfonsäure, Dianisidindisulfonsäure, 3-Methyl-4-(4-nitro-2-sulfofenylazo)-anilin, 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure, 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure. — Geeignete Morpholinkupplungskomponenten sind: 4.5-Trimethylenbenzomorpholin, 3-Methyl-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 3-Äthyl-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 8-Methyl-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 8-Chlor-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 8-Methoxy-4.5-trimethylen-



benzomorpholin, 8-Acetamino-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 6-Methyl-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 6-Acetamino-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 4,5-(2-Oxytrimethylen)-benzomorpholin, 6-Acetamino-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin, 6-Chlor-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin, 3-Methyl-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin, 8-Methoxy-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin, 3,8-Dimethyl-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin, 2-Methyl-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 2-Methyl-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin, 6-Methoxy-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 8-Brom-4.5-trimethylenbenzomorpholin, 8-Chlor-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin u. 3-Methyl-8-chlor-4.5-trimethylenbenzomorpholin. — 13,8 g p-Nitroanilin werden in ein Gemisch von 200 ccm W. u. 36 g 36%ig. HCl eingetragen u. diazotiert. Die kalte Diazolsg. wird in eine Lsg. von 21,9 g 3-Methyl-4.5-(1-methyl-2-oxytrimethylen)-benzomorpholin in verd. HCl unter Zusatz von Eis eingetragen. Dabei entsteht das 7-(p-Nitrophenylazo)-3-methyl-4.5-(1-methyl-2-oxytrimethylen)-benzomorpholin von der Formel II. Der gebildete Farbstoff wird abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Mit diesem Farbstoff werden Textilien aus Acetatkunstseide oder Nylonseide aus einer wäss. Suspension in roten Tönen gefärbt. — 2,4-Dinitro-6-(N-β-methoxyäthylsulfamyl)-anilin wird diazotiert u. mit 3-Methyl-4.5-(1-methyl-2-oxytrimethylen)-benzomorpholin in essigsaurer Lsg. gekuppelt. Es bildet sich das 7-[6-(N-β-Methoxyäthylsulfamyl)-2,4-dinitrophenylazo]-3-methyl-4.5-(1-methyl-2-oxytrimethylen)-benzomorpholin (III). Dieser Azofarbstoff färbt Textilien aus Celluloseacetatseide oder aus Nylonseide in blauen Tönen. — Aus diazotiertem 6-Chlor-2,4-dinitroanilin u. 3,8-Dimethyl-4.5-(2-oxytrimethylen)-benzomorpholin in salzsaurer Lsg. entsteht das 7-(6-Chlor-2,4-dini-



trophenylazo)-3.8-dimethyl-4.5-(2-oxyltrimethylen)-benzomorpholin (IV), welches in roten Tönen färbt. (A. P. 2 448 869 vom 15/11. 1945, ausg. 7/9. 1948.) 808.7053

\*British Celanese Ltd., 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (I), ein Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen, erhält man in 85%ig. Ausbeute durch Bromieren von 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (II) bei ca. 0° in einer wss. sauren Lsg., die ein anorgan. Salz, wie NaCl, KCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthält. Das Salz wird in solch einer Konz. (2—4%) verwendet, daß I in dem Maße, wie sie sich bildet, ausfällt u. Nebenrkr. auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben. — Eine Lsg. von 1000 (g) II in 4000 ccm H<sub>2</sub>O versetzt man mit 80 NaCl u. 254 HCl (D. 1,18), kühlt die Lsg. auf 0° u. gibt langsam in einer Zeit von 5 Stdn., in der I ausfällt, eine Br.-Lsg. von 54 Br, 241 HCl (D. 1,18) u. 236 H<sub>2</sub>O hinzu. Löst man I durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit. 4650 W. u. Erhitzen auf 80°, so bleibt als unlösl. Nebenprod. 1-Amino-2.4-dibromanthrachinon zurück. Man filtriert ab u. fällt dann I durch Zugabe einer wss. Salzlsg. zum Filtrat aus. (E. P. 598 797, ausg. 26/2. 1948.) 813.7059

Fr. Eppendahl, *Qualitative Analyse der wichtigsten Faserarten für die Färberei*. Wittenberg, Lutherstadt: A. Ziemsen Verlag. 1948. (151 S.) 1 Tabelle, DM 7,—. — Der Autor hat sich der mühevollen Arbeit unterzogen, die in der Fachliteratur verstreuten Untersuchungsmethoden für textile Faserstoffe zu sammeln, nachzuprüfen und zu einem systematischen Analysengang zusammenzustellen. Der Inhalt des Buches zeichnet sich nicht nur durch die Fülle des Materials aus, sondern auch durch die Klarheit der Anordnung und die vollendete Form der Ausführung, wodurch besonders dem weniger Geübten die Durchführung der Faseranalyse wesentlich erleichtert wird. In einer Tabelle sind die charakteristischsten Faserreaktionen zusammengefaßt. 104.7020

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

O. A. Guinau, *Die Stabilisierung der Druckerschwärze*. Druckerschwärze stellt eine Suspension dar, die entweder nach der Kondensations- oder der Dispersionsmeth. oder nach einer Kombination beider Methoden erhalten wird. Aus näher beschriebenen Gründen wird für den Farbträger eine Teilchengröße von 1—2  $\mu$  für die günstigste gehalten. Auf Grund formelmäßiger Überlegungen werden die Bedingungen erörtert, denen eine Druckerschwärze entsprechen soll, wobei u. a. festgestellt wird, daß Standöl sich als Bindemittel besser eignet als oxydiertes Leinöl. Zusammenfassend wird festgestellt, daß es erforderlich ist, die Druckerschwärze zu stabilisieren, daß uns aber die Möglichkeiten hierzu nur qualitativ bekannt sind u. quantitativ experimentell ermittelt werden müssen. (Chim. Peintures 11. 52—56. Febr. 1948.) 164.7104

N. N. Sabolotnyi, *Über die Schutzschichten beim Schmelzen typographischer Legierungen*. Als Schutzmittel beim Schmelzen von Typenmetallen (z. B. 84% Pb, 12% Sb, 4% Sn) eignet sich Bitumen mit oder ohne oxydierende Vorbehandlung in Ggw. von MnO<sub>2</sub>, in einer Schichtdicke von 0,5—0,8 cm. Bei höherschm. Legierungen kommen polycycl. C-Verbb. von hohem F. in Frage. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. Nr. 2. 25—27. Febr.) 185.7104

Carl Becher jr., *Eisenlacke*. Nach einigen kurzen Ausführungen über das Aussehen u. die Eigg. der Eisenlacke geht Vf. auf die zur Herst. von Eisenlacken erforderlichen Rohstoffe ein. Behandelt werden die lackbildenden Grundstoffe, die Verdünnungsmittel (Lösungsmittel), Pigmente u. Stabilisatoren sowie die Trockenmittel (Sikkative). Eingegangen wird auch auf die Fabrikation der Eisenlacke, wie auf das Schmelzen der Grundstoffe, Pigmentieren, Verdünnen der Schmelzen, u. Kollieren der fertigen Lacke; ferner wird ein Überblick über die Fabrikationseinrichtungen (schematische Darstellungen) gegeben. Auch Rezepturen zur Herst. von Eisenlacken werden angeführt. (Straßen- u. Tiefbau 2. 315—21. Nov. 1948.) 104.7116

I. Ss. Wassermann, „*Toner*“-Lacke. Die Lackbldg. von Litholrot R in Ggw. von Kolophoniumseife u. unter Teilnahme von Ca<sup>++</sup> führt zu einer starken Erhöhung der Reinheit der Farbttönung u. der Färbekraft. Es werden 40% Kolophoniumseife eingeführt, 20% der erforderlichen Menge BaCl<sub>2</sub> durch CaCl<sub>2</sub> ersetzt u. die Erhitzungsdauer auf 2 Stdn. erhöht. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. 26—27. Jan.) 185.7116

I. W. Wyssotzki, *Eine intensive Methode der Kiefernharzgewinnung*. Vf. schlägt die Anbringung von 2 Reihen von je 3 V-Schnitten übereinander zwecks Gewinnung von Harz bei einem nach Ablauf von 3 Jahren zu schlagenden Kiefernbestande vor. (Лесная Промышленность [Holzindustrie] 1948. Nr. 3. 22—24. März.) 146.7170

—, *Synthetische Stoffe in der Augenheilkunde*. Die sogenannte „Kontakt“- oder „Adhäsionslinsen“ aus Polyacrylsäureestern müssen durch Pressen hergestellt werden.



da Spritzguß nicht die erforderliche opt. Reinheit aufweist u. meist etwas streifig wird. Für die Herst. von Brillengestellen können *Polyäthylenderiv.*, *Cellulose-acetat*, *-acetylbutylrat* u. *-propional* verwendet werden. — 24 Abbildungen. (Mod. Plastics 25. 75—81. Juli 1948. American Optical Co.) 121.7176

—, *Ballonhüllen aus Kunststoff*. Für die Herst. von Frei- u. Fesselballonen mit *Heliumfüllung* für meteorolog. Zwecke sind *Polyäthylenerverb.*, z. B. „*Visqueen*“ bes. geeignet. Aus Visqueenfolien von 1 mm Stärke konnten Ballons von 70 ft. größtem Durchmesser u. 100 ft. Höhe hergestellt werden, die mit He-Füllung 20 Meilen hoch stiegen. — 4 Abbildungen. (Mod. Plastics 25. 100—101. Mai 1948. Chicago, Ill., King Corp.) 121.7186

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Warren W. Johnstone, Riverside, Ill., V. St. A., *Synthetische trocknende Öle*. Eine gasförmige u./oder fl. Olefine enthaltende KW-stoff-Fraktion wird mit HF unter einem zur Aufrechterhaltung des Flüssigkeitszustandes der Mischung erforderlichen Druck (der unterhalb 500 lbs/sq. in liegt) innig verrührt, so daß eine Mischung oder Emulsion von KW-stoff u. HF entsteht, die Reaktionstemp. liegt dabei zwischen 50 u. 200° F (10 u. 93° C). Nach Vollendung der Rk. läßt man absetzen u. trennt hierauf die KW-stoff-Schicht von der HF enthaltenden Katalysatorschicht, die hauptsächlich Säure u. organ. Verdünnungsmittel enthält. Aus der letzteren wird die Säure in einer bes. hierfür vorgesehenen Zone durch Dest., Behandlung mit W. u./oder wss. Alkali abgetrennt u. in die Reaktionszone zurückgeführt. Der HF-freie Rest wird schließlich noch, gegebenenfalls gelöst in einem inerten Lösungsm., mit einem alkal. reagierenden Mittel behandelt, um noch vorhandene freie Säure zu neutralisieren, so daß ein gereinigtes, säurefreies, trocknendes Öl erhalten wird. (A. P. 2 440 477 vom 29/11. 1943, ausg. 27/4. 1948.) 819.7093

Sun Chemical Corp., übert. von: Richard A. Denton, Riverton, N. J., V. St. A., *Druckfarben*, die durch Einw. von W. oder Dampf „getrocknet“ werden u. zu diesem Zwecke Proteine, wie Prolamin u. Zein, oder Schellack, Kolophonium oder mit W. ausfällbare synthet. Harze enthalten, werden zur Erhöhung ihrer Beständigkeit bei Luftfeuchtigkeiten bis zu 40% mit einem Zusatz von 5—43% eines *aliphat. Alkylolaminresinates* versehen. Eine Druckfarbe besteht z. B. aus 8 (Gew.-Teilen) Zein, 6,5 *Triäthanolaminresinat*, 12 Phenolharz, 18 Dipropylenglykol, 30 Diäthylenglykol u. 21,5 schwarzen u. blauen Farbpigmenten. (A. P. 2 436 954 vom 29/1. 1944, ausg. 2/3. 1948.) 805.7105

Universal Oil Products Co., übert. von: Herman S. Bloch, Chicago, Ill., V. St. A., *Kunstharz*. Man kondensiert in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Metallhalogenidkatalysators 1. ein Alkylbenzol mit nicht mehr als 2 CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Toluol, Xylol, Mono-, Diäthylbenzol oder solche enthaltende KW-stoff-Fractionen), 2. ein 1- oder 2wertiges Phenol oder einen Phenoläthyl-, -methyl- oder -phenyläther mit nicht mehr als 2 Kern-CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Phenol, Kresol, Xylenol, Naphthol, deren Methyl- oder Äthylhomologe, Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Anisol, Phenetol, Diphenyläther), 3. Dichlor-, -brom- oder -jodalkan mit 2—4 C im Mol.; an Katalysator verwendet man 5—15 Mol-% mehr als Phenol vorhanden ist, an Alkylbenzol wenigstens 10% des gesamten Reaktionsmaterials, an Phenol ca. 1/10 bis ca. 1/2 des gesamten Reaktionsmaterials u. an Dihalogenalkan 1—20 Mol pro Mol Alkylbenzol + Phenol. Man erhitzt auf 25—200°, vorteilhaft 50—100°, bis 1,1—1,9 Mol Halogenwasserstoff pro Mol Alkylbenzol + Phenol entwickelt sind. Die Reaktionsmischung wird dann verseift, die wss. Schicht vom organ. Material entfernt, das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial wird durch Wasserdest. entfernt u. der plast. Rückstand auf 90—210° bis zur Beendigung des Schäumens erhitzt. Man erhält nach Erkalten ein hartes, helles, klares Harz mit guter Löslichkeit in KW-stoff-Lösungsmitteln, in Chlor-KW-stoffen u. Lacklösungsmitteln. Man kann auch das Phenol erst nach teilweiser Kondensation zusetzen, wobei dann ein geringerer Katalysatorbetrag gebraucht wird. Bleibt man bei der Kondensation unter dem oben angegebenen Betrag an Halogenwasserstoff, so erhält man ein weiches Harz, das mit HCHO oder anderen Aldehyden oder Ketonkondensationsmitteln gehärtet werden kann. — Man erhitzt 0,5 (Mol) Xylol, 0,5 Anisol u. 2,5 Äthylendichlorid in Ggw. von 0,63 AlCl<sub>3</sub> bei 60—95°. Man unterbricht, wenn das Molverhältnis von Äthylendichlorid zu den gesamten aromat. Verb. 1,09 beträgt. Man erhält ein gelbes Prod. mit dem Erweichungspunkt 96° u. mit guter Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln. Die Harze dienen als Überzüge u. haften gut an Metall u. verschied. Holzsorten. (A. P. 2 453 298 vom 20/8. 1945, ausg. 9/11. 1948.) 811.7117

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Jack T. Thurston, Riverside, Conn., V. St. A., *Kunstharz* durch Verharzen einer Mischung aus HCHO oder Furfural-



dehyd u. der Verb.  $R_1 \cdot \text{CHSO}_3\text{M} \cdot \text{CHR}_X$ , worin  $R_1$  ein Oxyphenyl u. X COR', COOR, CN u.  $\text{NO}_2$ , M Metall, H oder  $-\text{HNR}_2\text{R}_3\text{R}_4$  u. R' einen aliphat., aromat. oder aliphat.-aromat. Rest u. R,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  H oder organ. Reste bedeuten. — Herst. von *o*-Oxybenzalaceton (I): 220 (Gewichtsteile) A., 244 Salicylaldehyd, 464 Aceton u. 600 W. werden gemischt u. 160 NaOH in 400 W. zugesetzt (Temp. nicht über 35°). Zuerst ausfallender gelber Nd. löst sich wieder; dunkelrote Lösung. Man rührt noch 1 Stde. u. neutralisiert mit 288 Eisessig. Leicht gelbe Krystalle. Umkrystallisieren aus Bzl., F. 137—138°. — Herst. von *Na*-1-(*o*-Oxyphenyl)-3-ketobutansulfonat,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHSO}_3\text{Na} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (II). Man erhitzt eine Mischung aus 162 I, 104 Na-Bisulfid u. 400 W. am Rückfluß, gibt zur völligen Lsg. 47 Äthylenglykolmonoäthyläther zu, kocht 3 Stdn. u. dampft auf dem Wasserbad unter red. Druck ab. Aus der konz. Lsg. fallen Krystalle. — Man erhitzt 6 konz. HCl in Lsg. in 48,6 II in Form der auf dem Wasserbad erhaltenen Lsg. auf 75°.  $\text{SO}_2$  entweicht. Man gibt 16,2 Formalin zu. Der Nd. verdickt zu einer thermoplast. M. u. wird später hart, er wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 75° erwärmt, aus der Fl. entfernt u. 4 Stdn. bei 100° gehärtet. Man kann auch statt bei 75° bei 25° arbeiten, braucht dann aber 5 Tage bis zur Beendigung der Verharzung. — Ebenso sind die Herst. von *o*-Oxy-*m*-methoxybenzalaceton (F. 69—70°), *K*-1-(*o*-Oxy-*m*-methoxyphenyl)-3-ketobutansulfonat (F. 179°), *o*-Oxybenzalmethyläthylketon (F. 108°), *K*-1-(*o*-Oxyphenyl)-3-ketopentansulfonat (F. 134°), des gleichen Na-Salzes u. die Verharzung des letzteren mit Formalin, die Herst. von *o*-Oxybenzalmethylisobutylketon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (F. 101°), *K*-1-(*o*-Oxyphenyl)-3-keto-5-methylhexansulfonat u. Verharzung des letzteren mit Formalin angegeben. Statt Aceton können andere Ketone wie Methyläthyl-, Methylisobutyl-, Methylhexyl-, Di-*n*-butyl-, Methylbenzylketon, Acetophenon u. a. angewandt werden, allg. Verbb. mit akt. Methyl- oder Methylengruppen wie Cyanessig-, Croton-, Sorbin-, Butter-, Propion-, Bernstein-, Malon-, Oxallessig-, Dinitro-3,5-*o*-toluylsäure, deren Ester oder Amide, Croton-, Sorbin-, Propion-, Hept-, Phenylacetaldehyd, Aceto-, Propio-, Croton-, Bernsteinsäurenitril, Nitromethan, -äthan-, -propan-, -butan, 1-Nitropropylen, 1-Nitrooctylen-2. Man kann die Sulfonate auch durch Behandeln der Benzylidenverbb. mit Halogenwasserstoff u. Rk. mit Sulfid herstellen. Der zur Verharzung verwendete HCHO oder Furfuraldehyd kann zum Teil durch andere Aldehyde ersetzt werden. Auch können bei der Verharzung zur Erhöhung der Kationenaktivität andere Verbb. wie Phenole, andere aromat. Sulfonsäuren, ferner Harnstoff, Dicyandiamid, Melamin, Sulfonamide zugegen sein. Man kann die Harze vor der Gelbldg. auf einen geeigneten Träger wie Diatomcenerde, Ton, Kohle aufbringen u. sie in Mischung mit anderen kationakt. Material verwenden. Sie dienen zur Reinigung von W., Zuckersäften, von W. aus Pb-Röhren, Entfernung von Schwermetallen aus Nahrungsmitteln, Getränken, pharmazeut. Artikeln, zur Gewinnung von Metallen aus verd. Lsgg. wie Au aus Meerwasser, Cr aus Cr-Gerblsgg., Ag aus photograph. Bädern, zur Absorption von Gasen wie  $\text{NH}_3$  oder Aminen, zur Red. von  $\text{Fe}^{+++}$  zu  $\text{Fe}^{++}$ , von Mn-Ionen. (A. P. 2 440 669 vom 21/6. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 811.7179

General Electric Co., übert. von: Birger W. Nordlander, Schenectady, N. Y., V.St.A., Herstellung von Kunstharzen durch Mischpolymerisation von ungesättigten Alkyden und ungesättigten Estern von halogenierten aromatischen Säuren. — Man erhitzt 25 (Teile) Diäthylenglykolmaleat u. 25 Diälyltetrachlorphthalat (I) mit 0,25 Benzoylperoxyd 1 Tag auf 80° u. 1 Tag auf 100° u. erhält ein sehr zähes, hartes, leicht getrübbtes, unlösl. u. unschmelzbares Harz. Entsprechend kann man Dipropylenglykol- u. Glycerolcyclohexylmaleat mit I polymerisieren. I erhält man, wenn man 232 Allylalkohol, 298 Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. 27,6 d-Campfersulfonsäure ca. 13 $\frac{1}{2}$  Stdn. bei 85—90° hält, wobei über eine kurz gekühlte Abnahmekolonnen ein Destillat übergeht. Man gibt dann 116 Allylalkohol zu u. erhitzt 3 Stdn., wäscht den Rückstand mit W. u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutral, extrahiert das viscose Öl mit Ac., trocknet den Ae. über  $\text{CaCl}_2$ , dest. ab u. dest. die Fl. bei Kp.<sub>16</sub> 189—191°. Das Destillat wird aus PAe. umkrystallisiert. I hat F. 73—74°. — Die erhaltenen Polymerisate sind je nach den angewandten Mengen u. Polymerisationsbedingungen weiche, biegsame oder kautschukartige oder harte Massen. Sie werden zum Imprägnieren, Überziehen zur Herst. von Gegenständen, bes. für elektr. Isolierzwecke verwendet. (A. P. 2 450 682 vom 30/4. 1946, ausg. 5/10. 1948.) 811.7183

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Henry A. Walter, Longmeadow, Mass., V. St. A., Herstellung von 3,5-Diamino-4-hydrotriazin-1-thiodioxyd-Harzen. — Man erhitzt eine Mischung aus 300 (Gew.-Teilen) wasserfreier Sulfaminsäure u. 255 Dicyandiamid 1 Stde. auf 120°, kühlt die Schmelze u. zerkleinert. Man extrahiert mit großen Mengen verd. NaOH u. fällt mit Säure ein weißes krümeliges Pulver, unlösl. in W. u. verd. Säure, lösl. in verd. Alkali, das 3,5-Diamino-4-hydrotriazin-1-thiodioxyd der Formel I. Man kann es mit Aldehyden u. Alkoholen zu Harzen kondensieren. I







des überschüssigen Allylalkohols fortgesetzt. Man macht mit konz. HCl leichtsauer. Die untere sich bildende Schicht wird mit Diisopropyläther extrahiert, die Ätherextrakte werden mit der oberen Schicht vereinigt, die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wird. Man entfernt den Äther u. dest. (flash distilled) unter red. Druck u. fraktioniert den Rückstand unter red. Druck. *Alloxyessigsäure* hat Kp.<sub>22</sub> 124—126°, 129 g davon mischt man mit 775 g Vinylacetat, 3 g Hg-Acetat u. 0,35 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1 g Tanninsäure u. kocht 1½ Stdn. am Rückfluß. Die Mischung bleibt über Nacht stehen. Man gibt 3 g Na-Acetat zu u. verdampft niedrigsd. Flüchtiges. *Vinylalloyacetat* hat Kp.<sub>28</sub> 78°; klare helle Flüssigkeit. 100 g davon werden mit 5 g Benzoylperoxyd im verschlossenen Glasgefäß bei 65° zu einem harten, klaren, leicht gelben Harz polymerisiert. (A. P. 2 448 246 vom 26/4. 1944, ausg. 31/8. 1948.) 811.7187

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Paul Swithin Pinkney, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung thermisch härthbarer Polymerisate*. Man erhitzt eine Mischung aus CO u. Äthylen (*Propylen, Butylen*), evtl. unter Zusatz geringerer Mengen einer weiteren polymerisierbaren Verb. wie Vinylacetat oder Diäthylmaleat, in Ggw. eines Peroxydkatalysators unter Druck u. behandelt das Polymere mit einem alkal. Stoff, bis das Polymere entsprechend einem Oxo-O-Verlust von wenigstens 5% ungesättigter geworden ist, worauf man HCHO oder solches abgebende Stoffe einwirken läßt; hierbei kann ein saurer Katalysator wie Malein-, Phthal- oder Citronensäure angewandt werden. Das erhaltene therm. härthbare Prod. kann bei 130—200° z. B. in Ggw. eines Härtemittels wie Melamin, Dicyandiamid gehärtet u. bei über 100 lbs./sq. in. geformt werden. Geringe Mengen Harnstoff- oder Phenol-HCHO-Harz können zugesetzt werden. Die Harze dienen als *Bindemittel für Furniere*, als *Klebmittel*, als *Schutz- u. Verzierungs-schicht* auf Metall oder Holz, als *Gewebefinish*, als *Drathisolierung*, als *Imprägniermittel* zum Härten von Holz, als *Bindemittel für Schleifmaterial*. — Man gibt in einen Ag-ausgekloidenen Druckkessel unter N<sub>2</sub> 100 (Gew.-Teile) Dioxan u. 0,5 Diäthylendioxyd, evakuiert u. drückt bis 250 at eine Äthylen-CO-Mischung mit 30% CO ein, hält 10 Stdn. bei 128—132° u. den Druck unter Nachdrücken neuer Mischung bei 600—700 at. Das Polymere wird auf der Heißwalze zur Entfernung von Dioxan gewalzt. Es enthält 42 Gew.-% CO u. zeigt bei 25° in CHCl<sub>3</sub> in 0,1 g/100 ml Konz. eine Intrinsic-Viscosität von 0,4; JZ. 5. 30 des Polymeren werden in 150 Dioxan, 125 Methanol u. 5 W. gelöst u. gekocht u. 2 KOH in 40 Methanol zugeben. Nach 1 Stde. gießt man in W., säuert mit HCl an u. filtriert. Man erhält ein gelbes zerreißbares Prod. (I), lösl. in Dioxan u. CHCl<sub>3</sub>, JZ. 154. Auf dem Metallschmelzpunktsblock erweicht es bei 120—130° u. bleibt bei 170° einige Min. thermoplastisch. 28 I werden mit 60 Holzmehl u. Paraformaldehyd, 0,7 Maleinsäure, 2 Al-Stearat u. 3,5 Melamin in der Kugelmühle gemischt u. 2 Min. bei 160° u. 1500 lbs./sq. in. geformt. — 27,5 I, 2,8 Polyvinylalkohol u. 41,2 W. werden 40 Stdn. in der Kugelmühle gemischt. Zu 30 dieser Dispersion gibt man 1,3 Maleinsäure u. 2,5 Paraformaldehyd u. streicht auf Holzplatten. Nach dem Trocknen verpreßt man die Platten 20 Min. bei 140° unter 200 lbs./sq. in. Druck. (A. P. 2 441 082 vom 13/6. 1945, ausg. 4/5. 1948.) 811.7187

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: John Richard Vincent, Newport, Del., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Chloropren* in Ggw. von Estern von Ketsäuren oder Dicarbonsäuren mit 5—19 C, die in Mengen von 0,05—5% angewandt werden; andere Polymerisationskatalysatoren können mit verwendet werden. Genannt sind der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Phenyl-, Toly-, Hexyl- oder Cyclohexylester der Acetessigsäure, Malonsäure, der Acetondicarbonsäure, Benzoylessigsäure, Propionyllessigsäure, Ketobernsteinsäure u. Diäthylmalonat. Größere Mengen anderer polymerisierbarer Verbh. können zugesetzt werden. — Man emulgiert 100 (Gew.-Teile) Chloropren, 0,7 S, 4 Nancyholzkolophonium, 0,25 Stearinsäure, 0,75 Daxad-11 (Na-Dinaphthylmethansulfonat), 0,9 NaOH, 168 W. u. 2 Acetessigsäureäthylester miteinander, indem man die wasserunlös. Anteile zu Chloropren gibt u. diese Mischung in der wss. Lsg. emulgiert. Die Temp. steigt auf 40°. Nach 40 Min. sind 47%, nach 120 Min. sind 61% polymerisiert. Man kann auch z. B. nach 80 Min. 40 ccm einer wss. Lsg. mit 5% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u. 2,5% K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> zusetzen u. erhält in 195 Min. 95,5% Ausbeute. (A. P. 2 451 787 vom 29/3. 1946, ausg. 19/10. 1948.) 811.7191

Fibro-Mold Specialties Inc., übert. von: Max Skolnik, Chicago, Ill., V. St. A., *Plastische Masse*, bestehend aus einer Mischung von *Roggenmehl* (I) u. einer konz. (22—30° Bé) *MgCl<sub>2</sub>*-Lsg. (II), der man etwas Vaseline zusetzt, um ihr die Klebrigkeit zu nehmen, oder Tung- oder Leinöl. Durch Zusatz von *Magnesit* (als MgCO<sub>3</sub> oder MgO) wird die M. selbsthärtend. Man mischt z. B. 25 (Teile) (I), 50 Magnesit, 50 Gips u. das gleiche Gewicht II. Die M. kann auf Isolierpappe aufgebracht werden u. als Wandbe-



kleidung dienen oder auf Textil- oder Drahtgewebe aufgebracht werden u. die Erhärtung durch Erhitzen beschleunigt werden. (A. P. 2 450 258 vom 22/12. 1945, ausg. 28/9. 1948.) 811.7195

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. Dogadkin, G. Bartenew und N. Nowikowa, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Kautschukvulkanisation*. VI. Mitt. *Veränderungen des Moduls der zweidimensionalen Dehnung bei der Vulkanisation von natürlichem und Butadienstyrolkautschuk*. Um eine frühzeitige Vulkanisation beobachten zu können, beanspruchen Vff. Kautschukfilme in beiden Dimensionen der Ebene durch Aufblasen zu Kugelkalotten u. messen Höhe u. Radius. Hierdurch sollen geringere plast. Deformationen auftreten. Der Modul wird nach TRELOAR berechnet. Zur Unters. gelangen füllstofffreie Mischungen aus „NK“ (Naturkautschuk) (I) u. „Buna S“ (II) mit 2—3% S, die aus Bzl.-Lsg. gegossen, getrocknet u. 10—160 Min. vulkanisiert werden. Außer den Festigkeitswerten wird der Geh. an gebundenem S bestimmt. Am deutlichsten tritt der Unterschied der beiden Kautschuktypen bei Gegenüberstellung von Modul zum Geh. an gebundenem S hervor. Während I ein spitz zulaufendes Optimum mit einem steil abfallenden Ast zeigt, treten bei II zwei hintereinander ansteigende Äste ohne wesentlichen Abfall zwischen diesen beiden auf. Vff. erklären den aufsteigenden Ast beim I mit der S-Brückenbildg. u. den absteigenden mit dem Abbauprozess durch O-Wirkung. Bei II wirkt dagegen außer dem S auch der O strukturbildend, letzteres wird durch den zweiten aufsteigenden Ast sichtbar. Das Optimum liegt dazwischen auf dem etwa waagrecht verlaufenden Teil der Kurve. Aus der Formel von TRELOAR wird  $\frac{dG}{dS} = \frac{\gamma 2kT_0}{m \cdot 100}$  ent-

wickelt, wobei  $dG/dS$  die Modulabhängigkeit vom gebundenen S,  $\gamma$  das Verhältnis des Geh. an monosulfid. gebundenem S zum gesamten gebundenen S,  $k$  die BOLZMANNSCHE Konstante,  $T$  die absol. Temp.,  $\gamma$  die D. des Vulkanisats,  $u$   $m$  das Atomgew. des S ist. Der aus der Gleichung errechnete Koeff.  $\gamma = 0,19$  für I stimmt gut mit dem mit Hilfe von Jodmethyl gefundenen Wert von 0,21 überein. Beim Butadienstyrolpolymerisat erhält man durch Berechnung  $\gamma = 0,76$  u. nach der Jodmethylmeth. 0,23. Diese Differenz deutet auf das Vorhandensein S-freier Bindungen der Mol.-Ketten, die durch therm. u. oxydative Prozesse bei der Vulkanisation entstanden sind. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 94—102. März/April 1948. Moskau, Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol., Lehrstuhl für Chem. u. Physik des Kautschuks.) 188.7226

I. A. Weinberg, *Eine weitere Vervollkommnung der Heißvulkanisationsmethode*. Neben anderen techn. Verbesserungsvorschlägen für die Fabrikation von Lederschuhen mit aufvulkanisierter Gummisohle wird zur Erhöhung der Binfestigkeit (um 50%) zwischen Sohle u. Oberteil die Einlage eines 0,5 mm starken Bandes aus einer unvulkanisierten kautschukreichen Mischung empfohlen. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 4. 10—13. April 1948. Fabrik „Skorochod“.) 188.7226

A. Jarrigon, *Kunstkautschuke und Naturkautschuk. Kontrolle des Rohprodukts*. Die in den V.St.A. im Laufe der GR-S-Produktion entwickelten Methoden zur Best. der Eigg. der Kunstkautschuke, bes. mit dem MOONEY-Plastometer, werden besprochen u. die von der I. G. Farbenindustrie angewandten Bestimmungsmethoden aufgezählt. Dann werden die Verss. besprochen, die Eigg. des Naturkautschuks zu standardisieren, wozu u.a. auch die Unterss. über Schwankungen der Eigg. mit der Jahreszeit oder mit der Art des Zapfens gehören. (Rev. gén. Caoutchouc 25. 357—61. Sept. 1948.) 134.7248

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: William D. Stewart, Akron, O., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Dienen allein, miteinander oder mit anderen polymerisierbaren Verbb. wie Acrylnitril, Styrol, Chloropren*; neben den üblichen Polymerisationskatalysatoren oder statt ihrer verwendet man sehr geringe Mengen (0,00001—0,05% des Monomeren) eines einfachen wasserlöslichen (0,1 g lösl. in 100 cm W. bei 20°) Salzes der Metalle der Gruppe VIII des Period. Syst., bes. von Fe, Co oder Ni. Die Polymerisationsdauer wird verkürzt, die Polymeren sind löslicher u. plastischer, die Vulkanisate besser. — Man hält z. B. eine Mischung aus 55 (Teilen) Butadien-(1,3), 45 Acrylnitril, 10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 1/2% ig. Lsg.), 250 emulgierender Lsg. (2% ig. wss. Myristinsäurelsg. zu 85% mit NaOH neutralisiert), 0,3 Diisopropylxanthogenat u. 0,01 Gew.-% (der Monomeren) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 40 Stdn. bei 30°. Das Polymere ist zu 42% in Aceton löslich. (A. P. 2 451 180 vom 13/2. 1943, ausg. 12/10. 1948.) 811.7237

Armstrong Cork Co., Lancaster, übert. von: Karl H. Weber, Lancaster, und Paul O. Powers, Manheim Township, Lancaster County, Pa., V. St. A., *Mischpoly-*



merisation von 15—40 (Gewichtsteilen) *p*-Methyl- $\alpha$ -methylstyrol (I) mit 85—60 eines konjugierten Diens, evtl. unter Mitpolymerisation von Acrylnitril oder Vinylestern. Ein Überschuß über 40% I in dem Gemisch polymerisiert nicht. I erhöht die Zugfestigkeit des Polymeren, bes. des Vulkanisats. Man erhält gute plast. kautschukartige MM., die ohne Weichmacher auf die Walze gegeben werden können. — Man rührt eine Mischung aus 130 (Gewichtsteilen) Butadien, 70 I, 300 W., 10 2-Amino-2-methylpropanol-1-oleat u. 0,4 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 288 Std. n. bei 25° u. koaguliert mit 5%ig. Essigsäure. 2% Phenyl- $\beta$ -naphthylamin werden eingewalzt. Die kautschukartige M. zeigt gute Klebrigkeit. (A. P. 2 450 028 vom 12/10. 1942, ausg. 28/9. 1948.) 811.7237

Nopco Chemical Co., übert. von: Richard Richter, Irvington, N. J., und John J. Miskel, Brooklyn, N. Y., V. St. A., Herstellung eines kautschukartigen Tallölderivates und seine Verwendung in Kautschukmischungen. Man behandelt Tallöle der verschiedensten Herkunft mit Peressigsäure (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Essigsäureanhydrid) u. erhält unter Verschwinden der Doppelbindungen  $-C=C- + HOOCOCH_3 \rightarrow COH-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} -OCOCH_3$ . Man kann an der Doppelbindung auch Glykolgruppen entstehen lassen, die mit Essigsäure verestert werden, oder sie mit HOCl behandeln u. die entstandenen Chlorhydrine mit essigsäuren Salzen behandeln. Tempp. bei 10—90°, sauer reagierende Stoffe als Katalysatoren, mit denen die Veresterung bei 100—250° durchgeführt wird. — Man gibt 450 (Gewichtsteile) Essigsäureanhydrid u. 105 28%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu 150 Tallöl (44% Kolophonium) u. bewegt die Mischung 7 Std. n. bei 80°, wonach Essigsäure abdest. wird. Man mischt dann mit 20 AlCl<sub>3</sub> u. hält 18 Std. n. bei 150°. Man erhält ein festes elast. Polymeres, das sich als Klebmittel für Gewebe, Leder, Papier eignet. — Ebenso kann man 150 Tallöl (44% Kolophonium), 150 Essigsäureanhydrid, 35 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 70° umsetzen, danach Essigsäure abdestillieren, mit 7½ AlCl<sub>3</sub> bis zur Lsg. bei 120° u. 18 Std. n. bei 150° erhitzen. 100 dieses Prod. (I), 30 Ruß, 2 S, 5 ZnO, 1 Stearinsäure, 1 Tetramethylthiuramdisulfid werden 20 Min. in der Form bei 40 lbs. Dampfdruck vulkanisiert. Man erhält eine kautschukartige, mäßig elast. M., Zugfestigkeit 800 lbs./sq. in. Verwendung für Dichtungen, Behälterverschlüsse, Stopfen, elektr. u. mechan. Isolierungen u. Bodenbelag. Sie dient in Mengen von 5—30 Gew.-% als Plastiziermittel für Natur- u. Kunstkautschuk, über 30% als Streckmittel. Man vulkanisiert eine Mischung aus 100 Buna S, 15 I, 50 Kanalaruß, 2 S, 5 ZnO, 1 Stearinsäure, 1 Beschleuniger 45 Min. in der Presse bei 40 lbs. Dampfdruck. (A. P. 2 451 173 vom 24/12. 1943, ausg. 12/10. 1948.) 811.7237

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

N. M. Konstantinow, Einfluß der Kohensäure in der Bodenluftschicht auf die Ernte der Zuckerrübe. Durch Luftdüngung mittels CO<sub>2</sub>, die durch Anreicherung der Bodenluftschicht mit CO<sub>2</sub> erreicht wird, wird bei gleichzeitiger Beregnung unter Feldbedingungen eine Steigerung der Zuckerrübenmasse wie auch des Zuckergeh. erzielt. Mit Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konz. in der Bodenluftschicht erhöht sich die geerntete M. u. bes. der Zuckergehalt. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 8. 58—64. Aug. 1948.) 240.7406

A. D. Girda und Je. A. Worobjewa, Behandlung der Zuckerrübe mit Kalk bei ihrer Aufbewahrung in Mieten. Verss. über die Wrkg. von CaO-Pulver oder Kalkmilch auf die Zuckerrübe bei ihrer Aufbewahrung in den Mieten bestätigten die Beobachtungen früherer Unterss. in der UdSSR. In den russ. Zentralgebenden wirkt sich eine solche Behandlung positiv aus (die Zuckerverluste betragen kaum 19—74% der n. Verluste ohne Kalkbehandlung). In der Ukraine ist die Wrkg. schwächer — die Zuckerverluste betragen ca. 70% der n. Verluste ohne Kalkbehandlung. In Kirgisien (Zentralasien) blieb die Kalkbehandlung ohne Wrkg., u. in Georgien war sie sogar schädlich. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 22. Nr. 12. 17—21. Dez. 1948.) 461.7408

P. I. Stassewski, Technologische Bedingungen zur Verarbeitung aufgetauter bzw. angefaullter Zuckerrüben. Die bei Zuckerrüben durch Frost entstehenden weitgehenden Veränderungen werden nach Vf. durch Hydrolyse der Pektinstoffe zum Protopektin u. seinen Zerfallsprodd. hervorgerufen. Außerdem wird die aufgetaute Zuckerrübe stark durch Bakterien zersetzt. Schleimstoffe bilden sich, ohne die Gefäße der Rübe zu verändern. Solche frostgeschädigten Rüben können mit Erfolg verarbeitet werden, wenn scharfe Diffusionsmesser von 5—6 mm bei langsamer Zirkulation der Säfte verwendet werden, die Diffusionsbatterie bei einer Temp. von nicht höher als 60° arbeitet, bei einem Batteriesatz von nicht mehr als 6—8 Diffuseuren. Das Prod. der Hydrolyse von Protopektin (Hydropektin) besteht aus Araban u. Pektinsäure. Die Pektinsäure wird schon in der Kälte durch Kalk ausgeschieden u. zum Teil gespalten in Essigsäure u. Methylalkohol (in der Wärme ist diese Spaltung vollkommen). Die Essigsäure läßt



sich durch Kalk leicht beseitigen als Calciumacetat, die verblichene Pektinsäure (Tetragalakturonsäure) bildet mit Kalksalzen einen gelben gelatineartigen, die Filtration äußerst erschwerenden Niederschlag. Die Zugabe von Kalk zu dem gewonnenen Saft erfolgte bereits in Meßgefäßen. Verss. der Zuckerfabrik Usinsk im Jahre 1946 ergaben Diffusionsaft mit 70 Einheiten. Die Filtration verlief normal. Das Schäumen beim Saturieren wurde beim Wiedererhitzen des Saftes auf 90° durch Zugabe einer geringen Menge Solaröl verhindert. Bei der 2. Saturation wurden 0,4—0,5% Kalk (bezogen auf das Gewicht der Zuckerrübe) zugesetzt. Schwellige Säure brachte eine starke Aufhellung des Saftes bzw. Sirups. Die Viscosität des Sirups bei der Zuckerkrystallisation wurde durch Erwärmung (85—90°) heruntersetzt. Ferner schlägt Vf. vor, beim Zentrifugieren die Zentrifuge die ersten zwei Min. zu erwärmen. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 3. 19—21. März 1948. Kiew.) 385.7410

M. Balzer, *Die Reinigung der Filterpressen*. Die Reinigung der Filterpressen einer Zuckerfabrik bereitet größte Schwierigkeiten. Es wird vorgeschlagen, die Reinigung mit einer rotierenden Metallbürste, die mittels einer elast. Welle vom Motor in Bewegung gesetzt wird, vorzunehmen. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 3. 31—32. März 1948.) 385.7410

W. M. Katz, *Verminderung des Kalkverbrauches bei der Zuckersfabrikation*. Um die Kalkmenge für die Reinigung der Diffusionssäfte zu vermindern, schlägt Vf. die Einführung einer Vorreinigung vor, bei der sowohl die Alkalität wie auch die Temp. der Säfte allmählich von 0,05% auf 0,20% CaO u. von 40° auf 70° erhöht werden. Hierdurch finden alle in den Diffusionssäften gelösten Koll. nach u. nach optimale Bedingungen für ihre Koagulation, so daß die Kalkmenge, als Adsorptionsmittel bei der Saturation, stark vermindert wird. Schon teilweise Durchführung dieses Gedankens ergab bedeutende Ersparnisse: 25% an CaO u. >50% an Preßtücherverschleiß. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 22. Nr. 12. 14—16. Dez. 1948.) 461.7412

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

B. D. Ezell und M. S. Wilcox, *Das Carotin von Süßkartoffeln*. Der Carotingeh. von Süßkartoffeln nimmt während der Lagerung u. Konservierung nicht nur relativ, sondern auch absol. zu. Er ist jedoch stark von der Varietät abhängig, so daß jetzt die Züchtung von Sorten mit hohem Geh. an Carotin versucht wird. (Food Ind. 20. 192. Okt. 1948.) 121.7678

W. W. Smith und Shozo Iba, *Verdorbenes Nußmehl*. Auf Grund von zahlreichen Vergiftungsfällen durch Nußmehl, das durch *Staphylococcus aureus* infiziert war, wurden systemat. Verss. über die Entw. dieser Bakterien in Walnuß-, Haselnuß- u. geröstetem Pistazienmehl durchgeführt, indem die Proben mit einer 48 Stdn. alten Kultur von *S. aureus* geimpft, getrocknet u. bei 4° u. 16—26° gelagert, ferner bei 37° im Incubator behandelt wurden. Bei den gekühlten Präpp. sank die Bakterienzahl von 1 200 000 im g auf 30 000 am 90. Tage u. blieb bis zum 141. Tage konstant. Bei Zimmertemp. stieg die Zahl bis zum 9. Tage auf 650 Millionen u. führte zu vollkommener Sterilität am 100. Tage. Im Incubator stieg die Zahl am 3. Tage auf 55 Millionen, um rasch bis zur vollständigen Sterilität am 69. Tage abzusinken. (Food Ind. 20. 200. 202. März 1948.) 121.7688

E. L. Moore, L. G. MacDowell, C. D. Atkins und R. L. Huggart, *Konzentrierung von Apfelsinensaft*. Nicht entgaster Apfelsinensaft wurde im Vakuum bis auf 55° Brix konz. u. dann im Vakuum entgast, wobei sein Vol. um etwa 1% verringert wurde. Aus dem entgastem Saft wurden 3 Präpp. hergestellt: 1. mit Zusatz von Kondensat; 2. wie 1., jedoch Einstellung durch Zusatz von Saft von 55° Brix auf 10,5° Brix; 3. Konzentrierung von entgastem Saft bei 32° auf 10,5° Brix (ohne Zugabe von Kondensat). Alle 3 Proben wurden bei 5° u. 27° gelagert u. nach 3 u. 6 Monaten auf ihren Geh. an Ascorbinsäure, pH-Wert u. Geschmack geprüft. Die Unterschiede u. Veränderungen dieser Eig. waren bei allen Proben nur sehr gering. (Food Ind. 20. 199—200. März 1948.) 121.7706

J. M. Ramsbottom, E. J. Strandine, L. B. Jansen, E. E. Rice und H. B. Lockhart, *40 Jahre altes Gefrierrindfleisch*. Von in verlöteten Blechbüchsen eingekochtem Rindfleisch u. Schinken war nach 40 jähriger Aufbewahrung bei —10 bis —18° eine äußere, etwa 1/8 in. dicke Schicht wegen Austrocknung u. anderer Veränderungen für den Genuß unbrauchbar. Beim Rest ergab die mkr. Unters., daß Muskel- u. Fettzellen unverändert waren; die chem. Analyse zeigte einen unveränderten Vitamingeh. u. eine leichte Ranzigkeit des Fettes. Die Geschmacksbeurteilung war im Vgl. zu einem für n. Zeit gefrorenen Fleisch geteilt. (Food Ind. 20. 199. Febr. 1948.) 121.7750



**Ss. Liberman und M. Lurje, Rationelle Methoden der Verarbeitung von Blut.** Wesentlich ist die Trocknung des *Blutes*, da dadurch widerstandsfähige Prodd. entstehen. Am besten sind Zerstäubungstrockner. Wenn die Löslichkeit des Trockenprod. keine ausschlaggebende Rolle spielt, genügen auch Doppelwalzwerke. Die Löslichkeit des Trockenprod. verringert sich nach längerer Einw. höherer Temperaturen. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 1. 36—42. Jan./Febr. 1948.) 315.7750

**A. Beloussow, Zur physikalisch-chemischen Theorie des Butterschlagens.** In Ersetzung u. Erklärung älterer Theorien des Butterschlagens unter Einbeziehung von Unters. über die Schaumbldg. ist eine neue Theorie, die sogenannte Flotationstheorie, entstanden, welche die Butterherst. durch Bldg. von Luftkügelchen u. dadurch erfolgte Entstabilisierung der Fettpartikelchen beim Durchströmenlassen von Luft in den Butterherstellern mit Rührwerk erklärt. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 1. 21—28. Jan. 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. der Rohstoffind.) 315.7758

**A. Makarjin, Standardisierung des Feuchtigkeitsgehalts von Butter.** Vf. gibt Formeln an, auf Grund deren W. der Butter zugegeben wird, um die Standardhöhe zu erreichen u. damit Fettüberschuß bei der Butterherst. zu vermeiden. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 4. 45. April 1948. Allunions wiss. Forschungsinst. der Milchind.) 315.7758

**I. Gissin, Über den Fettgehalt von Schafkäse.** Der Fettgeh. hängt von dem Geh. an Salz über dem n. (75%) ab. Im Zusammenhang damit kann der Fettgeh. stark steigen oder fallen, in Abhängigkeit davon, ob die Salzerhöhung die Verluste an Eiweißstoffen ersetzt oder nicht. Der Reichsstandard für Schafkäse muß revidiert werden, da vorstehende Untersuchungsergebnisse nicht berücksichtigt sind. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 9. Nr. 6. 18. Juni 1948.) 315.7760

**R. Mosgowaja, Über die Ausnutzung von gekochtem Futter aus Abgängen der Fleischkombinate.** Wie Verss. zeigen, läßt sich aus Schlachtabgängen gekochtes Futter (I) mit Vorteil bei der Schweinemast verwenden. Beste Resultate werden bei Zusatz von 10—15% der Gesamtfuttermenge an I erzielt. Bes. bei Mästung von Ferkeln hat sich I bewährt. Es ist darauf zu achten, daß I nicht zu lange aufbewahrt wird, da sonst sein Säuregeh. zu hoch ansteigt, wie auch der Geh. an  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Güte des Schlachtgutes von mit 10—20% I gefütterten Schweinen wird durch I nicht vermindert. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 3. 84—86. Mai/Juni 1948.) 146.7790

**Sidney P. Marshall und George K. Davis, Zusammensetzung von Haifischmehl.** 19 Proben handelsüblichen Haifischmehles wurden der Futtermittelanalyse unterworfen. Best. von P erfolgte nach der Meth. von FISKE u. SUBBAROW, Mg nach modifizierter HANDY-Meth., Harnstoff nach modifizierter GRIEM-WALKER-Methode. 12 Proben wurden verascht u. spektrograph. auf die Ggw. von 33 Elementen geprüft. Die Analysenmittel der 19 Proben ergaben: W. 9,18(%), Rohprotein 73,07, Ätherextrakt 2,30, Rohfaser 0,32, Asche 13,97, Ca 3,48, P 1,92, Mg 0,17. 17 Proben gaben durchschnittlich 1,75% Harnstoff u. 0,49% N-Fraktion A. In 12 Proben wurden spektrograph. nachgewiesen Ca, P, Na, Mg, Si, Fe, Sr, Mn, Zn, Pb, Cu, B u. Ba; Sn wurde in 8, Ni in 3 u. Cr in 2 Proben gefunden. In 5 untersuchten Proben war Ureaseaktivität nicht nachweisbar. Bei 70 tägiger Lagerung von 5 Proben an der Luft wurde der Harnstoffgeh. nicht beeinflußt, während N-Fraktion A etwas ab- u. die Wasserstoffionenkonz. etwas zunahm. — 20 Literaturzitate. (J. agric. Res. 76. 213—18. 1/15.5. 1948.) 253.7790

**Thomas W. Halliday, Los Angeles, und Glenn H. Joseph, Corona, Calif., V. St. A., Herstellung eines Nahrungsmittels aus Citrusfruchtschalen.** Die frischen, feingemahlten Schalen werden 2—3 Stdn. mit Isopropylalkohol (angesäuert mit HCl) bei 100—110° F (38—43° C) behandelt. Nach dem sorgfältigen Abpressen der Fl. wird zweckmäßig durch abermaliges Waschen der Schalen mit Isopropylalkohol, dem  $\text{NH}_3$  zugesetzt ist, das  $\text{pH}$  der ablaufenden Fl. auf 2,5—4,5 gebracht. Anschließend werden die Schalen getrocknet u. gemahlen. Nach Zusatz eines Schmiermittels, z. B. reines Paraffinöl, wird die M. über ein Rollenpaar zu Flocken verarbeitet. (A. P. 2 452 750 vom 3/9. 1941, ausg. 2/11. 1948.) 823.7689

**Edward F. McGee, Wayland, Mass., V. St. A., Herstellung süßer Schokolade.** 5 (Teile) einer übersätt. Zuckerlsg. werden mit 2—8 verflüssigter Schokolade bei solcher Temp. gemischt, daß die sich bildenden Zuckerkrystalle in kleinster Form entstehen. Die Zuckerlsg. soll mindestens 80%ig. sein u. die Temp. muß auf etwa 32° gehalten



werden. Während des Krystallisationsprozesses kann noch Kakaobutter eingearbeitet werden, um die gewünschte Konsistenz zu erhalten. (A. P. 2 451 630 vom 18/9. 1945, ausg. 19/10. 1948.) 823.7727

**Borden Co.**, New York, übert. von: Helge Shipstead, Syracuse, N. Y., V. St. A. *Herstellung von Milchpulver.* Zunächst wird die Milch der üblichen Sprühtrocknung unterworfen, jedoch nur zu einem höheren W.-Geh., als ihn das Endprod. aufweisen soll. Das noch heiße Pulver wird dann in einen Vakuumraum geführt, wo neben der Abkühlung die Entfernung des Restwassers erfolgt. Aus Tabellen geht hervor, daß das Pulver mit 3% W. u. 160° F (71° C) im Vakuum von 8 mm auf 2% W. herabsinkt, wobei die Temp. auf 120° F (49° C) zurückgeht. — Beschreibung der Vorrichtung. (A. P. 2 453 277 vom 8/1. 1942, ausg. 9/11. 1948.) 823.7757

**Richard E. Wagamon**, Harbeson, Del., V. St. A., *Futtermittel für Hühner*, bestehend aus 78 (Teilen) Maismehl, 3 Trockenmilch, 3 Trockenmolke, 2 Hefe u. 18 Wasser. Das Prod. enthält neben proteolyt. Enzymen u. gärbaren Zuckern wesentliche Mengen Thiamin, Riboflavin u. Niacin; es soll bis zu 72 Stdn. eine Gärung durchmachen. (A. P. 2 450 318 vom 23/3. 1948, ausg. 28/9. 1948.) 823.7791

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

**H. Staudinger**, *Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern.* 332. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. (331. vgl. HUSEMANN, Makromolekulare Chem. 2. [1948.] 228.) Bericht über neue Forschungsergebnisse mit den Überschriften: Micellarer Aufbau der Faserstoffe; Makromol. Bau der Faserstoffe; Unters. von Einzelfasern; Einteilung der organ. Fasern; Vollsynthet. Fasern (Polyester, Polyamide, Polyvinylchlorid); Über den Bau der Naturfasern (Beweise für den Aufbau der Cellulose aus Fadenmoll.; Über den Abbau der nativen Cellulosefasern; Unterschiede zwischen Naturfasern u. halbsynthet. Cellulosefasern; Langperiodengitter der Cellulose; Erzeugung von neuen Fehlerstellen in Celluloseketten durch Oxydation; Über die Form der Fadenmoll. der Cellulose); Inklusionserscheinungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 3—17. Jan. 1949. Freiburg, Forschungsinst. für makromol. Chem.) 285.7950

**Theodor Kuhlmann**, *Praktische Winke für das Schlichten unter besonderer Berücksichtigung von Sparmaßnahmen.* Die Ausführungen enthalten prakt. Hinweise u. Vorschläge zum Vermeiden von Verlusten beim Schlichten von Garnen. Erwähnt werden bes. auch die Fehler, die hinsichtlich der Ausrüstung der Schlichteanlagen sowie beim Schlichten selbst gemacht werden. (Melliand Textilber. 29. 420—22. Dez. 1948. Wiesbaden-Biebrich.) 104.7958

**E. C. Pfeffer**, *Die Ursachen und die Behebung des Schrumpfens von Geweben.* Besprochen wird der morpholog. Aufbau der Baumwolle u. der Kunstfaser u. dann auf die Ursachen der Schrumpfung bes. baumwollner Gewebe, die in erster Linie fabriktionsbedingt ist, eingegangen. Ein geeignetes Mittel zur Verminderung der Schrumpfung ist in der Herabsetzung des Quellmögens der Faser gegeben (*Sanforset-Verfahren.*) (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 1. 57—58. Jan. 1949.) 104.7960

**H. Busath**, *Weiterer Beitrag zur Infrarotheizung.* (Vgl. C. 1949. I. 146.) Nach der Besprechung einiger Berichte über die allg. Anwendung der Infrarotheizung geht Vf. auf die Konstruktion u. die Wirkungsweise gasbeheizter Infrarotstrahler (Verwendung von Gas als Energieträger) ein u. behandelt dann einige Anwendungen dieser Strahler in der Textilindustrie. — 11 Abbildungen. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 62—66. Febr. 1949.) 104.7966

**Bernard Metais**, *Beitrag zum rationellen Schlichten.* Ausführungen allg. Art über das Schlichten von Baumwolle mit Stärke. (Ind. textile 65. 341—42. Nov. 1948.) 104.7970

**Auguste Sartory, René Sartory und Jacques Meyer**, *Zerstörende Wirkungen von cellulolytischen Actinomycesarten auf Hanf- und Leinenfasern in Gegenwart von Casein.* Auf Leinen- u. Hanfgeweben, die als Transportsäcke für Trockencasein oder als Filter für Caseinlsgg. benutzt worden waren, konnte neben *Mycoderma*, *Torula*, *Saccharomyces*- u. *Penicillium*arten auch eine *Actinomyces*art (I) in Symbiose mit einer *Mycoderma*art (II) festgestellt werden, die im äußeren Aussehen den LÖFFLER-Bacillen ähnlich ist u. am besten auf den Milieus von MÜTTERLEIN, KHOUVINE u. auf Gelose gedeiht. I ist nicht streng anaerob, in Symbiose mit II lassen sich leicht aerobe Kulturen herstellen. Beide Arten von Kulturen wurden 40—70 Tage mit bei 100° getrockneten Fasern von Filtrierpapier, Hanf u. Lein in Kontakt gebracht. Dabei wurden durch Kulturen von I + II nach 40 bzw. 70 Tagen folgende Anteile von Cellulose zerstört: auf Filtrierpapier 3,5 bzw. 3,8%; auf Hanf 7,2 bzw. 9,0%; auf Leinen 7,5 bzw. 12,5%.



Reine aerobe Kulturen von I vernichteten auf Filtrierpapier in den gleichen Zeiten: 7,75 bzw. 8,12, auf Hanf 16,24 bzw. 18,54 u. auf Leinen 15,17 bzw. 18,94% Cellulose. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1212—13. 12/4. 1948.) 121.7974

M. Kehren, *Die Auswaschbarkeit von Schälzmitteln*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1948. I. 1462.) Die Arbeit beschäftigt sich mit den Schwierigkeiten, die beim Ausrüsten, infolge schlecht ausgewaschener mineralöhlhaltiger Schälzmittel, von Tuchen auftreten. Hingewiesen wird auch auf die geringe Reibechtheit der Färbungen, bei denen die Mineralölschmelze aus dem Färbegut nur mangelhaft entfernt wurde. Einzelheiten werden diskutiert. Gefordert wird die sofortige Behebung der durch die Mineralölschmelze bedingten Ausrüstungsschwierigkeiten. (Melliand Textilber. 29. 417—20. Dez. 1948. M.-Gladbach.) 104.7992

E. Möller, *Das Beschweren der Seide und die chemisch-analytischen Prüfungen auf die Art und Höhe ihrer Beschwerung*. Zum Beschweren von Naturseide bedient man sich vegetabilischer Stoffe oder metall. Verbindungen. Die gebräuchlichsten Beschwerungsmittel so wie die allg. üblichen Verff. werden beschrieben. Behandelt wird ferner der Nachw. der angewandten Beschwerungsmittel. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 98—100. März 1949.) 104.8000

Ss. W. Genel, *Die Erniedrigung der Hygroskopizität von Holz durch Bearbeitung mit aromatischen Aminen*. Indem Vf. die bei der Vulkanisation von Kautschuk sich abspielenden Vorgänge mit Prozessen, die bei der Einw. von geschmolzenen Aminen auf Holz anzunehmen sind, in Parallele zu setzen sucht, wird der Einfl. einer Durchtränkung von Birken- u. Buchenholz mit  $\alpha$ -Naphthylamin u. Diphenylamin bei 70—130° u. mit  $\beta$ -Naphthylamin bei 130° untersucht. Dauer der Einw. der geschmolzenen Verbb. 5 Sek., 5, 20 u. 60 Minuten. Wie die tabellar. u. graph. gebrachten Versuchsdaten zeigen, erweist sich  $\beta$ -Naphthylamin als das beste Durchtränkungsmittel. Unter seiner Einw. vergrößert sich das Vol.-Gewicht des Holzes um 60—70% u. erreicht 1,1 g/ccm; die Feuchtigkeitsaufnahme erniedrigt sich bei 75% bis zu 5% an Stelle von 14% bei unbehandeltem Holz, bei 92% bis 13% statt 22,5%, u. die Wasseraufnahme bis 32% statt 150%. Je nach den Versuchsbedingungen wird die Vol.-Zunahme bei Quellung durch Amindurchtränkung um das 7—10fache erniedrigt, die lineare Quellungsveränderung um das 3—5fache. Die mechan. Eigg. des Holzes werden um 25—90% verbessert. Amindurchtränkung gewährt außerdem Schutz gegenüber Pilzbefall. (Лесная Промышленность [Holzindustrie] 1948. Nr. 1. 18—23. Jan.) 146.8010

Erwin Steurer, *Über Eigenschaften und Entstehung von mechanisch modifizierten Hochpolymeren*. Berichtet wird über die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten, u. die Methoden werden behandelt, die Aufschluß über den Einfl. der Mahlwrkg. auf die mol. Bereiche geben u. der hinsichtlich der Mol.-Deformation im Zusammenhang stehen mit den mechan. Unters. über die Energieverteilung der Stoßprozesse in der Mühle. Ferner wird über das Ringkerndiagramm, die therm. Ausdehnung, die Benetzungswärme in bezug auf die Valenzspaltung, die Viscosität u. den osmot. Druck gesprochen. Die Wirkungsweise des Mahlgerätes wird erklärt. Verglichen werden auch die in der Schwingmühle auftretenden Kräfte mit den mol. Energiegrößen der gemahlten Stoffe, u. schließlich werden die allgemeinen Bedingungen für die Entstehung der verformten u. mechanochem. abgebauten Hochpolymeren geschildert. (Melliand Textilber. 29. 127—30. April 1948—70. Mai 1948.) 104.8020

W. Brecht und H. Schröter, *Untersuchungen an einem Rundsortierer. Experimenteller Teil der Arbeit. Über die Naßsortierung (Feinsortierung) von Faserstoffen in der Papierindustrie*. (Vgl. C. 1945. II. 318; 1948. II. 1465.) Behandelt wird die Wirkungsweise der Rundsichter, u. zwar werden die Zentrifugalsortierer u. Durchflußsichter mit liegender Welle beschrieben. Die Verss. sowie die Versuchsergebnisse werden besprochen, so der Einfl. der Mengenleistung, der Verdünnung, der Drehzahl der Sortierwelle, des Suspensionsstaues u. des Sieblochdurchmessers. Eingegangen wird ferner auf die Technologie des Sortierens, auf die Nachsortierung u. auf die Suspensionsmischung beim Sortieren. Die Ergebnisse werden graph. wiedergegeben. — 11 Abbildungen. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 261—67. Nov. 291—97. Dez. 1948. Darmstadt, TH, Inst. für Papierfabrikation.) 104.8020

—, *Fortschritte in der Papierherstellung. Die Verwendung synthetischer Harze*. Berichtet wird über die Fortschritte, die auf dem Gebiet der Papierherst. unter der Forschungsleitung des U. S. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS erzielt wurden. Bes. erwähnt wird der Zusatz von künstlichen Harzen, wie Melamin-Formaldehyd-Harzen, zur Papiermasse, wodurch die technolog. Eigg. des Papiers verbessert werden können. Bemerkte wird noch, daß Zellstoffe aus Espenholz (Sulfitverf.) u. Birkenholz (Sulfat-



verf.), gleichfalls unter Verwendung von künstlichen Harzen, gute Papiere ergeben. (Chem. Age 59. 480. 9/10. 1948.) 104.8020

**Hubert Willinger**, *Aktuelle Probleme auf dem Gebiete der Leimung von Papier*. Es wird ein Überblick über die augenblickliche Lage auf dem Harzmarkt u. über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Harzstreckung gegeben. Die Leimung des Papiers mit Kunstharzen an Stelle von Naturharzen scheidert am Preis der ersteren. Durch die Schaffung negativ geladener, hochkondensierter Harnstoffharze stehen ausgezeichnete Hilfsprodd. für die Papierleimung zur Verfügung u. damit scheint die Entw. der Harzstreckungsmittel vorläufig abgeschlossen zu sein. Die mineral. Leimung wird kritisiert. Bemerkt wird, daß die Harnstoffharze auch für die Druckpapierleimung verwendbar sind. (Neue dtsh. Papier-Ztg. 3. 86—87. Febr. 1949. Ludwigshafen a. Rhein.) 104.8020

—, *Amerikanische Patente der Papiererzeugung und -verarbeitung. Erstes Halbjahr 1948*. Patentübersicht. Behandelt werden allg. Verff. u. Halbstoffherzeugung, die Papiererzeugung, die Papierveredlung sowie die Papierverarbeitung, Kartonagen u. dergleichen. (Neue dtsh. Papier-Ztg. 3. 47—50. Jan. 1949.) 104.8030

**Brecht**, *Entwicklungen*. Inhaltlich ident. mit C. 1949. I. 1060. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 260. Nov. 1948.) 104.8030

**Otto Wurz**, *Herstellung von Kunstfaserzellstoffen*. Sehr allg. gehaltene Ausführungen über die Herst. von Kunstfaserzellstoffen (I). VI. behandelt den Einfl. der Holzqualität auf die Güte des I, bes. auch im Hinblick auf die Filtrierbarkeit der gereiften Viscoselg. sowie die zum Anschluß erforderlichen Säuren (Kochschema). Auf die Zweckmäßigkeit der Ablaugencolorimetrie, zur Ermittlung der zeitgerechten Unterbrechung des Aufschlusses, wird hingewiesen. Die Farbtiefe der Ablaugen ist von folgenden Faktoren abhängig: Holzart, Fülllichte, Kochsäurezus., Kochtemp. u. Art der Temp.-Steigerung. Weiter wird auf das Bleichen der Stoffe sowie auf die Gütebedingungen der I eingegangen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 21—23. Jan. 1949.) 104.8044

—, *Cellulose und Papier. Flachsschäben*. Ausführungen allgemeiner Art über die Herst. von Cellulose aus Flachsschäben u. deren Verwendung für die Papier- u. Pappfabrikation. Die auf diesem Gebiet bisher bekannt gewordene Literatur wird angeführt. (Chem. Weckbl. 44. 280—81. 15/5. 1948.) 104.8044

—, *Versuche zur kalten und heißen Regeneration in der Sulfitcelluloseindustrie*. Gekürzte Wiedergabe eines Erfahrungsberichtes von **G. I. Taganzew** u. **L. I. Ginsburg** über die Arbeitsweise der mit Kühlung arbeitenden Regenerationsanlage der Balachniner Cellulosefabrik u. der die heiße Regeneration anwendenden Wischersker Fabrik an Hand schemat. Darstellungen. Es werden Hinweise für die Verbesserung beider Anlagen gegeben. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 4. 11—15. 1948.) 146.8044

**Robert J. Leddon**, *Methylcellulose*. Es wird kurz auf die Herst. u. die Eigg. der Methylcellulose eingegangen u. deren prakt. Verwendung in der Kosmetik, der Pharmazie, bei der Herst. von Reinigungsmitteln u. Seifen, von Anstrichfarben, Klebstoffen, Polituren u. dgl. sowie von Filmen für therapeut. Zwecke besprochen. Es werden zahlreiche Rezepturen für die einzelnen Verwendungszwecke angeführt. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 19. 287—90. Juli 1948.) 104.8046

**G. Sandor**, *Celluloseäther und ihre Verwendung in der Textilindustrie*. Ein Überblick über die Methylglykol- u. Glykolsäureäther der Cellulose, ihre Herst., Löslichkeit u. Viscosität u. die wichtigsten Handelspräparate. Wasserlösliche Marken werden in der Schlichterei für Wolle, Kunstseide u. Zellwolle verwendet. Waschfeste Appreturen lassen sich mit Hilfe wasserunlös., alkalilösl. Prodd. erzielen, die sich außerdem in der Zeugdruckerei als Fixier- u. Verdickungsmittel für Weißpigmente bewährt haben. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 417—23. Dez. 1948. Budapest.) 285.8046

**Herbert Rein**, *Was sind synthetische Fasern?* Polemik über die Bezeichnungen vollsynthet. Fasern, synthet. Fasern u. künstliche Fasern. Es wird vorgeschlagen, Fasern vom Pe-Ce- oder Nylon-Typ usw. als synthet. Fasern, u. die aus Naturstoffen umgewandelten, wie Viscose- oder Kupferseide, als Kunstfasern oder künstliche Fasern zu bezeichnen. (Melliand Textilber. 30. 54. Febr. 1949. Augsburg.) 104.8048

**A. I. Meoss** und **N. I. Sseliwanow**, *Über das Zusammenkleben der Einzelfasern bei Zellwolle*. Vf. führt das Zusammenkleben der Einzelfasern bei der Herst. von Viscosezellwolle auf nicht vollständig regeneriertes Xanthogenat zurück. Um ein besseres Umspülen der Einzelfaser mit Fällbad zu erreichen, schlägt Vf. ein waagerechtes Spinnen mit einer 40 cm langen Schleppstrecke an Stelle des heute üblichen senkrechten



Spinnern vor. Beim waagerechten Spinnen konnte kein Zusammenkleben der Einzelfasern mehr beobachtet werden, wobei die Bruchfestigkeit der Faser von 1,68 auf 1,96 g/den. stieg, die Dehnung von 35,5 auf 27,9% sank. Weiterhin wurde gefunden, daß die Zirkulation des Fällbades in der Spinnrinne von großer Bedeutung ist, u. daß der Säuregeh. in den verschied. Zonen der Spinnrinne nicht mehr als um 2–3 g/l schwanken darf. Beim senkrechten Spinnen differiert der Säuregeh. etwa um 10 g/l. Reife u. Viscosität der Viscose müssen mit Konz. u. Temp. des Fällbades aufeinander abgestimmt sein. Beim waagerechten Spinnen sollen die Düsenlöcher sich weniger verstopfen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. Nr. 3. 16–18. März 1948.) 385.8048

W. Cibulka, *Die Appretur von Tuchen aus Mischgespinnsten*. Es werden Hinweise hinsichtlich des Appretierens gegeben, die in gleichem Maße für reine Zellwollwaren als auch für Mischgewebe zutreffen. Einheitliche Richtlinien für die Behandlung von Tuchen aus Mischgespinnsten können nicht gegeben werden. (Textil-Praxis 4. 30. Jan. 1949.) 104.8048

—, *Die Naßbehandlung der Kunstfaser. Das Netzten und Reinigen*. Behandelt wird die Theorie der Reinigungs- u. Waschmittel, u. auf die Nachteile der Seife bei ihrer Verwendung in der Textilpraxis wird hingewiesen. Es wird dann ein kurzer Überblick über die Entw. der Fettsäuresulfonate von der Art des Türkischrotöls gegeben. Von den anionakt. Netzmitteln werden Igepon A u. T angeführt. Von den kationakt. Stoffen findet das Fixanol (Cetylpyridiniumbromid) Erwähnung. Beschrieben werden auch nichtion. Verb. (Igepale, Tritone, Lissapol N), die als gute Reinigungsmittel Verwendung finden. Die Vor- u. Nachteile dieser Reinigungs- u. Netzmittel werden diskutiert. (Silk and Rayon 23. Nr. 1. 112–13. Jan. 1949.) 104.8048

Konrad Theissen, *Über das Verhalten der Kräuselung verschiedener Zellwollen bei der Verarbeitung bis zum Garn in der Baumwollspinnerei*. Die Arbeit behandelt das Verh. der Kräuselung von Zellwolle beim Verarbeiten auf Baumwollspinnmaschinen in Abhängigkeit von der Faserherstellung (Neutral- u. Sauerschnittverf., vorgeschaltete CS<sub>2</sub>-Austreibung). — 11 Abbildungen. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 75–83. März 1949.) 104.8048

K. Gapp, *Neue Textilrohstoffe im Ausland. Ardil — die neue künstlich hergestellte Wolle*. Kurzer Überblick über die Entw., Herst. u. Verarbeitung von Ardil, einer künstlichen Faser aus Erdnußprotein. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 91–93. März 1949.) 104.8048

E. S. Paice, *Chemikalien aus Petroleum und ihre Beziehungen zur Textilindustrie*. Überblick über die Zusammenhänge zwischen der Produktion organ. Verb. aus Petroleum u. der Synth. von Fasern sowie der Veredlung natürlicher Fasern. Überschriften: Cracken — Äthylen — Propylen — Butylen — Textilhilfsmittel — Naturgas — Aromat. Verbindungen — Wirtschaftliche Betrachtungen (mit 11 Tabellen). (J. Soc. Dyers Colourists 64. 237–45. Juli 1948.) 285.8052

Eckert, *Vinyon N — Herstellung und Eigenschaften*. Nach kurzen einleitenden Ausführungen über die Vinyonfaser (Mischpolymerisat aus Vinylchlorid u. -acetat) geht Vf. näher auf die Vinyon N-Faser (Mischpolymerisat aus Vinylchlorid u. Acrylonitril) ein. Behandelt wird die Herst. des Mischpolymerisats (Spinnlg.) u. auf das Verhältnis der einzelnen Komponenten vor u. nach der Polymerisation, auf die Polymerisatausbeute, sowie auf die Abhängigkeit der Löslichkeit in Aceton von der Erhitzungsdauer wird hingewiesen. Versponnen wird aus acetone. Lösung. Besprochen werden die mechan. Nachbehandlung (Streckung) der Faser sowie deren physikal. u. technol. Eigenschaften. So wird beispielsweise die Abhängigkeit der Schrumpfung vom Streckungsgrad u. von der Temp. beschrieben. Auch die Abhängigkeit der Naßfestigkeit von der Sonnenbestrahlung findet Erwähnung. — 10 Diagramme. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 93–97. März 1949.) 104.8052

Günther Satlow, *Textilglasfäden: Erzeugung — Eigenschaften — Einsatzgebiete*. Die Ausführungen geben einen umfassenden Überblick über den Stand der Erkenntnisse u. die Probleme des Rohstoffes. Behandelt werden die Erzeugung von Textilglasfäden bzw. Textilglasfasern u. deren Weiterverarbeitung auf Garne. Beschrieben werden das Ziehverf. aus Stäben, das Düsenziehverf. u. das Düsenblasverfahren. Besprochen werden die zur Herst. von Glasfäden erforderlichen Gläser (Zus.), u. auf die Unterschiede bzgl. gewöhnlicher Glassorten wird hingewiesen. Vf. gibt ferner eine tabellar. Übersicht über alle bisher an Glasfäden durchgeführten Unters., worin die drei Erzeugungsarten der Glasfäden berücksichtigt werden. Eingehend diskutiert werden die Einsatzgebiete textiler Glasfasern u. Glasseidengarns sowie ihrer Gewebe u. Bänder. — 3 Abbildungen. (Glashütte 75. 70–74. Sept. 91–97. Okt. 1948.) 104.8052



Albert Schaeffer, *Die Bedeutung des  $r_H$ -Wertes als Betriebskontrolle bei Textilveredlungsprozessen*. In ähnlicher Weise, wie die Einführung des  $p_H$ -Wertes durch SÖRENSEN, wurde von CLARK für die Reduktions- u. Oxydationsprozesse eine Skala entwickelt, in der die Begriffe „stark oder schwächer“ reduzierend (bzw. oxydierend) durch eine Zahlengröße, den  $r_H$ -Wert, ausgedrückt werden. Behandelt werden die theoret. Grundlagen, auch eine Definition der Redox-Systeme wird gegeben. Danach wird die elektr. Ladung, die beim Eintauchen eines Pt-Drahtes in ein Reduktions- oder Oxydationsmittel entsteht u. die von der Reduktions- bzw. Oxydationswrg. der Lsg. abhängig ist, mit Reduktions-Oxydations-Potential, kurz „Redox-Potential“ bezeichnet. Sein Wert, gemessen in Volt, ist für einen bestimmten  $p_H$ -Wert u. für eine bestimmte Temp. ein Maß für die Reduktions- oder Oxydationskraft einer Lösung. Besprochen wird die physikal. Ableitung der Gesetze der Redox-Systeme sowie die Messung des  $r_H$ -Wertes (potentiometr. Messungen u. Messung mit Indicatoren). Abschließend wird auf die Anwendungsgebiete für die  $r_H$ -Messungen in der Textilveredlungsindustrie eingegangen. (Melliand Textilber. 30. 111—15. März 1949. Farbwerke Höchst.) 104.8080

—, *Feuchtigkeitsaufnahme der Textilien. Bestimmung des Wassergehaltes durch Konditionierverfahren und elektrische Meßmethode*. Außer der bisher gebräuchlichen Konditionierung läßt sich der Feuchtigkeitsgeh. der Textilien heute auch auf elektr. Wege ermitteln, u. zwar entweder durch Best. der elektr. Leitfähigkeit oder durch Best. der Änderung der Kapazität eines Meßkondensators bzw. durch die Änderung der Induktivität einer Meßspule, wenn in einen hochfrequenten Stromkreis Material verschied. Feuchtigkeit eingebracht wird. Einzelheiten hierüber werden besprochen. — 2 Diagramme, 2 Abbildungen. (Dtsch. Wirker-Ztg. 70. Nr. 3/4. 7—9. Febr. 1949.) 104.8080

E. Wulkow, *Gebrauchswertbestimmung und Serienwaschversuche*. Kurzer Überblick über die zur Beurteilung des Gebrauchswertes eines Textilstoffes gebräuchlichen Methoden, die auf Best. der mechan.-technolog. u. chem. Eigg. beruhen. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen geht Vf. auf eigene Verss. ein, die er an einem Mischgewebe aus Baumwolle/Zellwolle durchgeführt hat. Angeführt werden 36 Literaturstellen. (Melliand Textilber. 30. 61—62. Febr. 1949. Schwetzingen.) 104.8082

—, *Färbe- und Echtheitseigenschaften wässrig-chlorierter Wolle*. Nach drei Methoden sauer u. nach zwei alkal. chlorierter Wollflanell wurde im Vgl. mit Originalwolle auf sein Verh. geprüft. Untersucht wurde die Alkalilöslichkeit in 0,1N KOH bei 65° sowie die Anfärbbarkeit mittels einer Spezialfarbstoffmischung, die im allgemeinen als Testprobe für Lichtschäden angewandt wird. Die Ergebnisse werden beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 37. Nr. 7. P 221—P 236. April 1948; referiert nach Melliand Textilber. 30. 62. Febr. 1949.) 104.8088

—, *Einflüsse von Quadratmetergewicht und Mahlgrad auf die Papierfestigkeit*. Die Unterss. beabsichtigen, an Hand einer größeren Anzahl von Einzelbestimmungen an Papieren, die bes. für diesen Zweck aus verschied. Zellstoffen hergestellt wurden, den Einfl. von Quadratmetergewicht u. Mahlgrad auf das Ergebnis der wichtigsten Festigkeitsprüfungen zu ermitteln. Zugleich dienen die Unterss. als experimenteller Vgl. hinsichtlich der Genauigkeit der Prüfverfahren. (Auszug aus einer Arbeit von J. Bekk. Die durch den Stoff bedingten Eigenschaften des Papiers.) (Neue dtsh. Papier-Ztg. 2. 393—96. 31/7. 427—30. 1/8. 1948.) 104.8097

Anthony Kinsel und Hans Schindler, *Biegsamkeit mikrokristallinen Wachses*. Ausführungen über die Best. der Biegsamkeit mikrokristallinen Wachses für die Papierherstellung. Beschrieben werden das hierfür erforderliche Gerät, dessen Arbeitsweise sowie die Herst. des Prüfmaterials. — 3 Abbildungen. (Paper Trade J. 126. Nr. 13. 58—60. 25/3. 1948.) 104.8097

R. F. Bowles und Aileen Silcox, *Bestimmung der Saugfähigkeit von Papier für Druckfarben mittels Reflexion*. Beim Aufbringen der Druckfarbe auf das Papier wirkt dieses als Filter u. zerlegt die Druckfarbe in zwei Fraktionen, in eine pigmentreiche, die an der Oberfläche des Papiers zurückgehalten wird u. in eine feine Pigmente enthaltende ölhaltige, die in das Papier eindringt u. sich auf der Oberfläche der Cellulosefasern ablagert. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Unterss. dieser Verhältnisse u. bedient sich hierzu einer photoelektr. Zelle, mit Hilfe derer die Reflexion gemessen wird. Untersucht werden die verschiedensten Druckpapiere, u. Reflexionszeitkurven für diese werden aufgestellt. Die Anordnung u. die Durchführung der Vorss. werden eingehend besprochen, die Ergebnisse diskutiert. — 7 Abb. (J. Soc. chem. Ind. 67. 249—53. Juni 1948.) 104.8097

August Noll, *Über den Nachweis der Mehrlagigkeit von Kartons und ähnlichen Papiererzeugnissen*. Der Nachw. beruht auf einer Behandlung des zu prüfenden Materials



in einer 50° warmen Netzmittellsg. (10 g Nekal RX im Liter), wobei je nach Anzahl der Papierlagen des Kartons eine Trennung der Einzelschichten in kürzerer oder längerer Zeit erfolgt. Die Wrkg. einer Reihe von Netzmitteln wird beschrieben. (Wbl. Papierfabrikat. 76. 85—86. April 1948.) 104.8098

S. I. Aronowsky und H. M. Sutcliffe, *Bestimmung der Feuchtigkeit in Strohballen*. Vff. bedienen sich zur Best. der Feuchtigkeit des Strohes in Ballenform der elektr. Leitfähigkeit. Der App. u. dessen Arbeitsweise werden beschrieben. Bei einem Feuchtigkeitsgehalt von über 25% werden nur ungenaue Werte erhalten. (Paper Trade J. 126. Nr. 3. 51—54. Jan. 1948.) 104.8099

F. L. Straus und R. M. Levy, *Bestimmung der Kupfer-Äthylendiamin-Viscosität von Cellulose*. Behandelt werden die Herst. der Cu-Äthylendiamin-Lsg., deren Anwendung sowie die Ausführung der Bestimmung. Diese Meth. bedeutet gegenüber der Cuoxameth. eine Zeitersparnis. (Paper Trade. J. 111. Nr. 3. TS 23—26. 1942. — Papier 2. 22—24. Jan. 1948.) 104.8099

Erich Benk, *Zur Kenntnis der Celluloseschleime*. Kurzer Überblick über an sich bekannte Verff. zum qualitativen Nachw. u. zur quantitativen Best. von Celluloseäthern, bes. Methylcellulosen, u. Celluloseglykolsäure (Na-Salz) in den verschiedensten Prodd. (Emulgatoren, Klebmittel, Schlichtemittel, Waschmittel usw.). (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 61—62. März 1948.) 149.8100

B. Ss. Guchman, B. I. Petrow und T. I. Jakowlew, *Eine interferometrische Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Nitrocellulosematerialien*. Die von Vff. vorgeschlagene Meth. zur W.-Best. in Nitrocellulosen (I) beruht auf der Best. des Brechungskoeffizienten von Salzsgg., der sich durch Einbringung der zu untersuchenden feuchten Prodd. ändert. Zur Aufnahme der Feuchtigkeit von I hat sich eine 40%ig. Lsg. von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bewährt, wovon 50 ml auf 10 g z. B. von Kolloxylin genommen werden. Messung zur Erzielung einer größeren Genauigkeit mit einem Interferometer, dessen Skala vorher mit einer Lsg., enthaltend das zu untersuchende Prod. von bestimmter Feuchtigkeit, geeicht worden ist. Genauigkeit der Meth. ca. 0,4% der Einwaage. Dauer der Best. 10—15 Min. (Заводская Лаборатория [Betriebs.-Lab.] 14. 1264—65. Okt. 1948.) 146.8100

Willmer A. Wink und S. A. Van den Akker, *Schnellmethode zur Bestimmung des Eindringens von Wasser in Isolierplatten*. Die Meth. beruht auf der Beobachtung, daß das W. bei höherer Temp. schneller in die M. eindringt als bei niedriger. Die Unterss. wurden daher bei 100, 120 u. 130° F (38, 49, 54,5° C) durchgeführt. Der verwendete App. u. die Arbeitsweise werden beschrieben. (Paper Trade J. 127. Nr. 10. 35—40. 2. Sept. 1948.) 104.8107

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Robert R. Lawrence, Ludlow, Mass., V. St. A., *Überzogene Gewebe*. Es wird ein Gewebe mit einem festhaftenden Überzuge aus einem Polyvinyl-Butyraldehydacetat-Kunstharz, das auf chem. äquivalenter Grundlage mindestens 30% Acetalgruppen u. höchstens 50% Hydroxylgruppen enthält, u. 2—50 Teile Phenol-Anilin-Formaldehyd-Kunstharz je 100 Teile Acetal-Kunstharz — wobei das Phenol-Anilin-Kunstharz 5—25 Teile gebundenes Anilin, je 100 Teile gebundenes Phenol enthält — beschrieben. Das Polyvinyl-Butyraldehydacetat-Kunstharz kann auch 5—25% Hydroxylgruppen — als Polyvinylalkohol berechnet —, bis zu 30% Acetatgruppen — als Polyvinylacetat berechnet — u. als Rest im wesentlichen Butyraldehydacetat, ferner ein Plastifizierungsmittel u. die gleiche Menge des obigen Phenol-Anilin-Formaldehyd-Kunstharzes oder auch 16—20% Hydroxylgruppen — als Polyvinylalkohol berechnet —, weniger als 3% Acetatgruppen — als Polyvinylacetat berechnet — u. als Rest im wesentlichen Butyraldehydacetat, ferner 50—150 Teile eines geeigneten Plastifizierungsmittels u. 5—30 Teile des obigen Phenol-Anilin-Formaldehyd-Kunstharzes enthalten. Das Gewebe kann beispielsweise aus Nylon-, Glas-, Baumwoll-, Woll-, Kunstseiden-, Vinyon- oder Saranfaser bestehen. Als Zusatz- bzw. Modifizierungsmittel können auch noch andere Plastifizierungsmittel, Kunstharze, Gleitmittel, Farbstoffe oder Pigmente verwendet werden. Das Überziehen der Gewebe kann beispielsweise aus einer Lsg. in einem geeigneten Lösungsm. oder durch Kalandern erfolgen. Die so erhältlichen Gewebe sind von besonderem Wert für die Herst. von Regenkleidung, Krankenhausbettwäsche, Polsterüberzügen, Vorhangstoffen oder ähnlichen stark beanspruchten Stoffen.—Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 441 542, vom 23/3. 1946, ausg. 11/5. 1948.) 812.7965

International Paper Co., New York, übert. von: Howard J. Cronin, Glens Falls, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Holzfaserstoff*. Eine Holzschliffaufschlammung mit 2,5—5% Geh. an Trockensubstanz wird mit  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ % Zinkhydrosulfit (berechnet auf die Trockenm.) während 3—5 Stdn. in schwacher Bewegung gehalten. Die Temp. soll



während des Bleichprozesses etwa 38° betragen. Anschließend erfolgt die Verarbeitung zu Papier in beliebiger bekannter Weise. (A. P. 2 450 034 vom 1/12. 1943, ausg. 23/9. 1948.) 823.8021

Institute of Paper Chemistry, Appleton, übert. von: Sidney D. Wells, Combined Locks, Wis., V. St. A., *Verarbeitung von Stroh für Zwecke der Papierfabrikation*. Das Verf. betrifft die maschinelle Vorbehandlung, bes. von Flachsstroh, zur Gewinnung von Bastfasern u. dabei anfallenden Nebenprodukten. Das Stroh durchläuft zunächst eine Schlagstation, wo es zu Langfasern u. Staub sowie kurzen Bruchstücken zerbrochen wird. Ein leichter Sog zieht die feinen Partikel ab zu einem Abscheider, die schwereren u. langen Teile gehen über 2 Siebe, wo sie in entsprechende Fasern, Rinde usw. zerlegt werden. Aus dem Abscheider fallen die Feinfasern u. der Staub ebenfalls über ein Sieb, wo ebenfalls eine Trennung erfolgt. An Hand der Abb. wird das Arbeitsschema ausführlich beschrieben. (A. P. 2 452 533 vom 30/6. 1944, ausg. 26/10. 1948.) 823.8021

\* Resinous Products & Chemical Co., übert. von: Robert W. Auten und George V. N. Morin, *Wasserfestes Papier*. Der Papiermasse wird 0,5—0,1% (berechnet auf Trocken-substanz) ihres Gewichts eines wasserlös., wärmehärtenden Harzes zugesetzt, das durch Kondensation von Harnstoff oder Guanidin mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Furfuraldehyd oder Benzaldehyd hergestellt worden ist, wobei der  $pH$ -Wert auf 6,0—6,8 eingestellt wird. Dann wird aus der M. in der üblichen Weise eine Papierbahn hergestellt u. das Harz darin durch Erwärmung gehärtet. (Can. P. 448 750, ausg. 25/5. 1948.) 805.8037

\* Billeruds Aktiebolag, übert. von: P. H. Vogt, *Aufarbeitung von Sulfatlauge aus der Cellulosefabrikation*. Die Lauge wird auf einen  $pH$ -Wert unter 4,5 eingestellt, auf 70° erwärmt u. längere Zeit stehen gelassen, bis sich das gesamte darin enthaltene  $CaSO_4$  abgeschieden hat. Dann wird der  $pH$ -Wert auf 6,5 eingestellt u. die Lsg. in an sich bekannter Weise auf A. verarbeitet. (Schwed. P. 120 794, ausg. 3/2. 1948.) 805.8045

\* British Celanese Ltd., *1-(3,4-Dioxy-cyclohexyl)-1,2-dioxybutanon und seine Derivate*. Zu einer Suspension von 30 (Gew.-Teilen) 2-(1,2,5,6-Tetrahydrophenyl)-vinylmethylketon in 200 5° kaltem W. gibt man im Verlauf von 1,5 Stdn. bei Temp. unterhalb 5° 63  $KMnO_4$  in 1000  $H_2O$ . Das Gemisch erwärmt man dann auf 20°, erhitzt 1 Stde. auf dem Dampfbad, filtriert die Suspension, sättigt das Filtrat mit  $Na_2SO_3$ , extrahiert mit Ae., trocknet über wasserfreiem  $Na_2SO_4$  u. dest. den Ae. ab. Man erhält das als *Plastifizierungsmittel* für Celluloseacetat verwendbare 1-(3,4-Dioxy-cyclohexyl)-1,2-dioxybutanon in guter Ausbeute. (E. P. 599 403, ausg. 11/3. 1948.) 813.8047

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Rudolf Drawe, *Die Wertigkeit der Brennstoffe*. Die Wertigkeit eines Brennstoffs hängt von seiner Einheitlichkeit u. Verbrennlichkeit ab. Feste Brennstoffe sind im natürlichen Zustand uneinheitlich u. deswegen trotz guter Verbrennlichkeit minderwertig. Durch Verkokung, bes. bei Schweltemp., wird die Wertigkeit wesentlich verbessert. Von den festen Brennstoffen ist der Schwelkoks der höchst zu bewertende Brennstoff. Die fl. Brennstoffe sind einheitlicher, bes. wenn sie durch Dest. in Fraktionen mit engen Siedegrenzen zerlegt wurden. Aber auch sie müssen vor der Verbrennung noch in den gasförmigen Zustand übergeführt werden. Die gasförmigen Brennstoffe sind einheitlich u. leicht verbrennlich, denn sie sind bereits verbrennungsfähig. Der beste Brennstoff sind Reichgase, wie sie bei der Kombination der Sauerstoffdruckvergasung mit der Ölsynthese in den Restgasen der Synth. erhalten werden können. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben 29. 1—2. Jan. 1949. Berlin.) 252.8128

Erich Schwarz v. Bergkamp, *Die Zusammensetzung von Generatorgasen aus Rohkohlen*. Das HOFFMANNsche Diagramm wird für die Vergasung von Koks u. die von Kohle aufgestellt u. durch Kennlinien für die Entstehungstemp., die Wasserdampfzumischung zur Vergasungsluft u. die unzersetzt bleibenden Wasserdampfmenge erweitert. An einigen Beispielen von Kohlegeneratorgasen wird gezeigt, wie Generatorgasanalysen kontrolliert werden können. (Radex-Rdsch. 1948. 41—74. Juni. Leoben, Montanist. Hochschule.) 252.8150

Ph. Schereschewsky, *Die ersten Anwendungen der Katalyse in der amerikanischen Gasindustrie*. In einer Anlage in Riverhead wird Raffineriepropan, enthaltend 61% Propan, 6% Äthan u. 32% Propylen, an  $Ni_2O_3$ -Kontakten mit Luft u. Wasserdampf in Brenngas von den Eigg. der üblichen Versorgungsbrenngase umgewandelt. In einer Anlage in Bruceton wird dagegen aus leichten KW-stoffen mit Hilfe von Wasserdampf ein Synthesegas für das Verf. von FISCHER-TROPSCH hergestellt. Beschreibung der techn. Vorgänge. (J. Usines Gaz 72. 100—101. 15./5. 1948.) 252.8156



W. S. Hubbard, *Steigerung der Gaserzeugung in bestehenden Anlagen, mit besonderer Berücksichtigung von kontinuierlich arbeitenden Vertikalretortenöfen*. In Horizontalretortenöfen wurde durch Veränderung der Beschickungseinrichtung, die nunmehr vollständige Füllung der Retorten ermöglicht, die erzeugte Gasmenge um 17% gesteigert. In Gaswerken mit Wassergasanlagen wurde in diesen ein sehr heizkräftiges carburiertes Wassergas hergestellt u. der Heizwert durch Zusatz von Schwachgas aus Zentralgeneratoren auf den normalen Wert eingestellt. In Gaswerken mit kontinuierlichen Vertikalretorten wurde auf stark ausgegärten Koks gearbeitet, der Dampfzusatz so weit erniedrigt, daß der Dampf gerade zur Kühlung des Kokes ausreichte, u. dem nunmehr heizkräftigeren Gas zur Einhaltung des normalen Heizwertes Generatorgas zugesetzt. Damit kann auch das wechselnde Ergebnis von verschied. Kohlenarten u. Kohlenarten ausgeglichen werden. Zusammenstellung vergleichender Betriebsergebnisse. (Gas J. 257. (101.) 92. 12./1. 1949. Liverpool.) 252.8156

C. E. Utermohle, *Haltverfahren zur Herstellung von heizwertreichem Ölgas*. Die Anlage besteht aus 2 Generatoren u. 2 Überhitzern. Das Verf. arbeitet regenerativ. Beschreibung einer in Baltimore errichteten Anlage. Es wurden Öle mit einem C-Geh. nach CONRADSON von 0,2—13% verarbeitet. Aus allen Ölen konnten Gase mit einem Heizwert von 8900 kcal/cbm hergestellt werden. Die D. betrug zwischen 0,833 u. 0,867. Eine durchschnittliche Gasanalyse ergab 4,9(%) CO<sub>2</sub>, 26,4 C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>, 0,2 O<sub>2</sub>, 3,0 CO, 18,0 H<sub>2</sub>, 33,1 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, 14,7 N<sub>2</sub>. Der therm. Wirkungsgrad lag zwischen 79,2 u. 81,8%. (Amer. Gas Assoc. Monthly 30. 27—28. 54—55. Nov. 1948. Baltimore.) 252.8160

J. P. Domnisse, *Die Bewertung von Reinigungsmassen*. Übersicht der während des Krieges u. kurz danach in der internationalen Fachliteratur erschienenen wichtigsten Veröffentlichungen über die H<sub>2</sub>S-Entfernung aus Brenngasen auf trockenem Wege. Untersuchungsmethoden für Gasreinigungsmassen. Bes. Berücksichtigung der Aktivitätsbestimmung, die stat. oder dynam. erfolgen kann, wobei Methoden der zweiten Art den Verhältnissen des prakt. Betriebes näher kommen. Eisenoxymodifikationen u. ihre Bedeutung für den Reinigungsprozeß. Einfluß der Porosität auf die Reinigungswirkung. Reinigungswrkg. von verschied. Gasreinigungsmassen, wie natürlichen Raseneisenerzen u. künstlichen MM. (Lux-M., Glührückstände, gefälltes Eisenhydroxyd, Reinigungstabletten aus Eisenhydroxyd). (Gas [s-Gravenhage] 68. 161—165. 1/7. 1948.) 252.8172

K. W. Schneider und H. Gottschall, *Zur Raffinationswirkung der Flußsäure auf Teer und Ölschieferdestillate*. In eingehenden Verss. konnten Vff. nachweisen, daß HF (98%ig.) sowohl polymerisierend als auch alkylierend wirkt. Sein Lösungsvermögen gegenüber O-, N- u. S-haltigen Verb. ist sehr gut, während für paraffin-, naphthen- u. aromat. KW-stoffe nur ein schlechtes Lösungsvermögen zu verzeichnen ist. Diese strukturwandelnden u. selektiven Eigg. des HF wurden zur Herst. hochwertiger Dieselmotorenstoffe u. Schmieröle ausgenutzt. Eingehende Beschreibung des verwendeten Rk.-Gefäßes u. der Versuchsbedingungen. Das angewendete Säure-Öl-Verhältnis war 1:2, Rk.-Zeit 75 Min., Absatzzeit 15 Min., Arbeitstemp. 20°. Die Verss. wurden mit einem Gasöl, zwei Leichtölen u. einem Ölschieferdestillat durchgeführt. Es konnte auch festgestellt werden, daß sich das gegenüber Reinstoffen bekannte Lösungsvermögen des HF bei Gemischen nicht ändert. (Erdöl u. Kohle 1. 74—77. 1948. Hannover, Reichsinst. für Erdölforschung.) 206.8176

Alfred Treibs, *Entstehung des Erdöls*. Vortrag. Durch geolog. Forschungen konnte sichergestellt werden, daß Ablagerungen von Faulschlamm unter anaeroben Bedingungen am Boden abgeschlossener Meeresteile als Muttersubstanzen des Erdöls zu gelten haben. Die Konstitutionsaufklärung der niedermolekularen Anteile des Erdöls erlaubt den genauen Vergleich der Strukturen mit denen der Hauptbausteine der Organismen, Kohlenhydrate, Eiweiße, Fette. Da die Mengen natürlicher Fette u. Öle nicht ausreichen, um die Ölbildung zu erklären, wird die Annahme biolog. Vorgänge gemacht, wobei Kohlenhydrate u. Eiweiße unter Wrkg. anaerober Bakterien eine Red. zu Verb. erfahren, die in KW-stoffe überzugehen vermögen. Das können nur n. Fettsäuren sein, die einzige Verbindungsklasse, die hochreduziert ist u. in beträchtlicher Menge im Organismus vorkommt. Es sind zahlreiche katalyt. Vorgänge bekannt, die aus Carbonsäuren u. KW-stoffen durch Spaltung, Kondensation, Isomerisierung usw. KW-stoffe erzeugen, wie sie im Erdöl vorkommen. Durch Wrkg. schwacher Beschleuniger bei mäßiger Temp. läßt sich die Umwandlung in die Vielzahl der Erdöl-KW-stoffe verstehen. Abweichende Sammelvorgänge u. biolog. Primärprozesse verschied. Ausmaßes der katalyt. Umwandlung ergeben die verschied. Öle, auch durch die mit der Ölansammlung verbundenen Wanderungen im Gestein ist infolge der Absorptionswrkg. ein Trenneffekt verbunden. (Erdöl u. Kohle 1. 137—43. 185—99. 1948. München, TH, Organ.-Chem. Inst.) 206.8188



O. Heermann, *Grundlagen und Ergebnisse der Erdölaufschlußfähigkeit in Nordwestdeutschland seit 1930. Eine kritische Untersuchung zur Bilanz der Erdölsuche.* Ausführliche Wiedergabe eines Vortrages. (Erdöl u. Kohle 1. 57—70. 1948. Celle.) 206.8188

Ss. R. Ssergijenko, *Fortschritte der vaterländischen Forschung auf dem Gebiet der Chemie und der chemischen Technologie des Erdöls.* Fortschrittsbericht über die sowjet. Erdölforschung. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 855—72. Juni. Inst. für Brennstoffforsch. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 295.8188

B. G. Loginow, *Thermische Säurebehandlungen der Erdölbohrungen in den Werken des Trustes Ischimbaineft im Jahre 1947.* Die „therm. Säurebehandlung“ zur Reinigung der Erdölbohrungen von festen Ablagerungen besteht aus einer Spülung mit heißer HCl u. anschließenden Nachwäsche mit einer größeren Menge kalter Säure. Die notwendige Temp. für die 1. Stufe wird durch Umsetzen der Säure im Bohrloch mit anderen Zusatzstoffen (Mg, Elektronmetall) in exothermer Rk. erzielt. Wenn auch in manchen Fällen keine befriedigende Reinigung u. Erhöhung der Ölförderung erreicht wird, so sind diese Fälle doch weit geringer als bei alleiniger Behandlung mit kalter Säure. In anderen Fällen betrug die Ausbeuteerhöhung bis zum 3fachen der mit einfacher Säuerung erzielbaren. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 6. 24—27. Juni 1948. 295.8190

Fr. Mehlhorn, *Technische Probleme beim Einpressen von Rauchgas in die Erdöl-lagerstätte.* Beim Einpressen von Rauchgasen treten durch Bldg. von nitrosen Gasen am Kompressor starke Korrosionen auf. Zu ihrer Verhütung muß das Gas einer scharfen Trocknung mit dem chem. reinen Kiesegel unterworfen werden. Des weiteren ist die Neutralisation der nitrosen Gase erforderlich. In Anwendung kamen mit gutem Erfolg Ammoniakgas, Ammoniumcarbonatlauge u. Pottaschelauge. Nach 4wöchigem ununterbrochenem Betrieb zeigten sich am Kompressor keinerlei Korrosionen mehr, während die Einspritzpumpe durch die Lauge angegriffen worden war. Schemat. Darst. der Rauchgasgewinnungsanlage u. der Vorr. für die Gastrocknung. (Erdöl u. Kohle 1. 70—73. 1948. Hamburg-Neuengamme.) 206.8190

R. Billion, *Über Versuche zur Crackung von Gasöl im Gaswerk Bacalan-Bordeaux.* Die Verss. wurden in einer Vertikalkammerofenanlage ausgeführt. Beschreibung der Ofenanlage. Kennzeichnung der maßgeblichen Faktoren. Prakt. Durchführung der Crackung u. Ergebnisse. Wärmebilanz für die Crackung bei leeren Kammern u. koksgefüllten Kammern. (J. Usines Gaz 72. 10—11. 15/1. 1948. Bordeaux.) 252.8196

N. W. Rasumow, *Chemische Herkunft von Inhibitoren in Erdöl.* Im Echatsinker Spaltbenzin sind Inhibitoren enthalten, die dessen hohe Stabilität bedingen. Sie bestehen aus einwertigen Phenolen. Festgestellt wurden o- u. p-Kresol, 1,3,5-, 1,2,4-, 1,4,2- u. 1,3,4-Xylenol. Die roten Erdöle, deren Destillate u. Masut enthalten keine Phenole. Diese werden vielmehr erst beim Spalten aus komplexen flüchtigen Phenol-äthern mit hohen Esterzahlen gebildet. Aus den Spaltbenzinen konnten etwa 0,36% reine Phenole gewonnen werden. Der hohe Phenolgeh. ermöglicht es, von einer Reinigung der Spaltbenzine mit Bleicherde in der Dampfphase abzusehen. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 5. 37—42. Mai 1948.) 295.8200

Ss. E. Krein, R. A. Lipstein und A. N. Alexandrow, *Der Einfluß von Hilfsstoffen auf die Dispersionseigenschaften von Schmierölen.* Die Abscheidung von festen Stoffen aus Schmierölen u. damit die Dispersionsfähigkeit hängt von der Viscosität ab u. folgt dem Stokesschen Gesetz. Es wird nun die Abscheidezeit in Abhängigkeit von der Temp. gemessen oder auch die Abscheidungs menge bei konstanter Viscosität in Abhängigkeit von der Zeit, das heißt also bei verschied. viscosen Schmierölen bei verschied. Temperaturen. Die Dispersionsfähigkeit der Öle hängt auch vom Reinigungsgrad ab u. wird mit stärkerer Raffination schlechter. Destillate haben geringere Dispersionsfähigkeit als Rückstandsschmieröle. Stark dispergierend wirken Naphthensäuren, bes. ihre Co-Salze, während Ba- u. Zn-Salze ohne Wrkg. sind. Von techn. Prodd. sind am wirksamsten Centobut 110 (Co-Salze) u. Rubrisol 738 (S- u. P-haltige Zn-Salze). (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 6. 43—50. Juni 1948.) 295.8220

Ernst Döring, *Die chemisch-physikalische Aufarbeitung und Wiederverwendung gebrauchter Emulsionsschmierstoffe.* Es wird ein Schaumverf. beschrieben, wonach stabile Schmieröle in Wasseremulsionen bei Siedetemp. unter Zusatz eines Netzmittels u. eines anorgan. Salzes (z. B. Alkalicarbonat) gespalten werden. Hierbei bleibt der größte Teil der Schmutzstoffe im W., während der wertvolle Emulgator im Öl verbleibt, so daß ein direkt emulgierbares Öl wiedergewonnen wird. (Erdöl u. Kohle 1. 285—87. 1948.) 147.8220



Walther Gothan und Hans Peter Mojen, *Bemerkungen zur Bitumenklassifikation*. Unter dem Begriff Bitumen werden natürliche, in Kohlen u. Sedimentärgesteinen enthaltene KW-stoff-Verbb. verstanden, die daraus durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln oder deren Umwandlungsprodd. durch Dest. gewonnen werden können. Es werden *Bitumikarbe* u. *Bituminole* unterschieden. Erstere machen einen Kohlungsprozeß, letztere einen Bituminierungsprozeß durch. Trotz verschied. Umwandlungsprozesseliefen beide Arten von Bitumen bei der therm. Behandlung zum Teil ähnliche Produkte. Für die Extraktion wird eine 6std. Behandlung mit Tetralin bei 206° als einheitliche Meth. vorgeschlagen. Die Klassifikation der Vff. gibt eine Ergänzung zu der bekannten Einteilung nach MALLISON. (Abh. geol. Landesanst. Berlin [N. F.] 215. 17—26. 1948.) 252.8224

H. Walther, *Bindemittel 48*. Durch Zusatz geringer Mengen gewisser, nicht näher bezeichneter Chemikalien u. Einleitung eines Verharzungsprozesses entsteht aus Braunkohlenteerkreosotöl ein weiches, zähes, wasserbeständiges Harz. Dieses ergibt durch Verschmelzen mit Braunkohlenteerspaltpech das neue Straßenbaubindemittel. Nach allg. Kennzeichnung des Aufbaues werden die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich mkr. Befund, Verformungseig. u. Gebrauchsprüfungen mitgeteilt. (Straßen- u. Tiefbau 2. 190—92. Juli 1948. Schkeuditz.) 252.8236

Fritz Schuster, *Auswertung von Kohlenuntersuchungen für die Gaswerksbetriebe*. Von den verschied. Untersuchungsmethoden erscheint die Immediatanalyse als bes. aufschlußreich. Sie ist einfach u. nach den Normvorschriften genau auszuführen. Die wichtigsten Betriebswerte, wie Gasausbeute, Gasheizwert, Gasdichte, Gaszus., Teerausbeute, lassen sich als Funktion des Geh. der Reinkohle an flüchtigen Bestandteilen darstellen. Als zweite betriebswichtige Best. wird die Ermittlung des Treibdrucks angesehen. Eine der Immediatanalyse entsprechende einfache Meth. fehlt jedoch bisher. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 28. 2—3. Dez. 1948. Hannover.) 252.8246

Louis Cohen und R. Jessel, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung von Zugunterbrechern*. Das neue Verf. mißt für verschied. Zugbedingungen im Zweitabgas die gesamte Luftmenge, die Wasserheizern zugeführt wird. Der untere Teil des Wasserheizers befindet sich in einem luftdichten Kasten, so daß alle Luft diesem entnommen werden muß. Die Luftzufuhr zum Kasten erfolgt mit Hilfe eines Ventilators, dessen Leistung so eingestellt wird, daß im Kasten atmosphär. Druck herrscht. Die Luftmenge wird mit einem Strömungsmesser bestimmt. Ergebnisse von Unterss. mit der neuen Einrichtung betreffend den CO<sub>2</sub>-Geh. des Erstabgases sowie den Temp.- u. Druckeinfl. des Zweitabgases von Wasserheizern. Die bisherigen Untersuchungsmethoden werden krit. besprochen. (Gas J. 256. (100.) 160. 163—64. 169—70. 20/10. 1948.) 252.8250

Christoph Schmid und K. W. Schneider, *Durchflußmessungen kleiner Ölmengen mittels Blenden*. Die doppelt abgeschrägten Blenden nach WITTE sind für die Durchflußmessung kleiner Ölmengen sehr gut brauchbar. Die auf einer gewöhnlichen Drehbank hergestellten Blenden ergaben Durchflußzahlen, die oberhalb einer sehr kleinen REYNOLDS-Zahl konstant sind. In diesem Bereich sind die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert kleiner als 1%. (Erdöl u. Kohle 1. 199—200. 1948. Hannover, Reichsinst. für Erdölforschung.) 206.8252

Maurice Poittevin, *C. d. C.-Mikroapparat zur Teerbestimmung in Gasen*. Ein Gasstrahl wird unter genau definierten Bedingungen entweder in eine Metallkapsel oder gegen ein Papierblatt gerichtet. Im ersten Fall kann der abgeschiedene Teer gewogen, im zweiten Fall photometr. bestimmt werden. — Beschreibung des Apparats. Meßergebnisse an Teerabscheidern zur Best. der Reinigungswirkung. (J. Usines Gaz 72. 66—68. 15/4. 1948.) 252.8256

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Richard A. Salathiel, Houston, Tex., V. St. A., *Brechen von Wasser-in-Öl-Emulsionen* durch Zusatz von Aminsalzen von Petroleum-Mahogany-sulfonsäuren. Zur Salzbdg. geeignete Amine sind z. B. Cyclohexylamin u. ähnliche Amine mit einem Mol.-Gew. von 55—200. (A. P. 2 443 273 vom 18/12. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 808.8191

Standard Oil Development Co., Elizabeth, N. J., übert. von: Elza Q. Camp, Goose Creek, Tex., V. St. A., *Ausführung von thermischen, nicht katalytischen Umwandlungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen* in eisernen Reaktionsgefäßen. Zur Vermeidung einer Korrosion u. zur Verringerung der Abscheidung von Kohle wird dem zu behandelnden KW-stoff-Gemisch eine geringe Menge bis zum Maximum von 5% einer niedermol. aliphat. Carbonsäure, z. B. Ameisen-, Essig- oder Propionsäure, zugesetzt. — Eine Petroleumfraktion vom Kp. 200—400° F (93—204° C) wird nach Zusatz von 3%



Essigsäure bei 1450° F (788° C) in der Dampfphase durch ein Reaktionsgefäß aus Cr-Ni-Stahl etwa 20 Stdn. lang hindurchgeleitet u. dabei therm. gerackt. Es hat keine wesentliche Korrosion an den Behälterwänden stattgefunden. (A. P. 2 449 585 vom 19/8. 1946, ausg. 21/9. 1948.) 808.8197

Texas Co., New York, übert. von: Harold V. Atwell, Beacon, N. Y., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, wobei zwei Umwandlungen gleichzeitig ablaufen, indem ein bei der ersten Umwandlung entstandenes Reaktionsprod. unmittelbar zu einer zweiten weiteren Umwandlung gebracht wird. — Z. B. wird *Gasöl* katalyt. gerackt, dabei fallen Naphthene an, welche mit einem weiteren Katalysator dehydriert u. dabei in aromat. KW-stoffe übergeführt werden. Der dabei frei werdende H<sub>2</sub> dient wiederum dazu, die beim Cracken gebildeten Olefine wenigstens teilweise in gesätt. KW-stoffe überzuführen. — Ein anderes Umwandlungsbeispiel ist die katalyt. Hydrierung von Kohlenoxyd zur Bldg. von fl. KW-stoffen u. die Isomerisierung der ungesätt. aliph. KW-stoffe, bes. der teilweise ungesätt. KW-stoffe, welche bei der Synthesereaktion entstehen. — Genannt sind ferner die *Polymerisation* von *Propylen* zu *Nonylen* mit einem SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 800° F (426° C) u. die gleichzeitige Ringschließung u. Dehydrierung der Nonylene in Ggw. eines MoO<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im wesentlichen zu Mesitylen. — Die Verwendung von zwei getrennten Katalysatoren in einer gemeinsamen Reaktionszone kann auch dahin abgewandelt werden, daß in der Reaktionszone eine Katalysatorm. vorhanden ist u. der zweite Katalysator in einem strömenden Medium suspendiert in den Reaktionsraum gelangt. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 443 673 vom 3/5. 1944, ausg. 22/6. 1948.) 808.8197

Virgil V. Jacomini, Houston, Tex., V. St. A., *Umlagerungen und Spaltungen von Kohlenwasserstoffen mit festen Katalysatoren*. Die Rkk. werden in einer App. (9 Abb.) ausgeführt, in der unmittelbar an die Reaktionszone eine Zone angeschlossen ist, in der die Katalysatoren durch Verbrennung der absorbierten C-haltigen Verunreinigungen regeneriert werden. Für die Menge der letzteren wird durch längere Messungen ein Mittelwert festgestellt u. nur soviel Verbrennungsluft zugeführt, bzw. die Luft mit soviel inerten Gasen verd., daß der darin enthaltene O<sub>2</sub> gerade zur Verbrennung der Verunreinigungen ausreicht. (A. P. 2 440 475 vom 8/1. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 805.8197

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: Charles W. Montgomery, Oakmont, Joseph Burns McKinley, Pittsburgh, und Victor J. Anhorn, Oakmont, Pa., V. St. A., *Katalytische destruktive Hydrierung von schweren Petroleumrückständen* unter Verwendung von hydratisierten synthet. Mg-Silicat-Ca-Silicat-Massen, welche mit Mo-Trioxyd imprägniert sind. Die Hydrierung findet bei 800—950° F (427—510° C) unter erhöhtem Druck statt. — Zur Herst. des Katalysators wird eine heiße Lsg. eines Mg-Salzes einer starken Säure auf Ca-Silicat zur Einw. gebracht, wobei eine teilweise Umwandlung des Ca-Silicats in Mg-Silicat stattfindet. 583 (Teile) des gepulverten Silicats, welches bei 300° getrocknet worden ist, werden mit einer Lsg. von 368 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O in 1789 dest. W. u. 211 konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. verrührt. Danach wird filtriert. Der Katalysatorkuchen wird bei 105° 20 Stdn. getrocknet u. danach bei 550° calciniert. Das an der Luft abgekühlte Prod. wird bei 125° 1 Stde. lang nachgetrocknet. Der erhaltene Katalysator enthält 15,3 Gew.-% Mo in Form von MoO<sub>3</sub>. (A. P. 2 440 869 vom 5/4. 1946, ausg. 4/5. 1948.) 808.8197

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Louis Joe Weber, Borger, Tex., V. St. A., *Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken u. Dehydrieren von KW-stoff-Gasen in Ggw. einer im Fließzustande befindlichen festen katalyt. M. in Form von Kügelchen, wobei der Katalysator durch eine Reihe übereinander angeordneter vertikaler Zonen von oben nach unten in ununterbrochenem Strome hindurchgeführt wird. Diese Zonen haben folgende Reihenfolge von oben nach unten: Katalysatorvorerhitzungszone, Katalysatorhoherhitzungszone, enge Verbindungszone, Umwandlungszone u. KW-stoff-Vorerhitzungszone. Alle diese Zonen sind mit dem im Fließzustande befindlichen Katalysator gefüllt. Der die unterste Zone verlassende Katalysator wird mittels eines Elevators in ununterbrochenem Strome im oberen Teil der obersten Zone zugeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 443 337 vom 24/8. 1944, ausg. 15/6. 1948.) 808.8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: John W. Payne, Woodbury, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung gelartiger Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffumwandlung*, bes. zum Cracken von KW-stoffen, in Form von Kügelchen. Man geht aus z. B. von einem SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrosol u. läßt dieses eintropfen in eine mit W. nicht mischbare Fl., z. B. in ein Mineralöl. Dabei wird das Sol in das Gel übergeführt, was etwa 3—6 Sek. dauert. Die Gelkügelchen sinken durch das Öl u. setzen sich am Boden des Gefäßes ab, wo sie mit einer Wasserschicht in



Berührung kommen. Die Kügelchen werden mit dem Wasserstrom gleichzeitig abgezogen u. lassen sich danach leicht von dem W. trennen. — Zeichnung. (A. P. 2446783 vom 18/8. 1944, ausg. 10/8. 1948.) 808.8197

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Johan C. D. Oosterhout, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Entfernung von Mercaptanen aus Petroleumdestillaten durch Extraktion* mit einer wss. Lsg. von KOH oder einem anderen Alkali, welche ein Salz einer *alkylsubstituierten* einringigen *aromat. Monocarbonsäure* der Benzolreihe, z. B. das *K-Salz* der *Cuminsäure* oder der *Oxyisopropylbenzoesäure*, der *Isobutyl-* oder *Diisobutylbenzoesäure*, enthält. (A. P. 2 439 670 vom 23/8. 1945, ausg. 13/4. 1948.) 808.8199

Standard Oil Development Co., Elizabeth, übert. von: Max A. Mosesman, Baytown, Tex., V. St. A., *Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen* aus CO u. H<sub>2</sub> in Ggw. eines Katalysators, welcher aus einem red. Gemisch von größtenteils *Eisenoxyd* u. einer geringeren Menge *Alkalipyroantimoniat* bei 450—675° F (232—357° C) unter einem Druck von 100—500 lbs./sq. in. erhalten worden ist. — Zur Herst. des Katalysators verwendet man z. B. ein Gemisch von Ferroferrioxyd u. K<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, welches mit A. zu einer Paste angerührt wird. Die Paste wird bei 107° getrocknet u. bildet ein festes kuchenähnliches Prod., welches auf 30 Maschinen Feinheit gemahlen u. danach in Kügelchen geformt wird. Diese werden in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei 1000° F (538° C) etwa 4½ Stdn. erhitzt. — Der erhaltene Katalysator wird mit einem H<sub>2</sub>-haltigen Gas bei 700° F (371° C) etwa 24 Stdn. behandelt; danach läßt man ihn auf ein Gasgemisch aus 1 Teil H<sub>2</sub> u. 1 Teil CO bei 550—575° F (288—302° C) bei 150 lbs./sq. in. einwirken. Dabei entsteht ein Gemisch von C<sub>2</sub>- u. höheren KW-stoffen neben geringeren Mengen Amylalkohol, Carbonylverb. u. organ. Säuren. — Zeichnung (A. P. 2 438 449 vom 20/12. 1946, ausg. 23/3. 1948.) 808.8201

Standard Oil Co., übert. von: Edmond L. d'Ouille und Bernard L. Evering, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen mit Seitenketten aus im wesentlichen geradkettigen Kohlenwasserstoffen*, bes. *Alkylierung von Isobutan mit Olefinen*, wie Propylen, Butylenen, oder mit diese Olefine enthaltenden Gasen in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bldg. von höhermol. Isoparaffinen mit hohem Antiklopfwert. Das Isobutan kann aber auch z. B. mit Cr-Oxyd-Gel oder Mg-Chromit zu *Isobutylene* dehydriert u. dieses in bekannter Weise zu Harzen, Schmierölen oder zu Diisobutylene (I) polymerisiert werden. Die Verb. I ist leicht durch Hydrierung in *2,2,4-Trimethylpentan*, das sogenannte *Isooctan*, überführbar. — Als Ausgangsstoff ist bes. paraffin. Naphtha vorgesehen, welche einen niedrigen Antiklopfwert besitzt u. durch Behandlung mit einem Aluminiumhalogenidkatalysator unter Zusatz von Halogenwasserstoff als Aktivator bei 100—550° F (38—288° C) u. unter einem H<sub>2</sub>-Druck von mindestens 250 lbs./sq. in. ein Isomerisierungsprod. mit hoher Octanzahl liefert. Gegebenenfalls wird dabei in einem Zweistufenverf. gearbeitet, wobei das Umsetzungsgemisch der ersten Stufe, welche bei 300—550° F (149—288° C) u. 250 lbs./sq. in. arbeitet, in zwei Fraktionen getrennt wird, u. zwar in eine Katalysator- u. eine KW-stoff-Fraktion. Letztere wird in einer zweiten Reaktionskammer mit weiterem Katalysator u. Aktivator versetzt u. in Ggw. von freiem H<sub>2</sub> bei der tieferen Temp. von 100—300° F (38—149° C) behandelt. Die gebildeten verzweigten KW-stoffe werden durch Fraktionieren abgetrennt. — 3 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 443 606 vom 9/12. 1939, ausg. 22/6. 1948.) 808.8201

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Emory M. Skinner, Augusta, Kans., V. St. A., *Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen* zwecks Gewinnung von alkylierten KW-stoffen mit hohem Antiklopfwert in Ggw. eines komplexen HF-Katalysators, welcher wenigstens 50% bis zu 85% titrierbare Säure, nicht über 2% Teer u. nicht über 2% W. enthält. Der Rest besteht hauptsächlich aus KW-stoffen (Kp. 150 bis 700° F [66—371° C]) mit hohem Schwefelgehalt. — Zeichnung. (A. P. 2 448 400 vom 4/1. 1945, ausg. 31/8. 1948.) 808.8201

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Robert I. Stürton, Redondo Beach, Calif., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* bei Temp. von 400—1300° F (204—704° C) unter einem Druck von 14—1000 lbs./sq. in. unter Verwendung eines katalyt. Materials, welches auf einem stabilisierten Träger aus Tonerde niedergeschlagen ist. Die Tonerde ist durch Zusatz von 1—15% Al-Phosphat stabilisiert worden. Als katalyt. Material kommt z. B. Co-, Cr- oder Mo-Oxyd in Betracht. Gegebenenfalls wird in Ggw. von Wasserstoff gearbeitet. — Zur *katalyt. Aromatisierung* von KW-stoffen werden diese bei 800—1200° F (427—649° C) u. bei einem Druck von Atmosphärendruck bis zu etwa 1000 lbs./sq. in. in Ggw. von H<sub>2</sub> mit einem Katalysator behandelt, welcher aus Mo-Oxyd auf einer mit 1—15% AlPO<sub>4</sub> stabilisierten gefällten Tonerde besteht. — Ein in gleicher Weise mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



an Stelle von Mo-Oxyd hergestellter Katalysator wird zur *katalyt. Dehydrierung* von KW-stoffen bei 800—1300° F (427—704° C) u. bei einem Druck von 14—1000 lbs./sq. in. verwandt. — Ein entsprechender Co-Molybdat-Katalysator dient zur *katalyt. Entschwefelung* von KW-stoffen bei 500—1000° F (260—538° C) u. bei einem Druck bis zu 1000 lbs./sq. in. in Ggw. von Wasserstoff. (A. P. 2 441 297 vom 3/5. 1944, ausg. 11/5. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Albert B. Welty jr., Mountainside, und Clinton H. Holder, Cranford, N. J., V. St. A., *Hydroformieren von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung eines Reformierungskatalysators, bestehend aus einem Metalloxyd der 6. Gruppe des Period. Systems mit akt. Tonerde als Trägersubstanz, in Ggw. von H<sub>2</sub>. Bei dieser Behandlungsweise findet eine Dehydrierung der KW-stoffe statt, welche gleichzeitig begleitet ist von einer Isomerisation u. Polymerisation. Als Katalysator wird z. B. MoO<sub>3</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Träger benutzt, welchem ein Erdalkalioxyd, z. B. CaO, zugesetzt worden ist. Ein anderer Katalysator besteht z. B. aus Zn-Aluminat oder aus Zn-Spinell, welche bes. geeignet sind, um gleichzeitig die Naphthen-KW-stoffe, aber auch aliph. KW-stoffe in arom. KW-stoffe überzuführen. — 974 (g) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O werden in einer Lsg. von 179 ccm konz. HNO<sub>3</sub> in 2 Liter dest. W. gelöst u. auf 3290 ccm aufgefüllt. Daneben wird eine zweite Lsg. aus 80 g NaOH in 4 Liter W. unter Zusatz von 800 g Na-Aluminat mit 2500 ccm Diatomeenfiltererde verührt u. danach filtriert. Diese Lsg. enthält 101 (g) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 87 Na<sub>2</sub>O im Liter. Die beiden Lsgg. werden innerhalb von 30 Min. gleichzeitig zu gleichen Teilen in 10 Liter dest. W. eingerührt. Nach dem Einrühren wird 15 Min. lang nachgerührt u. dann filtriert. Der erhaltene Nd. wird getrocknet u. 3 Stdn. bei 1000° F (538° C) calciniert. Das erhaltene Zn-Aluminat wird in eine Lsg. von 375 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in einem Liter W. eingetragten u. 1 Stde. gerührt. Das feste Prod. wird abfiltriert, bei 250° F (121° C) getrocknet u. bei 750° F (399° C) das darin enthaltene Nitrat zersetzt. Danach wird 6 Stdn. bei 1250° F (677° C) erhitzt. Das gebrannte Gemisch von Zn-Aluminat u. CaO wird mit einer Lsg. von 81,8 g NH<sub>4</sub>-Molybdat in 440 ccm W. u. 44 ccm konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. in einer Kugelmühle gemahlen u. durch Zusatz von W. in einen dicken Brei übergeführt. Danach wird das Gemisch getrocknet u. 3 Stdn. bei 1200° F (649° C) calciniert. Der Katalysator besteht aus einem mit Ca-Molybdat imprägnierten Zn-Aluminat-Spinell. — Ein ähnlicher Katalysator besteht aus einem Spinell, welcher mit Ca-Chromat überzogen oder imprägniert ist. Beide Katalysatoren dienen zum Hydroformieren von Naphtha. Die Mo- oder Cr-Oxyde enthaltenden Gemische erleiden während der Oxydation u. Red. keine Veränderung der Wertigkeit. Ebenso ist auch W-Oxyd in äquimol. Mengen mit CaO brauchbar. — Beim Hydroformieren einer Naphthafraktion, welche mindestens 30% Naphthene, bes. 60—70% davon enthält (Kp. 200—240° F [93—116° C]), entsteht Toluol. — Zeichnung. (A. P. 2 447 043 vom 24/8. 1944, ausg. 17/8. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Kenneth K. Kearby, Cranford, N. J., V. St. A., *Katalysator zum Reformieren und Aromatisieren von Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus wenigstens 70% Zn-Aluminat-Spinell, welcher 5—30% MoO<sub>3</sub> u./oder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Der Katalysator wird hergestellt aus einer sauren Zn-Salz-Lsg., z. B. Zn-Nitrat oder Zn-Sulfat, durch Umsetzung mit einer bas. Lsg. eines Alkali-aluminats, z. B. Na-Aluminat. Dabei entsteht Zn-Aluminat. Dieses wird abgetrennt, mit W. gewaschen, dann mit MoO<sub>3</sub> oder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischt, getrocknet u. bei 1000—1200° F (538—649° C) calciniert. Der Zusatz der Oxyde kann auch nach dem Trocknen u. Calcinierten stattfinden. — Man verwendet z. B. einen Katalysator, welcher 90(%) ZnAlO<sub>4</sub>, 10 MoO<sub>3</sub> (I) — oder 90 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) — oder 85 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>, 5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III) enthält. Mit diesem Katalysator wird eine naphthen. Naphtha bei 1000° F (538° C) unter gewöhnlichem Druck aromatisiert. Dabei liefert I 55(%) arom. KW-stoffe, II 48,5 u. III 58,3. — Mit dem Katalysator I wird East Texas Naphtha (Kp. 250 bis 400° F [121—204° C]) unter einem Druck von 40 lbs./sq. in. unter Zuführung von 1900 cu.ft. Wasserstoff auf ein Barrel Naphtha reformiert. Man gewinnt daraus etwa 25% einer KW-stoff-Gemisches vom Kp. 300—400° F (149—204° C) bzw. 41% eines KW-stoff-Gemisches vom Kp. 280—420° F (138—216° C). Octanzahl 95. (A. PP. 2 447 016 vom 2/3. 1948 u. 2 447 017 vom 24/10. 1947, beide ausg. 17/8. 1948.) 808.8201

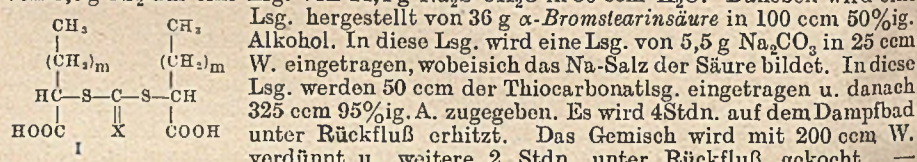
Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von Llewellyn Heard, Hammond, Ind.. V. St. A., *Herstellung von Tonerdegel* für die Gewinnung von Katalysatoren zur KW-stoff-Umwandlung aus einem Tonerdesol, welches durch Umsetzung von amalgamiertem Al-Metall mit einer verd. schwachen Säure gewonnen wurde. Das amalgamierte Al-Metall wird durch Einw. einer verdünnten Hg-Salz-Lsg. auf zerkleinertes Al-Metall in Form von Drehspänen, Draht oder dgl. hergestellt, indem das Metall kurze Zeit



mit der Lsg. in Berührung bleibt, worauf die Lsg. abgezogen wird. Das amalgamierte Metall wird in einer 1—4%ig. Ameisen- oder Essigsäure oder in einem Gemisch von beiden gelöst. Nach 10—30 Min. ist die Lsg. bei 160° F (71° C) beendet. Das gebildete Sol enthält etwa 5—10%  $Al_2O_3$ . Zur Gelbildung wird in das Sol ein Elektrolyt, z. B.  $(NH_4)_2CO_3$ , oder eine schwache Säure, z. B. Essig- oder Ameisensäure, eingetragen. Gegebenenfalls wird dem Sol für die Bldg. des Kalatysators u. zur Erhöhung seiner Wirksamkeit noch ein Beschleuniger in Form einer Lsg. z. B. von Borsäure oder von Salzen der Metalle der 6. Gruppe des Period. Systems, wie Cu-, Co-, V-, Cr-, Mo- oder Ni-Salzen zugesetzt. Genannt sind  $NH_4$ -Chromat u.  $NH_4$ -Molybdat. Der erhaltene Katalysator wird z. B. zum Hydrieren oder Hydroformieren von KW-stoffen verwendet. (A. P. 2 449 847 vom 21/2. 1945, ausg. 21/9. 1948.) 808.8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Jones J. Wasson, Union, und Carroll J. Wilson, Westfield, N. J., V. St. A., Stabilisieren von Petroleumschmierölen gegen Oxydationseinw. durch Zusatz von 0,1% tert. Butyläther des 4-Isopropyl- $\alpha$ -naphthols. — Andere geeignete Äther sind z. B. die tert. Butyläther von  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, 4-Amino- $\alpha$ -naphthol, 4-Chlor- $\alpha$ -naphthol sowie die tert. Amyläther von  $\alpha$ -u.  $\beta$ -Naphthol, 7-Methyl- $\beta$ -naphthol, 4-Äthyl- $\alpha$ -naphthol. (A. P. 2 438 468 vom 31/12. 1942, ausg. 23/3. 1948.) 808.8221

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Stephen J. Wayo, Whiting, Ind., V. St. A., Herstellung eines rosthindernden Turbinenöles aus einem Petroleumschmieröl durch Zusatz einer geringen Menge einer  $\alpha, \alpha'$ -Thiocarbono-dialiphat.-carbonsäure von der allg. Formel I, in der X S oder O, m 13 oder 15 ist. Diese Verb. werden hergestellt aus einer wss. Lsg. von Di-Na-trithiocarbonat, welche erhalten wird durch Einw. von 5,3 g  $CS_2$  auf eine Lsg. von 14,4 g  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in 50 ccm  $H_2O$ . Daneben wird eine Lsg. hergestellt von 36 g  $\alpha$ -Bromstearinsäure in 100 ccm 50%ig. Alkohol. In diese Lsg. wird eine Lsg. von 5,5 g  $Na_2CO_3$  in 25 ccm W. eingetragen, wobeisich das Na-Salz der Säure bildet. In diese Lsg. werden 50 ccm der Thiocarbonatlsg. eingetragen u. danach 325 ccm 95%ig. A. zugegeben. Es wird 4 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird mit 200 ccm W. verdünnt u. weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. —



Turbinenöl wird mit 0,075 Gew.-% der  $\alpha, \alpha'$ -Trithiocarbono-dialiphat.-carbonsäure gemischt. Weiter ist genannt die  $\alpha, \alpha'$ -Dithiocarbono-dialiphat.-carbonsäure. (A. P. 2 440 991 vom 8/6. 1945, ausg. 4/5. 1948.) 808.8221

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von: John M. Musselman, South Euclid, und Herman P. Lankelma, Shaker Heights, O., V. St. A., Zusatzstoff für Schmiermittel zur Verbesserung der Hochdruckschmiermitteleigg., bes. für Brennkraftmaschinen, bestehend aus dem Reaktionsprod. einer chlorierten Fettsäure oder eines Esters davon mit  $P_2S_5$ . — Für die Rk. geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. Mono- u. Dichlorbenzoesäure, Chlornaphthalincarbonsäure, Dichlordioxydstearinsäure, Mono- u. Dichlorpalmitinsäure, Mono- u. Dichlorstearinsäure. Von den Estern sind z. B. genannt Dichlorstearinsäuremethylester, Chlorpropionsäurebutylester, Chlorphthalsäuremethylester, sowie chlorierte pflanzliche Glyceridfette u. -öle. Auch halogenierte sauerstoffhaltige Wachsester, z. B. chloriertes Spermöl, u. die Hydrierungsprod. davon sind geeignete Ausgangsstoffe. — 300 (Teile) Dichlorstearinsäure werden mit 110  $P_2S_5$  bei 300° etwa 1 Stde. lang erhitzt. Beim Stehen scheiden sich danach die Nebenprod. ab, u. das abgegossene Reaktionsprod. wird in einer Menge von 0,1—15%, bes. 2—6%, zu einem Schmieröl zugesetzt. — In einem weiteren Beispiel wird der Dichlorstearinsäuremethylester mit 33%  $P_2S_5$  1—2 Stdn. lang auf 300° F (149° C) erhitzt. — Ebenso wird ein raffiniertes chloriertes hydriertes Spermöl, welches 30% Chlor enthält u. aus einem hydrierten Spermöl mit der JZ. 6, F. 48—50°, 0,4% freiem Fettsäuregeh., VZ. 125 u. 45% Unverseifbarem erhalten wurde, mit 20%  $P_2S_5$  1 Stde. auf 300° F erhitzt. Von dem Reaktionsprod. werden nach Abtrennung des abgesetzten Schlammes 9% einem Schmierölgemisch zugesetzt, welches zu 60% aus Pennsylvania Bright Stock u. 40% Nr. 300 Red Oil besteht. (A. P. 2 444 948 vom 17/5. 1945, ausg. 13/7. 1948.) 808.8223

Verantwortlich für den Inhalt: Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanien-Allee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 61 91; für den Verlag: H. Kacsser, Berlin. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 35021. Bestell-u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/21-22 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntäglich in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis vier Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin, Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57 274/4022. — Nr. 462. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.